2476/II. cz. abonent

Nr. 13/14. S. 505–592.

1918. Bd. 1. 3. April.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. E. Förster.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter: Dr. E. Alefeld in Leipzig. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. I. Bloch in Tirschenreuth i. Bayern. — Dr. P. Borinski in Berlin. — Dr. G. Bugge in Konstanz (Bodensee). — Dr. H. Busch in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. Byk in Charlottenburg. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. W. M. Fischer in Riga. — Dr. A. Franz in Berlin. — Dr. E. Fröhlich in Riga. — Dr. C. Grimme in Hamburg. — Dr. E. Groschuff in Berlin. — Dr. M. Guggenheim in Grenzach (i. Baden). — Dr. J. Helle in New York. — Dr. K. Henle in Rudolstadt. — Dr. F. Höhn in Berlin. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. H. Jost in Berlin. — Dr. Elise Jung in Lichterfelde b. Berlin. — Dr. M. Kempe in Berlin-Wilmersdorf. — Reg.-Rat Dr. Mai in Berlin. — Prof. Dr. J. Meyer in Berlin — Dr. M. Pflücke in Nowawes bei Potsdam. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Dr. O. Riesser in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. P. Rona in Berlin. — Dr. Röth in Coethen. — Dr. J. Rühle in Bentheim (Hannover). — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. H. Schönfeld in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. L. Spiegel in Charlottenburg. — Dr. H. Steinhorst in Aussig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Schierstein a. Rh. — Prof. Dr. J. von Zawidzki in Dublany.

Kommissionsverlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

89. Jahrgang (5. Folge. 22. Jahrgang) 1918. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 40 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Smith (A.), Ausbildung des Chemikers 505.
Renard (T.), Änderungen der internationalen Atomgewichtstabelle 505.
Kindscher (E.), Bericht über die Atomgewichtsforschung 505.
Berkeley (of), Theorie des osmot. Gleichgewichts 505.
Shorter (S. A.), Osmot. Theorie der idealen verd. Lsgg. 506.
Tinker (F.), Osmot. Theorie der idealen verd. Lsgg. 506.
Lichtenecker (K.), Zur Kenntnis der Elektrizitätsleistung in Metallen und Legierungen 506.
Benedicks (C.), Elektrizitätsleitung in metall. Aggregaten 506.
Debye (P.), Der erste Elektronenring der Atome 506.
Allen (H. S.), Atomfrequenz und Atomzahl. Frequenzformeln mit empirischen Konstanten 506. — Elektronenfrequenz und Atomzahl 506.
Rayleigh, Farben, die diffus durch einige Kollodiumblättchen reflektiert werden, wenn sie auf metall. Oberflächen ausgebreitet werden 507.
Snyder (E. E.), Robinson (C. S.) u. Lewis (W. K.), Übergang der Hitze von festen Körpern auf Luft 507.

Anorganische Chemie.

Forcrand (R. de), Einige Eigenschaften der Hydrüre von Metalloiden 507.

Rothmund (V.) u. Burgstaller (A.), Rk. zwischen Ozon u. H_2O_2 507.
Guye (P. A.), Änderungen der D. der Luft und das Gesetz von Loomis Moorley 508. — Notwendigkeit einer Korrektion des At.-Gew. des Ag 511.
Wenzel (F.), Valenzen des Stickstoffs 508.
Debye (P.) u. Scherrer (P.), Konstitution von Graphit und amorpher Kohle 509.
Kroll (W.), Darst. des amorphen Bors 509.
Tammann (G.), Duktilität der Metalle und ihre Stellung im periodischen System 509. — Resistenzgrenzen der Mischkrystalle des Vanadins und Siliciums mit Eisen 510.
Ephraim (F.) und Rosenberg (E.), Natur der Nebenvalenzen. Vorausberechnung der Zersetzungstempp. von Ammoniakaten 510.
Meyer (S.) u. Schweidler (E. v.), Nomenklatur der Radioelemente 511.
Carnot (A.), Ammoniumkobaltimolybdate, -wolframate und -vanadate. Best. u. Abscheidung des Kobalts 511.
Burgess (G. K.) und Waltenberg (R. G.), Über die Verflüchtigung von Platin 511.

Organische Chemie.

Wolffenstein (R.), Tonerdesalzlösungen und die Beeinflussung derselben durch Alkalisulfat 512.
Drushel (W. A.) u. Simpson (G. S.), Relative Beständigkeit von halogensubstituierten aliphat. Säuren in wss. Lsg. 513.
Delépine (M.), Darst. des Kaliumiridotrioxalats und die opt. Spaltung der Iridotrioxalate 513.
Krause (H.), Einw. von Formaldehyd auf Glykokoll und Glykokollmetallsalze 514.
Bailey (J. R.) u. Lochte (H. L.), Umwandlung von Methylenaminoacetonitril in Iminoacetonitril 515.
Fellenberg (T. v.), Konsitution der Pektinkörper 515.
Skrabal (A.), Zur Kinetik der alkal. Verseifung der Kohlensäureester 515.
Stuckgold (M.), Löslichkeit u. Dissoziation einiger Elektrolyte in Äthylurethan 515.
Hahn (D. A.), Burt (C. P.) u. Johnson (T. B.), Reduktion von 4-Anisalhydantoin-1-essigsäure und ihrem Äthylester 516.
Reitstötter (J.), Zur Hemmung der Bldg. von Berlinerblau und anderer Rkk. in $Al(OH)_3$-Solen 517.
Walters (E. H.) u. Wise (L. E.), Identität von Cyansäure mit dem sogenannten „Tetracarbonimid" 517.
Meyer (Hans) u. Hofmann (A.), Über Pyrokondensationen in der aromat. Reihe 517.
Braun (J. v.), Heider (K.) u. Müller (E.), Bromalkylierte aromat. Amine 519.
Schwartz (G. L.) u. Dehn (W. M.), Einw. von Benzolsulfonylchlorid auf organ. Basen in wasserfreiem Äther 520.
Reich (S.), Salzmann (R.) und Kawa (D.), Zur Frage der sterischen Hinderung 521.
Fischer (Emil), Bergmann (M.) u. Lipschitz (W.), Neue Synthese der Digallussäure und Wanderung von Acyl bei der teilweisen Verseifung acylierter Phenolcarbonsäuren 522.
Mrazek (D.), Verh. der Alkalisalze der Polyoxybenzoesäuren bei höherer Temp. 526.
Müller (E.), Eine neue Synthese der Tropasäure 526.
Bougault (J.), Semicarbazone von α-Ketosäuren, Acidylsemicarbazide und Acidylsemicarbazidsäuren 527. — Trennung der stereoisomeren α-Halogenäthylencarbonsäuren 528.
Reich (S.) und Morel (P.), Nitrierung der Benzoylameisensäure 527.
Rupe (H.) u. Blechschmidt (A.), d-Benzylidencampholsäure 528.
Paul (L.), Kolloide Natur der γ-Alkaliharzseifen 529.
Bodforss (S.), Kondensation von Aldehyden mit ω-Bromacetophenon und über einige dabei erhaltenen Prodd. 530. — Einw. des Lichts auf Ketoxidoverbb. 533.
Braun (J. v.), Arkuszewski (Z.) und Köhler (Z.), Zur Kenntnis der sterischen Hinderung 534.
Wheeler (A. S.) u. Edwards (V. C.), Bromoxynaphthochinone 536.
Schneider (W.), Sepp (J.) und Stiehler (O.), Synthese zweier isomerer Reihen von Alkylthioglucosiden 538.
Zawalkiewicz (Z.), Häminkrystalle und deren Herst. 540.
Heller (G.), Neue Isomerien in der Isatinreihe 541.
Braun (J. v.) und Köhler (Z.), Relative Festigkeit cyclischer Basen. Der Morpholinring 543.
Andreasch (R.), Substituierte Rhodamine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte 545. — Neue Synthese der sogenannten Senfölessigsäure u. des Phenylsenfölglykolids 547.
Kirpal (A.) und Reimann (K.), Veresterung der α,γ-Lutidintricarbonsäure 548.
Braun (J. v.) u. Müller (E.), Umwandlung des Cocains in neue, physiologisch wirksame Substanzen 549.
Howard (B. F.) und Chick (O.), Umlagerung des sauren schwefelsauren Chinins 552.
Polonovski (M.), Unters. der Alkaloide der Calabarbohne. Konstitution des Geneserins. Umwandlung des Eserins in Geneserin 552.

Physiologische Chemie.

Gortner (R. A.) und Holm (G. E.), Herkunft des bei der Säurehydrolyse der Eiweißkörper gebildeten Humins. Hydrolyse bei Ggw. von Aldehyden 553.
Wimmer (C.), Neuer krystallisierter Bestandteil in den unterirdischen Organen von Geranium pratense L. u. seine Verbreitung innerhalb der Familie der Geraniaceae 553.
Schorger (A. W.) und Smith (D. F.), Galaktan von Larix occidentalis 554.

Baumgärtel (O.), Farbstoffzellen von Ricinus communis L. 555.
Hanausek (T. F.), Gewinnung des Vogelleims aus der Rinde des Mistelstengels 555.
Kappen (H.), Unterss. an Wurzelsäften 555.
Kinzel (W.), Teleologie der Wrkgg. von Frost, Dunkelheit und Licht auf die Keimung der Samen 556.
Harder (R.), Beziehung der Keimung von Cyanophyceensporen zum Licht 556.
Meyer (Arthur), Das während des Assimilationsprozesses in den Chloroplasten entstehende Sekret 556.
Parsons (T. R.), Rk. des Blutes im Körper 556.
Rössle, Anaphylaxie 556.
Mellanby (J.), Betrag der Bldg. von Fibrinferment aus Prothrombin durch die Einw. von Thrombokinase und $CaCl_2$ 557.
Bainbridge (F. A.) und Trevan (J. W.), Wrkgg. des Adrenalins auf die Leber 557.
Herzfeld (E.) und Klinger (R.), Chem. Studien zur Physiologie und Pathologie. — Immunitätsreaktionen 557.
Cook (A. N.) und Elliott (S.), Relative Giftigkeit von in Nahrungsmitteln vorkommenden Stoffen 558.
Thompson (W. H.), Stoffwechsel des Arginins. Wrkgg. auf die Ausscheidung von Gesamtkreatinin im Harn von Arginin in Verb. mit Methyl- und Methylaminverbb. u. a. 558.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Heuß (R.), Desinfektionsmittel 559.
Neufeld (F.) und Karlbaum (L.), Vergleichende Desinfektionsverss. mit Fawestol, Betalysol und Kresotinkresol 559.
Lassar-Cohn, Margarine 560.
Sabalitschka (T.), Backpulver in der Kriegszeit 560.
Rühl, Verwertung der Getreidekeime 560.
Kraybill (H. R.), Chem. Änderungen bei der Nachgärung von Samenblattabak (Seedleaf Tobacco) 560.

Medizinische Chemie.

Felix (A.), Serolog. Unterss. an Fleckfieberkranken aus der asiatischen Türkei 560.
Eicke und Mascher (W.), Komplementschwund bei unbehandelter Spätsyphilis 561.
Masson (P.), Anormale Überhäutung nach Waschen mit Hypochloriten 561.
Neuschlosz (S.), Künstliche Ausschwemmung der Malariaparasiten ins Blut 561.
Pol (D. J. H.), X-Säure als Heilmittel bei Polyneuritis und Beri-Beri 561.
Belin, Neue Methode allgemeiner Chemotherapie, die Oxydotherapie 562.
Szily (P. v.) und Vertes (A.), Zur Chemotherapie der Ruhr 562.
Kruse (W.), Friedmannsche Heil- und Schutzimpfung gegen Tuberkulose 562.
Goepel (R.), Vierjährige Erfahrung mit dem Friedmannschen Tuberkulosemittel 562.
Patein (G.), Zur Kenntnis milchsaftähnlicher Flüss Milchsaftähnliche Harne 563.
Herzfeld (E.) und Klinger (R.), Serolog. Unterss. zur Frage der Krebsdisposition 563.

Pharmazeutische Chemie.

Chick (O.), Darst. und Unters. von Extractum Chinonae liquidum 564.
Emmanuel (E. J.), Pharmazeutisch-chemische Untersuchung der Wurzel von Rumex Pulcher L. 564.
Arends (G.), Flüssiger Opodeldok. Kriegsvorschrift 565.
Sharp (G.), Indische Digitalis purpurea 565.

Agrikulturchemie.

Krzymowski (R.), Stellung und Aufgaben der Landwirtschaftslehre 565.
Sagawe, Entwicklung der Forschungsmethoden in der Wirtschaftslehre des Landbaues 565.
Blanck (E.), Chem. Zus. des nach der Schlämmethode von Atterberg erhaltenen Tons 565.
MacIntire (W. H.), Unmittelbares u. dauerndes Kalkbedürfnis, bezw. aktive und latente Bodensäure 566.
Tottingham (W. E.), Einige Wrkgg. der Streu auf die Gärung von Dünger 566.
Hager (G.), Umwandlung des Ätzkalkes im Boden und die Löslichkeit der gebildeten Kalkverbb. in ihren Beziehungen zur Theorie der Kalkwirkung 566.

Mineralogische und geologische Chemie.

Gossner (B.), Mineralog. und geolog. Chemie 567.
Tammann (G.), Anomale Molekülverteilung in Mischkrystallen als Ursache ihrer anomalen Doppelbrechung 567.
Henrich (F.), Radioaktive Mineralien in Bayern 567.
Luedeking (C. C.), Geschichte und gegenwärtige Verff. des Abbaues von Flußspat in Illinois 568.
Richardson (C.), Gilsonit und Grahamit, das Ergebnis einer Umwandlung von Petroleum in besonderer Umgebung 568.
Emich (F.), Siedepunktsbest. im Capillarröhrchen 568.

Analytische Chemie.

Bruckmiller (F. W.) u. Jackson (L. E.), Abänderung des Verf. von Whipple zur Best. organ. Stickstoffs in Abwässern 569.
Lucas (R.), Capillaranalyt. Verh. von Filtrierpapieren 569.
McCracken (R. F.) u. Walsh (M. D.), Über die jodometr. Methode von McLean-van Slyke zur Titrierung kleiner Mengen von Halogeniden in ihrer Anwendung auf Chloride 570.
Rupp (E.) u. Hollatz (E.), Best. für Hypobromit Bromat- u. Hypojodit-Jodatgemische 570.

Rupp (E.), Best. für Jodat neben Bromat 570.
Ehrlich (J.), Einw. von Schwefelnatrium auf freies, festes Jod und Jod in wss. Lsg. u. Anwendung dieser Rk. in der Analyse 570.
Merkle (F. G.), Entfernung der Gase der Kjeldahlbestimmung 571.
Angiolani (A.), Volumetrische Best. der Phosphate in Harnen 571.
Christie (A. W.), Best. von Phosphor in Pflanzenstoffen 571.
Rather (J. B.), Best. des Phytinphosphors in Pflanzenprodd. 571.
Grossfeld (J.), Phosphorsäurebest. Abänderung des Citratverfahrens 571.
Szilàgyi (J. v.), Zur Kenntnis des Antimondioxyds 572.
Ditz (H.), Die für die Chlorkalkdarstellung in mechan. App. in Betracht kommenden besten Verhältnisse 572.
Jamieson (G. S.), Maßanalytische Best. von Zinn mit Kaliumjodat 572.
Fellenberg (T. v.), Nachw. und Best. des Methylalkohols u. a. 572.
Kappen (H.), Best. des Dicyandiamids in altem Kalkstickstoff 573.
Kutscha (R.), Stärkebest. 573.
Meade (G. P.) u. Harris (J. B.), Gewichtsanalyt. Best. reduzierender Zucker in Zuckerrohrerzeugnissen 573.
Francis (C. K.) u. Smith (O. C.), Best. der Verkleisterungstemperatur von Sorghumstärke mittels eines Wärmekastens unter dem Mikroskope 573.
Wissell (L. v.), Unters. von Futterzuckern (und Melassemischungen) auf ihren Zuckergehalt 574.
Berczeller (L.), Mikromethode für serolog. Reihenversuche 574.
Issoglio (G.), Oxydationszahl der Medizinalfette 574.
Duboux (M.), Best. der H·-Ionenkonzentrationen in sauren Flüssigkeiten. Anwendung auf Weine 575.
Baumgärtel (T.), Spektroskop.-quantitative Best. des Urochromogens 575.
Seaton (M. Y.) und Sawyer (G. B.), Firnisanalyse und Firniskontrolle. Molekulargewichte pflanzlicher Öle 576.
Diénert (F.), Guillerd (A.) und Leguen (A.), Aufsuchung der Eberthschen und der Paratyphusbazillen B in den Gewässern 577.
Boruttau (H.), Wertbest. von Herzmitteln 577.
Zawalkiewicz (Z.), Identitätsreaktion für Aluminium aceticum solutum Ph. A. VIII 577.
Nathan (E.), Zerstörung der Extraktfunktion bei der Wassermannschen Rk. durch Cobragift. Einfluß des Calciumchlorids 578.
Roth (W.), Best. des Heizwertes von Brennstoffen 578.

Technische Chemie.

Wenzl (J.), Leistungssteigerung und Verbesserung an vorhandenen Dampf- und Kühlmaschinen des Brauereibetriebes 578.
Benson (H. K.), Laboratoriumsprobleme der industriellen Chemie 578.
Noll (H.), Enthärtung des Wassers 578.
Kolb (A.), Reinigung des Kesselspeisewassers 579.
Zschimmer (E.), Krankheiten der Gläser 579.
Zsilinsky (G.), Treiben des Zements 579.
Hamburger (H.), Carborundanstriche für Kupol- und Stahlöfenausmauerungen 579. — Wichtigste Grundbedingungen zum Trocknen von Holz 583.
Rostschutzmittel 579.
Zander (E.), Künstliche Metallfärbung 579. — Elektrolytische Bleiche 582.
Arnold (H.), Schoopsches Metallspritzverfahren 580.
Wickenden (L.) und Hassler (J. W.), Vergleichung der entfärbenden Wirksamkeit von Holzkohle 580.
Foth, Mangelhafte Ernährung der Hefe als Ursache der schlechten Vergärung der Maische und die Mittel zur Abhilfe 581.
Krumhaar (H.), Farberscheinungen bei Hopfensuden und ihre Beeinflussung durch die Wassersalze 581.
Wöllmer (W.), Verhalten der Bitterstoffe des Hopfens beim Kochen mit Würze 581.
Fries (G.), Neumaize der Ernte 1917 581.
Astruc (A.) und Cambe (J.), Zur Reinigung der Öle 581.
Le Naour (P.), Neutralisation der Öle, im besonderen des Olivenöles nach Rouhaud 582.
Sisley (P.), Über die lösenden Eigenschaften von Emulsionen. Theorie der Färberei im verschnittenen Bade 582.
Formstecher (F.), Färbeprozeß vom Standpunkt der Kolloidchemie 582. — Photochem. Industrie vom chemisch-technischen Standpunkt 583. — Lehrbegriff der Kolloidchemie 583.
Kißling (R.), Chemisch-physikal. Grundlagen der Leimindustrie 583.
Lehmann (E.), Neuere Fortschritte der photograph. Chemie 583.
Weniger (K. A.), Asbestpappenfabrikation 583.
Binz (A.), Holzbestände und ihre chem. Konservierung 583.
Sani (G.), Unters. von fossilen Brennmaterialien Italiens 584.
Eckert (A.) und Loria (S.), Zwei neue Basen aus dem Steinkohlenteer 584.
Rowland (F. E.), Ungewöhnliche Explosion in Verb. mit Kaliumchlorat 585.
Patek (J.), Wert der mitteleuropäischen Gerbstoffe im Vergleich zu tropischen Gerbstoffen 585.
Lauffmann (R.), Bedeutung unserer Kolonien für die Gerbstoffversorgung unserer Lederindustrie 586.

Patente.

Naumann (C. W.), Abläutern von Maische 586*.

Schultes (P.), Einrichtung zur Rektifizierung von flüchtige Bestandteile enthaltender Flüss. durch Behandlung mit Dampf 586*.
Elektrochemische Werke und Dreibrodt, In Wasser leicht lösliche krystallin. Körper von Ammoniumnitrat, Natriumnitrat, Calciumnitrat, Glykolsäure usw. 586*.
Bremen-Besigheimer Ölfabriken, Kontaktmasse unter Verwendung von Metallsalzen 586*.
Straub (J.), Verhinderung vorzeitiger Bldg. von HNO_3 innerhalb der Einrichtung zum Kühlen stickoxydhaltiger Ofengase 587*.
Kern (L.), Erhöhung der Entfärbungskraft von Bleicherde 587*.
Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Reduktionsprodd. der schwefligen Säure 587*.
Lütjens (J.) u. Ludewig (W.), Bleikammeraufhängung 587*.
Thrane (V.), Stickstoffverbb. aus Metallcarbiden und Stickstoff 587*.
Essen (v.) & Lindenbaum, Denaturierung von Steinsalz 587*.
Prager (A.), Vorbereitung von ungarischen Bauxiten etc. 588*.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Teer aus Generatorgasen 588*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Düngemittel 588*.
Billig (W.), Erhöhung der Kühlwirkung von Kühlwasser i. Oberflächenkühlvorrichtungen 588*.
Pasel (C.), Gegenstände, die hohe Widerstandskraft gegen Korrosion erfordern 588*. — Gegenstände, die hohe Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff durch Säuren und hohe Festigkeit erfordern 588*.
Langguth (S.), Schellackersatz 589*.
Schwalbe (C. G.), Füllen von Seifen 589*.
Birkholz (A.), Erzeugung von Leuchtgas in stehenden Retorten 589*.
Wülfing (J. A.), Tabletten aus acetylsalicylsaurem Lithium 589*.
Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Nitroverbb der Phenole enthaltende, nicht explosive Desinfektions- und Konservierungsmittel 589*.
Christiansen (C.), Absorption von CO_2 aus Luft mittels einer Batterie von Regeneratoren 589*.
Hanemann (H.) u. Stockmeyer (W.), Gegenstände aus Blei-Natriumlegierungen 590*.
Jung-Reinhart (C.), Lederersatz 590*.
Naefe (E.), Schützen von Wollstoffen gegen Mottenfraß 590*.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Überzüge auf Metalle, insbesondere auf Eisen, Kupfer u. Messing 590*.
Blockmilch Patentverwertungs-Ges. m. b. H., Trockenmilch 590*.
Muth (G.), Emulgierungen für die Papierleimung 590*.
Lenohs (G.), Geleimter Holzschliff 590*.
Schwalbe (C. G.), Dichte, feste Papiere 590*. — Vernichtung von Wertpapieren 591*.
Schrott (P. Ritter v.), Ätzfähige Copien unter Verwendung von Bromsilbergelatine 591*.
Wirts (E.), Ausnutzen von Gas als Druck- und Sättigungsmittel 591*.
Traube (I.), Marmor- oder porzellanähnliche Gegenstände 591*.
Herzfeld (O.), Kunststeinmasse unter Benutzung von Fremdstoffen als Füllmittel 591*.
Pommerhanz (G.) u. Fischer (Adolf), Abdeckungs- oder Verkleidungsmaterial 591*.
Krupp (F.), Akt.-Ges. Grusonwerk, Aufschließung alkalihaltiger Gesteine 592*.
Francke (C.), Vermischen im Faulraum befindlichen Schlammes mit wahlweise wechselnden Mengen Frischwassers 592*.

Bibliographie 592.

Namenregister.

Allen, H. S. 506.
Andreasch, R. 545. 547.
Angiolani, A. 571.
Arends, G. 565.
Arkuszewski, Z. 534.
Arnold, H. 580.
Astruc, A. 581.
Bailey, J. R. 515.
Bainbridge, F. A. 557.
Baumgärtel, O. 555.
Baumgärtel, T. 575.
Belin 562.
Benedicks, C. 506.
Benson, H. K. 578.
Berczeller, L. 574.
Bergmann, M. 522.
Berkeley, Earl of 505.
Berlin-Anhalt. Maschinenbau-Akt.-Ges. 588.
Billig, W. 588.
Binz, A. 583.
Birkholz, A. 589.
Blanck, E. 565.
Blechschmidt, A. 528.
Blockmilch Patentverwertungs-Ges. m. b. H. 590.
Bodforss, S. 530. 533.
Boruttau, H. 577.
Bougault, J. 527. 528.
Braun, J. v. 519. 534. 543. 549.
Bremen-Besigheimer Ölfabriken 586.
Bruckmiller, F. W. 569.
Burgess, G. K. 511.
Burgstaller, A. 507.
Burt, C. P. 516.
Cambe, J. 581.
Caront, A. 511.
Chem. Fabrik auf Akt. (vorm. E. Schering) 590.
Chem. Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger 589.
Chem. Fabrik v. Heyden Akt.-Ges. 587.
Chick, O. 552. 564.
Christiansen, C. 589.
Christie, A. W. 571.
Cook, A. N. 558.
Debye, P. 506. 509.
Dehn, W. M. 520.
Delépine, M. 513.
Diénert, F. 577.
Ditz, H. 572.
Dreibrodt 586.
Drushel, W. A. 513.
Duboux, M. 575.
Eckert, A. 584.
Edwards, V. C. 536.
Ehrlich, J. 570.
Eicke 561.
Elektrochem. Werke 586.
Elliott, S. 558.
Emmanuel, E. J. 564.
Emich, F. 568.
Ephraim, F. 510.
Essen, v. & Lindenbaum 587.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 588.
Felix, A. 560.
Fellenberg, T. v. 515. 572.
Fischer, A. 591.
Fischer, E. 522.
Forcrand, R. de 507.
Formstecher, F. 582. 583.
Foth 581.
Francke, C. 592.

Francis, C. K. 573.
Fries, G. 581.
Goepel, R. 562.
Gössner, B. 567.
Gortner, R. A. 553.
Grossfeld, J. 571.
Guillerd, A. 577.
Guye, P. A. 508. 511.
Hager, G. 566.
Hahn, D. A. 516.
Hamburger, H. 579. 583.
Hanausek, T. F. 555.
Hanemann, H. 590.
Harder, R. 556.
Harris, J. B. 573.
Hassler, J. W. 580.
Heider, K. 519.
Heller, G. 541.
Henrich, F. 567.
Herzfeld, E. 557. 563.
Herzfeld, O. 591.
Heuß, R. 559.
Hofmann, A. 517.
Hollatz, E. 570.
Holm, G. E. 553.
Howard, B. F. 552.
Issoglio, G. 574.
Jackson, L. E. 569.
Jamieson, G. S. 572.
Johnson, T. B. 516.
Jung-Reinhart, C. 590.
Kappen, H. 573. 555.
Karlbaum, L. 559.
Kawa, D. 521.
Kern, L. 587.
Kindscher, E. 505.
Kinzel, W. 556.
Kirpal, A. 548.
Kißling, R. 583.
Klinger, R. 557. 563.
Köhler, Z. 534. 543.
Kolb, A. 579.
Krause, H. 514.
Kraybill, H. R. 560.
Kroll, W. 509.
Krumhaar, H. 581.
Krupp, F., Akt.-Ges. Grusonwerk 592.
Kruse, W. 562.
Krzymowski, R. 565.
Kutscha, R. 573.
Langguth, S. 589.
Lassar-Cohn 560.
Lauffmann, R. 586.
Leguen, A. 577.
Lehmann, E. 583.
Le Naour, P. 582.
Lenohs, G. 590.
Lewis, W. K. 507.
Lichtenecker, K. 506.
Lipschitz, W. 522.
Lochte, H. L. 515.
Loria, S. 584.
Lucas, R. 569.
Ludewig, W. 587.
Luedeking, C. C. 568.
Lütjens, J. 587.
Mc Cracken, R. F. 570.
Mac Intire, W. H. 566.
Mascher, W. 561.
Masson, P. 561.
Meade, G. P. 573.
Mellanby, J. 557.
Merkle, F. G. 571.
Meyer, A. 556.
Meyer, H. 517.
Meyer, S. 511.
Morel, P. 527.
Mrazek, D. 526.
Müller, E. 519. 526. 549.
Muth, G. 590.
Naefe, E. 590.
Nathan, E. 578.
Naumann, C. W. 586.
Neufeld, F. 559.
Neuschlosz, S. 561.
Noll, H. 578.
Parsons, T. R. 556.
Pasel, C. 588.
Patein, G. 563.
Patek, J. 585.
Paul, L. 529.
Pol, D. J. H. 561.
Polonovski, M. 552.
Pommerhanz, G. 591.
Prager, A. 588.
Rather, J. B. 571.
Rayleigh, Lord 507.
Reich, S. 521. 527.
Reimann, K. 548.
Reitstötter, J. 517.
Renard, T. 505.
Richardson, C. 568.
Robinson, C. S. 507.
Rössle 556.
Rosenberg, E. 510.
Roth, W. 578.
Rothmund, V. 507.
Rowland, F. E. 585.
Rühl 560.
Rupe, H. 528.
Rupp, E. 570.
Sabalitschka, T. 560.
Sagawe 565.
Salzmann, R. 521.
Sani, G. 584.
Sawyer, G. B. 576.
Scherrer, P. 509.
Schneider, W. 538.
Schorger, A. W. 554.
Schrott, P. Ritter v. 591.
Schultes, P. 586.
Schwalbe, C. G. 589. 590. 591.
Schwartz, G. L. 520.
Schweidler, E. v. 511.
Seaton, M. Y. 576.
Sepp, J. 538.
Sharp, G. 565.
Shorter, S. A. 506.
Simpson, G. S. 513.
Sisley, P. 582.
Skrabal, A. 515.
Smith, A. 505.
Smith, D. F. 554.
Smith, O. C. 573.
Snyder, E. E. 507.
Stiehler, O. 538.
Stockmeyer, W. 590.
Straub, J. 587.
Stuckgold, M. 515.
Szilágyi, J. v. 572.
Szily, P. v. 562.
Tammann, G. 509. 510. 567.
Thompson, W. H. 558.
Thrane, V. 587.
Tinker, F. 506.
Tottingham, W. E. 566.
Traube, I. 591.
Trevan, J. W. 557.
Vertes, A. 562.
Walsh, M. D. 570.
Waltenberg, R. G. 511.
Walters, E. H. 517.
Weniger, K. A. 583.
Wenzel, F. 508.
Wenzl, J. 578.
Wheeler, A. S. 536.
Wickenden, L. 580.
Wimmer, C. 553.
Wirts, E. 591.
Wise, L. E. 517.
Wissell, L. v. 574.
Wöllmer, W. 581.
Wolffenstein, R. 512.
Wülfing, J. A. 589.
Zander, E. 579. 582.
Zawalkiewicz, Z. 540. 577.
Zschimmer, E. 579.
Zsilinsky, G. 579.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

21. Februar 1918.

6a, 6. W. 48603. Malz, Verfahren zum Darren von —. Emil Weymar, Mühlhausen i. Thür. 4/11. 1916.

6b, 8. B. 83713. Sudverfahren mit Verschneidung von Vorderwürze und Nachwürzen und gemeinsamer Verkochung beider. Brauerei zum Wagnerbräu, Hans Wagner, München. 28/4. 1917.

7a, 9. N. 15496. Metallbleche, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von —. Edwin Norton, New-York. 17/7. 1914.

7c, 21. E. 21869. Rohre, Verfahren zum dichten Verbinden von — mit Kesselböden od. dgl. Ottomar Erfurth, Teuchern. 20/9. 1916.

12e, 2. F. 40672. Hochofengase, Vorrichtung zum Reinigen von —. A. M. Fasel, Mülhofen. 10/3. 1916.

12i, 10. E. 22463. Kryolith, Verfahren zur Herstellung von —. Fa. J. L. Carl Eckelt, Berlin. 11/7. 1917.

12i, 16. T. 21899. Superoxyde, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. T. 21886. Wilhelm Trumpp, Mannheim. 1/6. 1917.

Klasse:

18a, 2. M. 60289. Entzündungsfeuerung für Sintervorrichtungen. Metallurgical Company of Amerika, New-York. 27/9. 1916.

21c, 7. P. 35255. Mit Cellulosemasse umspritzte Leitungen, Verfahren zur Herstellung von —. Dipl.-Ing. Dr. Viktor Planer, Berlin-Lankwitz. 28/10. 1916.

37a, 5. Z. 9771. Beton-Wände, Verfahren zur Herstellung von —, -Pfeilern und anderen Beton-Bauteilen. Christian Zuber, Konstanz. 22/9. 1916.

39b, 1. B. 82637. Kautschukähnliche Verbindungen, Verfahren zur Überführung der nach dem Verfahren der Patentschrift 287787 und deren Zusätzen erhältlichen — in eine gut vulkanisierbare Form. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/10. 1916.

40a, 2. B. 84095. Kupfer- und zinkhaltige Abbrände, Verfahren zum chlorierenden Rösten — u. dgl. im Schachtofen. Dr. Wilhelm Buddeus, Berlin. 28/6. 1917.

46c, 17. St. 30300. Zündkerze mit Zischhahn.

Chemisches Zentralblatt.

1918 Band I. Nr. 13/14. 3. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alexander Smith, *Die Ausbildung des Chemikers.* Vf. erörtert die wissenschaftliche und praktische Ausbildung des Chemikers, nicht in ihrem vollen Umfange, sondern nach vier sehr wichtigen und doch oft übersehenen und unterschätzten Richtungen. Zunächst verweist Vf. auf einen offenbaren Mangel in der organischen Verbindung der einzelnen Lehrgegenstände, fordert ferner feststehende Lehrgänge in den elementaren, die Grundlage chemischer Kenntnisse und Fähigkeiten bildenden Lehrgegenständen, hebt weiterhin eine Unzulänglichkeit des Vorlesungswesens hervor, die lediglich die receptive, aufnehmende Tätigkeit des Studierenden beansprucht, während es gerade darauf ankommt, seine selbstschaffende Tätigkeit anzuregen und zu fördern, und empfiehlt endlich Verbesserungen in der technischen Einrichtung und Ausstattung der Unterrichtslaboratorien zur Ersparung von Zeit und Gewöhnung des Studierenden an schnelles, sauberes und intensives Arbeiten. Vf. sieht hier stark wirkende Verdampfeinrichtungen und Ventilation an jedem Arbeitsplatze u. a. vor und empfiehlt insbesondere an Hand einer Abbildung eine praktische Ausrüstung eines *Arbeitstisches*, nach der alle benötigten Geräte und Apparate leicht im Innern des Schrankes untergebracht und durch leicht zu bewirkendes Herausziehen des ganzen Innern des Schrankes diesem wieder entnommen werden können. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 527—33. Juni 1916. New York City. Columbia University.) RÜHLE.

Th. Renard, *Über die Änderungen der internationalen Atomgewichtstabelle.* Es wird ein Überblick über die Änderungen in der internationalen At.-Gew.-Tabelle seit dem Jahre 1903 gegeben. Die meisten Änderungen mußten 1909 vorgenommen werden, als sich in der Best. des At.-Gew. des Ag ein Fehler gezeigt hatte, der sich dann in anderen At.-Geww. wiederfand. Im Anschluß an die Kritiken PH. A. GUYEs an den Umrechnungen des Internationalen Komitees wird vorgeschlagen, die abgerundeten At.-Geww. zu benutzen, die GUYE (Journ. de Chim. physique **14**. 96; C. **1916**. I. 1109) vorgeschlagen hat. (Journ. de Chim. physique **15** 541—48. 31/12. [Juli] 1917. Genf.) MEYER.

E. Kindscher, *Bericht über die Atomgewichtsforschung* (vgl. C. **1917**. I. 1061). Besprechung der Veröffentlichungen vom 10. November 1916 bis 10. November 1917 auf diesem Gebiete. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **13**. 97 bis 105. 15/1.) PFLÜCKE.

Earl of Berkeley, *Über die Theorie des osmotischen Gleichgewichts.* Vf. läßt sich nunmehr auf eine Widerlegung der Behauptung von SHORTER (S. 1) ein, daß in gewissen Fällen kein osmotisches Gleichgewicht bestehe. (Philos. Magazine [6] **34**. 459—60. Nov. [18/9.] 1917.) BYK.

S. A. Shorter, *Über die osmotische Theorie der idealen verdünnten Lösungen.* (Vgl. TINKER, Philos. Magazine [6] **33**. 428; C. **1917**. II. 792.) Vf. meint, daß TINKER das RAOULTsche Gesetz nur mit Hilfe eines Fehlers in der mathematischen Ableitung hat gewinnen können. Die Theorie von TINKER leidet von Grund aus daran, daß sie der Änderung der intramolekularen Kräfte bei Hinzufügung der gel. Substanz keine Rechnung trägt. (Philos. Magazine [6] **34**. 521—25. Dez. [11/9.] 1917. High Kilburn, York.) BYK.

Frank Tinker, *Über die osmotische Theorie der idealen verdünnten Lösungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Ableitung von RAOULTs Gesetz soll nur unter gewissen Einschränkungen gelten, die SHORTER nicht beachtet hat. (Philos. Magazine [6] **34**. 526—27. Dez. [27/9.] 1917. Univ. Birmingham.) BYK.

Karl Lichtenecker, *Beiträge zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen. Bemerkungen zu der gleichlautend betitelten Abhandlung des Herrn Carl Benedicks.* (Vgl. BENEDICKS, Jahrbuch Radioaktivität u. Elektronik **13**. 351; C. **1917**. I. 300.) BENEDICKS schließt aus seinen Verss., daß die Leitfähigkeit von Legierungen eine lineare Funktion der Zus. ist, sofern der eingesprengte Bestandteil der schlechtere Leiter ist. Vf. bestreitet, daß die Legierungen tatsächlich ein solches Verhalten zeigen. Vielmehr lassen sich z. B. die spezifischen Widerstände von Legierungen Pb-Cd nach einer nicht-linearen Formel von MAXWELL berechnen. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **14**. 466—70. 27/12. [8/5.] 1917. Wien.) BYK.

Carl Benedicks, *Über die Elektrizitätsleitung in metallischen Aggregaten.* Vf. führt die Messungsresultate seiner früheren Arbeit infolge der Kritik von LICHTENECKER (vgl. vorst. Ref.) genauer an. Er kontrolliert im Falle eines zweidimensionalen Leiters die Berechnungsmethode von LICHTENECKER experimentell, wobei sie ein mit der Erfahrung nicht übereinstimmendes Resultat ergibt. Abweichungen vom linearen Verhalten der Leitfähigkeit will Vf. durch gegenseitige Löslichkeit der Komponenten erklären. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **14**. 470—87. 27/12. [20/6.] 1917. Stockholm. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

P. Debye, *Der erste Elektronenring der Atome.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1917**. 236—39. — C. **1917**. II. 268.) BYK.

H. Stanley Allen, *Atomfrequenz und Atomzahl. — Frequenzformeln mit empirischen Konstanten.* Vf. berechnet die Eigenfrequenzen der verschiedenen Atome unter Benutzung verschiedener Formeln, und zwar derjenigen von LINDEMANN, EINSTEIN, ALTERTHUM u. GRÜNEISEN. Alle diese Formeln enthalten eine empirische Konstante, deren Wert aus dem Vers. gefunden werden muß. Ist N die Atomzahl des Elements, ν die Eigenfrequenz, n eine ganze Zahl, ν_a eine Konstante mit dem Zahlenwert $21{,}3 \cdot 10^{13}$ sec.$^{-1}$, so gilt die Beziehung $N\nu = n\nu_a$. Maßgebend für die Berechnung von n ist der Wert von ν im festen Zustand. Benutzt man diesen, so ergibt sich ein Anschluß der Werte von n an das periodische System. (Philos. Magazine [6] **34**. 478—87. Dez. 1917. University of London, King's College.) BYK.

H. Stanley Allen, *Elektronenfrequenz und Atomzahl.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Ersetzt man in der Beziehung der vorangehenden Arbeit die charakteristische ν_a Frequenz durch den Wert $\nu_e = 3{,}289 \cdot 10^{15}$ sec^{-1}, der der RYDBERGschen Konstanten in der Spektralformel entspricht, so wird n wieder eine ganze Zahl, wenn man ν die Bedeutung gewisser Frequenzen gibt, die für jedes einzelne Element mit der Abspaltung von Elektronen zusammenhängen. Dabei bedeutet ν entweder das Maxi-

mum des photoelektrischen Effekts, wie es bei dem selektiven Effekt auftritt, oder die Grenzfrequenz bei dem gewöhnlichen, nicht selektiven Photoeffekt. Man kann aus dem Ionisationspotential u. dem Thermionenpotential ebenfalls Eigenfrequenzen berechnen, die der genannten Beziehung Genüge tun. In einzelnen Fällen muß man, um für n einen ganzzahligen Wert zu erhalten, die Formel durch $N \cdot r = (n + {}^1/_2)\nu$, ersetzen. Physikalisch scheint die gefundene Bezeichnung das Auftreten eines Minimalwertes der Energie für ein System zu bedeuten, das aus dem Kern des Atoms und einer gewissen Anzahl von Elektronen besteht. (Philos. Magazine [6] 34. 488—96. Dez. 1917. University of London, King's College.) BYK.

Lord Rayleigh, *Über die Farben, die diffus durch einige Kollodiumblättchen reflektiert werden, wenn sie auf metallischen Oberflächen ausgebreitet werden.* Dünne Kollodiumblättchen auf Metallunterlage geben lebhafte Farbenerscheinungen im diffus reflektierten Licht im Gegensatz zu den gleichen Blättchen auf Glasunterlage. Vf. gibt eine Theorie dieser Erscheinung, wobei bestimmte Annahmen über die Art der Deformation der Kollodiumblättchen beim Aufpressen auf die Unterlage gemacht werden. (Philos. Magazine [6] 34. 423—28. Nov. 1917.) BYK.

E. E. Snyder, C. S. Robinson und W. K. Lewis, *Übergang der Hitze von festen Körpern auf Luft.* Aus den Ergebnissen von Verss. mit einem App., der an Hand einer Skizze nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, leitet Vf. eine Formel ab zur Berechnung des Hitzekoeffizienten, die den tatsächlichen Verhältnissen besser entspricht als die von RICHARDS (Metallurgical Calculations. New York 1906. 179) hierzu aufgestellte Formel. Vgl. auch LANGMUIR, Phys. Rev. 34. 401 (1912). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 515—16. Juni [2/5.] 1916. Massachusetts Institute of Technology, Research Lab. of Applied Chemistry.) RÜHLE.

Anorganische Chemie.

R. de Forcrand, *Über einige Eigenschaften der Hydrüre von Metalloiden.* Im Anschluß an eine Unters. von A. BERTHOUD über die kritischen Daten einiger Amine und Alkylchloride (Journ. de Chim. physique 15. 20; C. 1917. II. 8) sieht sich Vf. veranlaßt, eine ältere Arbeit über einige Eigenschaften der gesättigten Hydrüre der Metalloide der ersten drei Familien (Ann. Chim. et Phys. [8] 5. 289; C. 1905. II. 440) mit einigen Zusätzen auf Grund neuerer Daten über Kpp., FF. usw. zu wiederholen. Zum Beweise dafür, daß HF, H_2O, NH_3 in merklicher Weise assoziiert sind, wird die TROUTONsche Regel herangezogen. Bei den aliphatischen Aminen nimmt die Assoziation mit steigendem Mol.-Gew. ab u. wird beim Propylamin gleich Null. (Journ. de Chim. physique 15. 517—40. 31/12. [Juni] 1917. Chem. Inst. von Montpellier.) MEYER.

Victor Rothmund und Alexander Burgstaller, *Die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd.* (Vgl. Or. Comn. VIII. intern. Congress of applied Chemistry, New-York 1912, 26. 611; Monatshefte f. Chemie 34. 665. 693; C. 1913. I. 2087. 2178.) Die Rk. zwischen Ozon u. Wasserstoffperoxyd in 0,01-n. H_2SO_4 bei 0° verläuft so langsam, daß die Geschwindigkeit gemessen worden kann. Die nach einiger Zeit verschwundene Ozonmenge ist der verschwundenen Peroxydmenge nicht äquivalent, sondern erheblich größer, und zwar um so größer, je verdünnter das Peroxyd ist. Nur bei einem großen Überschuß an diesem verläuft die Rk. nach der Gleichung $H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$. Vff. nehmen an, daß neben dieser Rk. eine freiwillige Zers. des Ozons stattfindet, deren Geschwindigkeit durch die

Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd außerordentlich stark erhöht wird. (Monatshefte f. Chemie 38. 295—303. 17/10. [16/5.*] 1917. Prag. Physik.-chem. Inst. der Deutschen Univ.) GROSCHUFF.

Ph. A. Gr , *Über die Änderungen der Dichte der Luft und das Gesetz von Loomis-Morle*. Nach einer Hypothese von LOOMIS (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [3] 9. 1), die von MORLEY experimentell gestützt wurde (Amer. Chem. Journ. 3. 275), ändert sich die D. der Luft mit steigendem und fallendem Barometerdruck, weil sich dabei die oberen Luftschichten, die reicher an leichteren Gasen sind, nach unten bewegen. Einem barometrischen Maximum entspricht so eine Verminderung an Sauerstoff. Diese Beobachtungen werden durch neuere Dichtemessungen der Luft gestützt, wobei sich allerdings ergibt, daß einem Druckmaximum nicht immer ein Dichteminimum, wohl aber ein Dichteminimum stets einem Druckmaximum entspricht. Indessen können diese Dichteunterschiede nicht durch eine wechselnde Zus. der Bestandteile der Luft erklärt werden. Eine zureichende Erklärung wäre die Annahme einer gewissen Menge Staubes, der auch im Ultramikroskop nicht sichtbar wäre. Die D. der Luft nach den neueren modernen Bestst. ist $L = 1,2928$. (Journ. de Chim. physique 15. 561—76. 31/12. 1917. Genf. Lab. f. Physik. Chem. d. Univ.) MEYER.

Franz Wenzel, *Die Valenzen des Stickstoffs*. Die Ansicht, daß von den 5 Valenzen des Stickstoffs 4 gegenüber der fünften gleichwertig sind, hält Vf. für einen Trugschluß. Durch die Verss. von V. MEYER u. LECCO (LIEBIGS Ann. 180. 173 [1876]) ist nur die paarweise Gleichheit von je zweien der vier Valenzen bewiesen. Nach dem physikalisch-chemischen Verhalten (Leitfähigkeiten der Ammoniumbasen, Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Addition von Halogenalkyl an NH_3, bezw. Alkylamine, Dissoziationskonstanten nach BREDIG, Geschwindigkeitskonstanten nach MENSCHUTKIN) lassen sich die 4 Valenzen zur fünften auch im Verhältnis 3 : 1 verteilen. Dies ist nur möglich, wenn als fünfte Valenz nicht immer dieselbe Valenz auftritt. Alle diese Eigentümlichkeiten des *Stickstoffatoms* lassen sich nach Vf. durch die Annahme erklären, daß das Stickstoffatom aus zwei Kernen N_α und N_β besteht, welche im dreiwertigen Zustand durch eine Doppelbindung, im fünfwertigen durch eine einfache Bindung verknüpft sind, so daß N_α eine, bezw. 2, N_β 2, bezw. 3 Valenzen trägt. Nach dieser Hypothese lassen sich bei Monoalkylaminen 2, bei Dialkylaminen mit 2 gleichen Alkylen 2, bei Alkylaminen mit 2, bezw. 3 verschiedenen Alkylen 3 Isomere, bei Trialkylaminen mit 2 gleichen Alkylen zwei Gruppen von je 2 Isomeren voraussehen. Dem Vf. gelang in der Tat die Darst. von 2 isomeren Dialkylaminen, dem *Methyl-Isobutylamin* und dem *Isobutyl-Methylamin* (die *Nomenklatur der Amine* ist so gewählt, daß das zuerst in das NH_3 eingeführte Alkyl unmittelbar mit dem Wort Amin verbunden ist, und die Namen der später eingeführten Alkyle in der Reihenfolge ihrer Einführung links vorgesetzt werden). Nach den Angaben von SKRAUP und WIEGMANN, sowie HINSBERG, F. WAGNER lassen sich *Äthylmethyl-* und *Methyläthylamin* deutlich voneinander unterscheiden. Weitere Verss. des Vfs. ergaben, daß in Übereinstimmung mit der Theorie *Benzyldiäthylamin* und *Diäthylbenzylamin* miteinander identisch sind, aber verschieden von *Äthyl-benzyl-äthylamin*. Daraus ergibt sich, daß sich von den Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs eine von den beiden anderen unterscheidet. Die Valenzen des fünfwertigen Stickstoffs bilden zwei Gruppen von untereinander gleichen Valenzen, von denen die eine 2, die andere 3 Valenzen umfaßt; beim Übergang des fünfwertigen Stickstoffs in den dreiwertigen verschwindet von jeder Gruppe eine Valenz. Ferner sind alle Valenzen des Stickstoffs amphoter; sie können elektropositiv u. elektronegativ auftreten. Der Sinn ihrer Betätigung hängt sowohl

von der Natur der reagierenden Stoffe, als auch von der Art der bereits vorhandenen Substituenten ab. Dabei tritt nur die Beschränkung auf, daß bei 4 negativ beanspruchten Valenzen die fünfte positiv sein muß; doch kann letztere sowohl am N_α- als am N_β-Kern auftreten.

Die beiden Kerne werden in Formeln durch Zusatz von 2 Punkten am N bezeichnet, also $\equiv\cdot N\cdot -$, bezw. $\equiv\cdot N\cdot \equiv$. Bei der Benennung wird der Kern, welcher die geringere Valenzzahl trägt, mit α, der andere mit β (bei komplizierteren Verbb. N_α und N_β) bezeichnet, also z. B.:

$$\alpha\text{-Methylamin } {}^{H}_{H}\!>\cdot N\cdot -CH_3;\quad \beta\text{-Methylamin } {}^{CH_3}_{H}\!>\cdot N\cdot -H.$$

Vf. zeigt weiter an einer Reihe von Beispielen (Alkylierung von Ammoniak, Verhalten der sekundären und tertiären Amine, Verhalten der Ammoniumbasen, Isomerie der Oxime, Isoconiin, Nitroverbb.), daß das bisher verschwommene Bild von der Struktur und dem Verhalten der Stickstoffverbb. mit der neuen Hypothese an Klarheit gewinnt. Andererseits treten bei den Hydroxylaminsalzen, dem Hydrazin, den β-Monoalkylaminen, dem Pyrrol, dem Pyridin neue Probleme auf. Die *Hypothese vom zweikernigen Stickstoffatom* erlaubt ein weiteres Eindringen in den Bau der Atome. Wie das Stickstoffatom aus einem vierwertigen und einem dreiwertigen Kern aufgebaut sein soll, denkt sich Vf. das *Sauerstoffatom* aus zwei vierwertigen, das *Kohlenstoffatom* aus zwei dreiwertigen Kernen aufgebaut. Teilt man das At.-Gew. durch die gesamte Anzahl dieser Atomvalenzen, so erhält man stets den Massenwert 2 in Übereinstimmung mit dem radioaktiven Zerfall. (Monatshefte f. Chemie 38. 267—93. 17/10. [26/4.*] 1917. Prag. Lab. f. organ. Chemie der Dtsch. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

P. Debye und P. Scherrer, *Über die Konstitution von Graphit und amorpher Kohle.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1917. 180—88. — C. 1917. II. 270.) BYK.

Wilhelm Kroll, *Über die Darstellung des amorphen Bors.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 102. 1—33. — C. 1917. II. 449.) JUNG.

G. Tammann, *Die Duktilität der Metalle und ihre Stellung im periodischen System.* Nach LOTHAR MEYER liegen die duktilen Elemente in den Maximis und Minimis der Atomvolumkurve und auf den sich anschließenden Kurvenstücken. Für das Auftreten der Duktilität hält Vf. vom krystallographischen Standpunkt aus die Bedingung für maßgebend, daß sich möglichst viel Gleitebenen in der Richtung der Hauptstreckung bilden, und daß die zur Verschiebung erforderlichen Kräfte möglichst gering sind. Ein exaktes Maß der Duktilität läßt sich nicht angeben, da sie von mehreren Materialkonstanten und auch von der Art der Beanspruchung des Arbeitsstückes abhängt. Vf. versteht unter dem Wort duktil dem landläufigen Gebrauch gemäß die Fähigkeit eines Materials, sich zu Drähten durch Ziehen formen zu lassen. Zur Ermittlung der Krystallgitter der verschiedenen Elemente benutzt Vf. den Satz, daß Metallpaare mit lückenlosen Mischkrystallreihen isomorph sind, u. daß man so von einem bekannten Krystallgitter ausgehend, eine ganze Reihe solcher finden kann. Im periodischen System herrscht bzgl. der Krystallform der eigentlichen Krystalle eine gewisse Symmetrie, die aber von den nicht-metallischen Elementen der C-Gruppe gestört wird. Duktil sind Elemente mit verschiedenen Krystallformen. Die Duktilität ist nicht an ein bestimmtes Raumgitter gebunden, sondern wahrscheinlich daran, daß nur eine Art von Atomen, zwischen denen keine Valenzen wirken, die Gitter ihrer Krystalle besetzen. Tritt die Wrkg. von Valenzen zwischen den Atomen der Gitter auf wie bei den binären

Verbb. der Metalle, so wird durch sie die B. von Gleitflächen behindert, und die Duktilität verschwindet. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1917. 247—54. 9/6. 1917.) Byk.

G. Tammann, *Die Resistenzgrenzen der Mischkrystalle des Vanadins und Siliciums mit Eisen.* Als Resistenzgrenzen bezeichnet Vf. die Zus. von Krystallen, bei denen eine plötzliche Änderung der chemischen Angreifbarkeit stattfindet. Während man bei Cu-Au- und Ag-Au-Mischkrystallen die Veränderungen auf der Oberfläche der geschliffenen Plättchen beobachten kann, lassen sich von den hier untersuchten Mischkrystallen derartige Oberflächen nicht herstellen, und an Stelle von deren Unters. tritt daher die Beobachtung der angreifenden Lsg. des benutzten Reagenses. Dieses wird in so geringer Menge im Verhältnis zur M. des Krystalles benutzt, daß die Erschöpfung der F. sich z. B. durch Entfärbung beobachten läßt. Die Fe-V-Mischkrystalle waren, soweit sie mehr als 30% V enthielten, aluminothermisch aus Fe_2O_3 und V_2O_5 hergestellt; die Fe-reicheren waren durch Zusammenschmelzen von Fe mit einer V-reicheren Legierung erhalten. Nach langsamer, gewöhnlicher Abkühlung sind die Mischkrystalle bis einschließlich 0,43% Mol. V ferromagnetisch; die Mischkrystalle mit mehr V wirken auf eine unempfindliche Magnetnadel nicht ein. Untersucht wird das Verhalten der genannten Mischkrystalle gegen Lsgg. von $AuCl_3$, Ag_2SO_4, $AgNO_3$, $HgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, $HgCl_2$, Cu-Salze. V zeigt sich als unedler als Cu. Weiterhin wird noch die Wrkg. von SS., Co-Salzen, Ni-Salzen, $PbCl_2$, $SbCl_3 + 3NH_4Cl$, Tl_2SO_4, $CdSO_4$ geprüft. Die Resistenzgrenze liegt bei $0{,}50 \pm 0{,}05$ Mol. Vanadin.

Die Fe-Si-Mischkrystalle wurden aus krystallisiertem Si und Flußeisen hergestellt. Die Agenzien, deren Wrkg. hier untersucht wurde, lassen sich in vier Gruppen ordnen: Die folgenden Agenzien wirken mit der Resistenzgrenze $^1/_4$ Mol. Si: $CuSO_4$, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $AuCl_3$, $PbCl_2$, $SbCl_3$, $SnCl_2$, $FeCl_3$, J_2 und $(NH_4)_2MoO_4$. Die Lsgg. von Chrom-, Übermangan- und Pikrinsäure wirken nicht ganz bis zu dieser Resistenzgrenze. Die Lsgg. von HCl, H_2SO_4, Ag_2SO_4 und $HgCl_2$ wirken auf die Mischkrystalle der ganzen Reihe von 0—0,33 Mol. Si. Die Agenzien mit der Gruppe NO_3: die Lsgg. von $AgNO_3$, $Cu(NO)_2$, $HgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$ und HNO_3 zeigen abnorme Wrkgg., bedingt durch die Passivierung des Fe in den Mischkrystallen. Die Resistenzgrenze mit $^1/_4$ Mol. Si legt die Annahme einer Molekülart FeSi nahe. Vf. stellt die Resistenzgrenzen der Agenzien zusammen, deren Wrkg. für mindesten zwei Mischkrystallreihen untersucht wurde. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1917. 161—79. 17/3. 1917.) Byk.

Fritz Ephraim und Elias Rosenberg, *Über die Natur der Nebenvalenzen.* XVII. *Vorausberechnung der Zersetzungstemperaturen von Ammoniakaten.* (XVI. Mitteilung vgl. Ephraim u. Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50.** 1088; C. 1917. II. 721; vgl. ferner Ephraim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50.** 1069; C. 1917. II. 718.) Vff. vergleichen die Dissoziationstempp. der *Hexammine einiger Nickelsalze* mit den entsprechenden *Kobalthexamminsalzen* und zeigen, daß die gefundenen und die berechneten Werte wirklich innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Eine größere Abweichung ergab sich nur bei den Hypophosphiten, bei denen jedoch die Beobachtung der Zersetzungstempp. erhebliche Schwierigkeiten bereitete. Von folgenden Systemen werden neue *Tensionsmessungen* mitgeteilt: *Kobaltnitrat mit Ammoniak.* Das *Hexammin*, $Co(NO_3)_2 \cdot 6NH_3$, läßt sich durch Erwärmen des Trihydrats mit sauerstofffreiem NH_3 bei 80° darstellen; die Substanz färbt sich zuerst grün, dann blau, später olivgrün, zuletzt rosa. Dissoziationstemp. 160° bei 760 mm. — *Kobaltdithionat mit Ammoniak.* Das Trihydrat, hergestellt durch Entwässern des Octohydrats im Exsiccator, färbte sich beim Erwärmen im NH_3-Strom auf 60° erst blaugrün, dann rosarot. Dissoziationstemp. des *Hexammins* 157,5° bei 760 mm.

— *Kobalthypophosphit mit Ammoniak.* Das *Hexammin*, $Co(H_2PO_2)_2 \cdot 6NH_3$, läßt sich sowohl durch Behandeln des entwässerten Salzes (das *Hydrat* läßt sich bei 100° ziemlich unzers. entwässern), als auch des Hydrates mit NH_3 darstellen. Dissoziationstemp. 51° bei 760 mm. — *Kobaltformiat mit Ammoniak. Wasserhaltiges Kobaltformiat* kann durch Erhitzen auf 140° fast unzers. entwässert werden; es nimmt dann bei Zimmertemp. 4 Mol. NH_3, bei 0° 6 Mol. NH_3 auf. Dissoziationstemp. des *Hexammins* 21,5°, des *Tetrammins* 92° bei 760 mm. — *Kobaltacetat mit Ammoniak.* Das bei 140° entwässerte Salz absorbiert bei Zimmertemp. fast 5 Mol. NH_3, bei 0° fast 5,6 Mol. NH_3. In letzterem Fall entsteht jedoch kein Hexammin, sondern eine Lsg.; die n. Kurve stellte sich erst nach einigem Absaugen ein. Die Dissoziationstemp. 55,5° bei 760 mm dürfte nicht dem Hexammin, sondern einem anderen niederen Ammin entsprechen. — *Nickelacetat mit Ammoniak.* Eine Wiederholung bestätigte die früheren Verss. (EPHRAIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3112; C. 1913. II. 2097) vollkommen. Die Dissoziationstemp. 83° bei 760 mm dürfte dem gleichen niederen Ammin wie bei dem Co-Salz entsprechen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 130—36. 12/1. 1918. [17/10. 1917.] Bern. Anorgan. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

St. Meyer und E. v. Schweidler, *Die Nomenklatur der Radioelemente.* (Physikal. Ztschr. 19. 30—32. — C. 1918. I. 263.) MEYER.

Ph. A. Guye, *Über die Notwendigkeit, an dem Atomgewicht des Silbers eine neue Korrektion anzubringen.* Da auch in dem reinsten, bisher zu At.-Gew.-Bestst. verwendeten Ag noch etwas Gas eingeschlossen war, da ferner auf dem Ag eine adhärierende Schicht und in dem Ag auch noch Spuren fremder Metalle enthalten waren (vgl. S. 256), so muß an dem At.-Gew. des Ag eine Korrektion angebracht werden, durch die das At.-Gew. des Ag auf 107,87 herabsinkt. Damit ändern sich auch die At.-Gew. einer Reihe von anderen Elementen. (Journ. de Chim. physique 15. 549—60. 31/12. [Okt.] 1917. Genf. Lab. f. Physik. Chem. der Univ.) MEYER.

Adolphe Carnot, *Über die Ammoniumkobaltimolybdate, -wolframate und -vanadate. Bestimmung und Abscheidung des Kobalts.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 21. 211—17. — C. 1917. II. 451.) POSNER.

G. K. Burgess und R. G. Waltenberg, *Weitere Untersuchungen über die Verflüchtigung von Platin.* Die Unterss. sind eine Erweiterung derjenigen von BURGESS und SALE (Scientific Paper 254. [1915], Bureau of Standards; Journal of the Washington Academy of science 5. 378; Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 452 u. 7. 561; C. 1915. II. 314 u. 633); sie bestanden in einer Reihe von Beobachtungen über Gewichtsänderungen von 7 Platintiegeln, von verschiedenem Reinheitsgrade des Pt, beim Erhitzen auf 700, 1000 und 1200°. Desgleichen wurden Bestst. über den Verlust an Fe nach dem Erhitzen und an anderen in HCl lösl. Stoffen angestellt, sowie einige Bestst. durch Behandlung mit HF über die Ggw. von SiO_2, das zum großen Teile, wenn nicht vollständig, von den Porzellanteilen des benutzten Ofens (vgl. hierzu l. c.) stammen wird. Von den Tiegeln enthielten 5 Iridium, und zwar 0,05, 0,8, 0,9, 2,4 und 2,7% und 2 Rhodium, und zwar 0,2 und 8,0%. Die Ergebnisse der Unterss. sind: die Zunahme und Abnahme an Gewicht von Pt-Tiegeln, gleichgültig welchen Reinheitsgrades, beim Erhitzen an der Luft unter Atmosphärendruck hängt nur von der Erhitzungstemp. ab. Jede Unreinigkeit, wie Ir, Rh oder Fe, scheint unabhängig von den anderen ihre Wrkg. auf die Verflüchtigung des Pt auszuüben. Der Verlust beim Erhitzen unterhalb etwa 900° ist zu vernachlässigen bei Pt-Tiegeln, die Ir (bis zu wenigstens 3%), Rh, Fe, Si enthalten. Unterhalb 900° kann selbst eine kleine Gewichtszunahme

eintreten, infolge Diffundierens von Fe an die Oberfläche und dort eintretender Oxydation. Bei höheren Tempp. bewirkt Fe eine Erniedrigung der Verflüchtigung je nach den vorhandenen Mengen Fe. Jedes Pt scheint etwas Fe zu enthalten. Die Verflüchtigung von Rh-haltigem Pt ist geringer, als diejenige von reinem Pt bei allen Tempp. über 900°, diejenige von Ir-haltigem Pt ist oberhalb 900° viel größer, als diejenige von reinem Pt, und nimmt mit dem Ir-Gehalt und der Temp. zu. Es scheint ohne Einw. auf die Verflüchtigung zu sein, ob man beim Erhitzen die Temp. von 700 auf 1200° steigert oder von 1200 auf 700° fallen läßt. Pt nimmt bei 1000° in einer oxydierenden Atmosphäre in Ggw., aber nicht in Berührung mit SiO_2 anscheinend kleine Mengen SiO_2 auf. Der Gewichtsverlust nach dem Erhitzen durch in HCl l. Stoffe ist von Tiegel zu Tiegel verschieden und kann groß sein; er ist verhältnismäßig größer bei niederen, als bei höheren Tempp. Alle durch Erhitzen, Säurebehandlung und Fe-Diffusion verursachten Verluste nehmen anscheinend nach der ersten Behandlung unvermindert ihren Fortgang. Es betrug z. B., bezogen auf 100 qcm Oberfläche, die Gewichtszunahme (+) und -abnahme (—) in mg bei den Tiegeln mit:

	0,05% Ir			0,9% Ir		
Oberfläche qcm	77			78		
Temperatur	700°	1000°	1200°	700°	1000°	1200°
beim Erhitzen	+0,004	—0,077	—0,812	—0,028	—0,374	—1,001
bei Säurebehandlung	—0,014	—0,008	—0,068	—0,052	—0,137	—0,074
Fe als Fe_2O_3 mg	0,016	0,012	0,078	0,032	0,093	0,100

	0,2% Rh		
Oberfläche	106		
Temperatur	700°	1000°	1200°
beim Erhitzen	+0,010	—0,081	—0,830
bei Säurebehandlung	—0,047	—0,023	—0,123
Fe als Fe_2O_3 mg	0,016	0,011	0,072.

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 487—90. Juni [17/4.] 1916. Washington. Bureau of Standards.) RÜHLE.

Organische Chemie.

R. Wolffenstein, *Über Tonerdesalzlösungen und die Beeinflussung derselben durch Alkalisulfat.* (Vgl. A. LOEWY und R. WOLFFENSTEIN, Biochem. Ztschr. 78. 97; C. 1917. I. 257.) Alkalisulfathaltige Lsgg. von ameisensaurer Tonerde (*Ormicet*) zeigen beim Erhitzen ein ähnliches Verhalten, wie kaliumsulfathaltige Lsgg. von essigsaurer Tonerde, nämlich B. eines starken Nd., der beim Erkalten allmählich wieder verschwindet. Der sich in verd. Lsgg. reichlicher als in konz. bildende Nd. besteht aus basisch schwefelsaurem Tonerdehydrat; Ameisensäure und Alkalisulfat fehlt in dem Nd. Das im Sinne der Gleichung:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6HCOONa = 2Al(HCOO)_3 + 3Na_2SO_4$$

entstandene Aluminiumformiat wird beim Erwärmen der Lsg. hydrolytisch zers. unter B. von basischem Aluminiumsulfat und Abspaltung freier Ameisensäure. Da der exsiccatortrockene Nd. nur 25, bezw. 24,4, der bei 120° getrocknete Nd. nur 28,4% H_2SO_4 enthielt, so erklärt sich dadurch das Freiwerden der Ameisensäure ohne weiteres; es kann nur diejenige Menge Ameisensäure, welche der im Ton-

erdend. enthaltenen H_2SO_4-Menge äquivalent ist, an Alkali als Natriumformiat gebunden werden. — Ganz analoge Verhältnisse liegen bei der Arsenicbuchprobe der essigsauren Tonerdelsg. mit Kaliumsulfat vor. Auch hier besteht der sich beim Erhitzen bildende Nd. aus basisch schwefelsaurer Tonerde. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 27. 476—82. [6/12.* 1917.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

W. A. Drushel und G. S. Simpson, *Die relative Beständigkeit von halogensubstituierten aliphatischen Säuren in wässeriger Lösung.* Die Beständigkeit der halogensubstituierten Essigsäuren gegen W. bei 70° auf Grund von Unterss., bei denen die Behandlung mit W. teils bei dieser, teils bei höherer Temp. ausgeführt, u. der Grad der Hydroxylierung außer durch Titration mit NaOH auch durch solche mit $AgNO_3$ ermittelt wurde, ergibt sich in folgender Reihenfolge, bezogen auf die Beständigkeit der unbeständigsten als Einheit: *Trichloressigsäure* 1, *Bromessigsäure* 1,2, *Jodessigsäure* 3,6, *Chloressigsäure* 26, *Dichloressigsäure* 120. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2453—60. Nov. [3/9.] 1917. New Haven [Conn.]. Kent Chem. Lab. of YALE Univ.) SPIEGEL.

Marcel Delépine, *Komplexe Salze. XIII. Über die Darstellung des Kaliumiridotrioxalats und die optische Spaltung der Iridotrioxalate.* Vf. zeigt an der Hand von Figuren, daß das *Kaliumiridodipyridinodioxalat* nach der WERNERschen Theorie in drei raumisomeren Formen, einer symm. Trans-Form und zwei asymm., enantiomorphen Cis-Formen existieren mußte. Aus der Konfiguration dieser Salze würde sich vielleicht die Konfiguration der vom Vf. beobachteten zwei Reihen von *Iridodipyridinotetrachloriden* aufklären lassen. Als Vorarbeit hierzu hat Vf. zunächst untersucht, ob sich das *Kaliumiridotrioxalat* selbst in optische Isomere spalten läßt. Dies gelang in der Tat über das Strychninsalz.

Racemisches Kaliumiridotrioxalat, $Ir(C_2O_4)_3K_3 + 4H_2O$. Aus Kaliumhexachloroiridit und Kaliumoxalat in W. bei 130° (10 Stunden) oder durch langes Kochen (50 Stunden). Man erhält zuerst das KCl-Doppelsalz (s. u.) das in wss. Lsg. dissoziiert. Orangegelbe Krystalle. Bemerkenswert ist, daß die optisch-aktiven Kaliumiridotrioxalate kein solches Doppelsalz liefern. — $2Ir(C_2O_4)_3K_3, KCl + 8H_2O$. Rhomboedrische Krystalle. Ist in Lsg. nur bei Ggw. eines KCl-Überschusses beständig. — *Strychnin-d-iridotrioxalat*, $Ir(C_2O_4)_3H_3, (C_{21}H_{22}O_2N_2)_3 + 2,5$- oder $4H_2O$. Gelbe Nadeln mit $2,5H_2O$ bei schnellem Abkühlen der Lsg. In Berührung mit der Lsg. verwandeln sich die Nadeln allmählich in gelbe Prismen mit $4H_2O$. $[\alpha]_D = +11,3°$ für das Salz mit $4H_2O$ (0,3096 g in 50 ccm) $= +11,8°$ für das wasserfreie Salz. — *Strychnin-l-iridotrioxalat*, $Ir(C_2O_4)_3H_3, (C_{21}H_{22}O_2N_2)_3 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D = -58,4°$ für das wasserfreie Salz. — *Kalium-d-iridotrioxalat*, $Ir(C_2O_4)_3K_3 + 2H_2O$. Aus dem Strychninsalz mit KOH. Orangegelbe Prismen; leichter l. als das racemische Salz. $[\alpha]_D = +82,2°$ für das Salz mit $2H_2O$, $+87,6°$ für das wasserfreie Salz. — *Kalium-l-iridotrioxalat* von gleichen Eigenschaften. $[\alpha]_D = -81,2$, bezw. $-87,6°$. — *Barium-d-iridotrioxalat*, $[Ir(C_2O_4)_3]_2Ba_3 + 15H_2O$. Aus dem Strychninsalz mit Barytwasser. Gelbe Nadeln. $[\alpha]_D = +62,5°$ für das wasserhaltige, $+75,2°$ für das wasserfreie Salz, swl. in k. W. — *Barium-l-iridotrioxalat* von gleichen Eigenschaften. $[\alpha]_D = -62,5$, bezw. $-75,2°$. — *Silber-d- u. l-iridotrioxalat* konnten nicht rein erhalten werden. Gelbe amorphe Pulver; sll.

Die Rotationsdispersion der Iridotrioxalate ist schon von BRUHAT (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 223; C. 1915. II. 1097) untersucht worden. Das trockene Kalium-l-iridotrioxalat zeigt bei 120° keine Racemisierung. In k., wss. Lsg. zeigten die aktiven Salze nach ca. 2 Jahren deutliche Racemisierung. In der Hitze findet die Racemisierung schneller statt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 21. 157—72. August. [17/6.] 1917. Paris. Ecole supérieure de Pharmacie.) POSNER.

Hugo Krause, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Glykokoll und Glykokollmetallsalze.* Bei Einw. von technischem Formalin auf Glykokoll entsteht ein Prod., dessen Zus. der Formel $C_7H_{14}O_5N_2$ entspricht. Bieten auch die physikalischen Eigenschaften keine Gewähr der Einheitlichkeit, so spricht doch dafür die stets gleiche Zus. bei verschiedener Art der Darst. und die entsprechende der Salze, die aus Glykokollsalzen und Formalin gewonnen wurden. Es wird dafür die nebenstehende Konstitutionsformel aufgestellt. Bei Verwendung von technischem Formalin wird aber nur 1 Mol. CH_2O auf 1 Mol. Glycin verbraucht, was zu der Ansicht führt, daß der in dem technischen Prod. enthaltene CH_3OH an der Rk. beteiligt sei nach der Gleichung:

$$CH(OH)<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$$

$$2NH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + 2CH_2O + CH_3\cdot OH = C_7H_{14}O_5N_2 + 2H_2O.$$

Verwendet man von CH_3OH freien Formaldehyd, so entsteht, wenn nicht sehr großer Überschuß davon benutzt wird, das Prod. nur in geringen Mengen u. neben größeren Mengen Ameisensäure, so daß dann die Gleichung:

$$4CH_2O + 2NH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H = C_7H_{14}O_5N_2 + H\cdot CO_2H + H_2O$$

gelten dürfte. Die Rkk. der Verb. sprechen für die angenommene Konstitution. Bei trocknem Erhitzen und bei Kochen mit W. entstehen $CH_2\cdot OH$ und A., bei Acetylieren ein Monoacetylderivat, bei Oxydation mit wenig CrO_3 in geringer Menge Aceton, das in etwas größerer auch bei einigen Zersetzungsreaktionen von Salzen beobachtet wurde. Glycin läßt sich aus der Verb. leicht zurückgewinnen.

Oxytrimethylenglycin, $C_7H_{14}O_5N_2$, wird aus der bei 72-stdg. Erwärmen von 20 g feingepulvertem Glykokoll und 44 ccm Formalin auf 38—40° erhaltenen Lsg. durch Aceton als zähflüssige M. gefällt, die nach mehrfachem Durchkneten mit frischem Aceton unter absol. A. durch Kältemischung zum Erstarren gebracht, dann unter A. gepulvert, abgesaugt, mit absol. A., zuletzt mit absol. Ä. gewaschen und im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 getrocknet wird. Weißes oder schwachgelbes, amorphes Pulver, an Luft rasch zu klebriger M. zerfließend, sintert bei 73—75°, zersetzt sich bei etwas stärkerem Erwärmen unter Aufschäumen u. Braunfärbung und B. von A., CH_3OH, H_2O u. CO_2, fast beliebig l. in W., unl. in absol. A., Ä., Aceton, Chlf. Wss. Lsg. gibt mit fuchsinschwefliger S. Aldehydreaktion (teilweise Zers.?); $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rot. Bei Kochen mit W. werden CH_2O, $CH_3\cdot OH$ und $C_2H_5\cdot OH$ abgespalten und Glykokoll zurückgebildet, beim Erwärmen mit HCl oder H_2SO_4 CH_2O abgespalten. Die S. entbindet CO_2 aus Carbonaten und liefert, bei Ggw. von CH_2O u. möglichst wenig W. unter Anwendung von Phenolphthalein titriert, annähernd den theoretischen Wert für zweibasische Säure. — *Na-Salz*. $Na_2C_7H_{12}O_5N_2 + H_2O$, weißes, amorphes Pulver von stark alkal. Rk., sll. in W., zerfließlich, unl. in organischen Mitteln. — *Ca-Salz*, $CaC_7H_{12}O_5N_2 + 2H_2O$, sll. in W., nur wenig hygroskopisch. — *Ba-Salz*, $BaC_7H_{12}O_5N_2 + 3H_2O$, scheidet sich aus dem Gemisch von konz. Lsg. des Glycinsalzes mit Formalin bei 50° als Krystallbrei aus; mkr., flache Stäbchen und Blättchen, nicht hygroskopisch, l. in W. von 18° 1 : 22, viel leichter in 25%ig. Lsg. von $BaCl_2$, kaum l. in verd. A. (2 : 1). — *Mg-Salze*. $MgC_7H_{12}O_5N_2 + 1/4 C_7H_{14}O_5N_2 + 2 1/2 H_2O$, amorph, ziemlich hygroskopisch, in wss. Lsg. schwach alkal.; $MgC_7H_{12}O_5N_2 + 3H_2O$, bei Behandlung der Lsg. des vorigen mit Überschuß von MgO bei 45°, mit ähnlichen Eigenschaften. — *Cu-Salz*, $CuC_7H_{12}O_5N_2 + 3CH_2O$, krystallisiert aus der beim Erwärmen von Glykokollkupfer mit Formalin auf 50—52° zunächst erhaltenen Lsg. in tiefblauen, mkr., flachen Blättchen mit etwas unregelmäßigen Kanten, in W. bei 1 : 3000 noch nicht gel., bei längerem Stehen damit aber anscheinend unter Abspaltung von CH_2O in Lsg. gehend. — *Ag-Salz* entsteht wohl als weißer Nd. in konz. Lsg. des Ca-Salzes

in Formalin, zersetzt sich aber alsbald unter Gelbfärbung zu $AgC_3H_6O_3N$, wobei CH_3OH abgespalten wird, vermutlich dem Ag-Salz des noch unbekannten *Oxymethylglycins*, $CH_2(OH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. — *Acetylverbindung*, $C_7H_{13}O_3N_2\cdot CO\cdot CH_3$, amorphes Pulver, unbegrenzt l. in W., sehr hygroskopisch, spurenweise l. in A. und CH_3OH, unl. in Ä., Chlf. u. Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 136—50. 12/1. 1918. [4/10. 1917.] Dresden. Privatlab.) SPIEGEL.

J. R. Bailey und H. L. Lochte, *Die Umwandlung von Methylenaminoacetonitril in Iminoacetonitril.* Es hat sich herausgestellt, daß die Anlagerung von HCN an $CH_2:N\cdot CH_2CN$ unter B. von $NH(CH_2CN)_2$ (BAILEY u. SNYDER, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 935; C. **1915**. II. 70) nur bei Ggw. von HCl erfolgt, für reine HCN aber die Angabe von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. Paris **29**. 1202; C. **1904**. I. 354) über die Nichteinwirkung zu Recht besteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2443 bis 2444. Novbr. [9/8.] 1917. Austin [Texas]. Chem. Lab. of the Univ. of Texas.) SPIEGEL.

Th. von Fellenberg, *Über die Konstitution der Pektinkörper.* Mit Anhang: *Tragant.* Zusammenfassung und Erweiterung von früher schon veröffentlichten Arbeiten (Mitt. Lebensmitteluntersu. u. Hyg. **5**. 225. 256; C. **1914**. II. 942. 943). Nachzutragen ist folgendes: Die *Zus. der Pektine* läßt sich durch die Formel $C_{63}H_{95}O_{52}(CO_2CH_3)_n(CO_2H)_{8-n}$ ausdrücken, wovon aber noch Abweichungen durch die Art der vorhandenen Zuckergruppen wahrscheinlich sind. — *Pektinsäure* hätte mit dem gleichen Vorbehalt die Zus. $C_{62}H_{98}O_{52}(CO_2H)_8$. Die *Alkalisalze* sind ll., werden durch überschüssige Lauge oder Alkalisalze gefällt. *Ba-Salze.* $Ba_4C_{70}H_{98}O_{68}$, durchscheinende Gallerte; $Ba_2C_{70}H_{100}O_{68}$, weniger zusammenhängendes Koagulum, trocknet zu harter, hornartiger M. ein. *Cu-Salz*, $Cu_7(C_{70}H_{97}O_{68})_2$. — *Bassorin.* Die Formel von HILGER und DREYFUS ist vermutlich zu verdoppeln zu $(C_{22}H_{40}O_{20})_n$ mit $nOCH_3$-Gruppen. — *Bassorinsäure* wäre dann $(C_{21}H_{38}O_{20})_n$. Sie wird durch basische Farbstoffe koaguliert, nicht aber durch Eiweiß und Tannin. (Biochem. Ztschr. **85**. 118—61. 12/1. 1918. [22/8. 1917.] Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes.) SPIEGEL.

Anton Skrabal, *Zur Kinetik der alkalischen Verseifung der Kohlensäureester* (Vgl. SKRABAL, Monatshefte f. Chemie **38**. 29. 159; C. **1917**. I. 1074; II. 674; SKRABAL u. SPERK, Monatshefte f. Chemie **38**. 191; C. **1917**. II. 674.) Vf. untersuchte die *Verseifung des Methyl- und des Äthylesters der Kohlensäure* bei 25°. Das erste Alkyl verseift in alkal. Lsg. meßbar; die Geschwindigkeit ist der Ester- und der Hydroxylionkonzentration proportional und etwa von derselben Größenordnung wie die der Essigsäureester (*Dimethylcarbonat*, $k = 5{,}4$; *Diäthylcarbonat*, $k = 1{,}6$). In saurer Lsg. ist die Verseifung ungewöhnlich langsam. Die Verseifung der Kohlensäureester nach der zweiten Stufe ist sowohl in alkal. als in saurer Lsg. praktisch momentan. Die Kohlensäure verhält sich also bei der Verseifung der Ester weder wie eine Dicarbon-, noch wie eine Monocarbonsäure. Bei der zweiten Stufe handelt es sich anscheinend nicht um eine Esterverseifung, sondern vielleicht um einen intramolekularen Vorgang. (Monatshefte f. Chemie **38**. 305—18. 17/10. [8/6.*] 1917. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

M. Stuckgold, *Löslichkeit und Dissoziation einiger Elektrolyte in Äthylurethan.* Nach früheren Beobachtungen sind die Urethane im fl. Zustande stark polymerisiert und müssen daher gute Lösungs- und Dissoziationsmittel für Elektrolyte sein, wie im besonderen am Äthylurethan geprüft werden sollte. Das Äthylurethan von KAHLBAUM schmolz nach Umkrystallisieren konstant bei 49,6°. Es wurde zur Reinigung bei 20 mm Druck destilliert, bis sich seine spezifische Leitfähigkeit nicht mehr änderte. Das Minimum dieser spezifischen Leitfähigkeit betrug $0{,}3\cdot10^{-6}$.

Die Best. der Löslichkeit der Salze wurde durch Schütteln bei 60° vorgenommen. Nach dem Absetzen des ungel. Salzes wurde ein bestimmter Teil der klaren Lsg. herauspipettiert, nach dem Erstarren gewogen, in W. gel. und in geeigneter Weise titriert. Die Ergebnisse vgl. Tabelle:

Salz	g Salz in 100 ccm Lsg. bei 60°	Salz	g Salz in 100 ccm Lsg. bei 60°
KCl	0,105	$(CH_3)_4NBr$	0,221
NaCl	0,132	NH_4J	9,000
NH_4Cl	0,131	RbJ	4,079
NaBr	5,081	KJ	5,810
KBr	0,387	$(C_2H_5)_4NJ$	1,63
RbBr	0,566	$(CH_3)_4NJ$	0,45

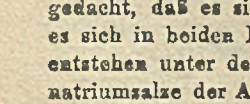
Das Mol.-Gew. des Äthylurethans wurde nach der Formel von DUTOIT und MOJOIU: $M = \frac{0,6\,T(4,8 - \lg p)}{a_2}$, bestimmt, wo p der Dampfdruck bei T absol. und $a_2 = hr$ ist. h ist die Steighöhe in mm, und r der Capillarendurchmesser in mm. Der Assoziationsfaktor beträgt gegen 1,40. Leitfähigkeitsmessungen an NH_4J, KJ, $(C_2H_5)_4NJ$, $(CH_3)_4NBr$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ zeigten, daß die dissoziierende Kraft des Urethans gleich der des Isobutylalkohols ist. Die kryoskopische Konstante wurde mittels Naphthalin, Harnstoff und Nitrotoluol zu 53,2 bestimmt. Mol.-Gew.-Bestst. von KJ, RbJ und NH_4J in Urethan zeigten eine Dissoziation dieser Salze an, nur beim Lithiumsalicylat konnte eine Assoziation bemerkt werden, was nach DUTOIT auch andere Li-Salze in organischen Lösungsmitteln tun sollen. Die DE. bei 60° ist ungefähr 15°:

Temp.	D.	Viscosität
60°	1,0482	0,02357
70°	1,0381	0,01805
80°	1,0280	0,01456.

(Journ. de Chim. physique 15. 502—16. 31/12. 1917. Lausanne. Physik.-Chem. Lab. der Univ.) MEYER.

Dorothy A. Hahn und **C. Pauline Burt** (in Mitarbeit mit **Treat B. Johnson**), *Die Reduktion von 4-Anisalhydantoin-1-essigsäure und ihrem Äthylester.* In einer früheren Mitteilung (JOHNSON und HAHN, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 1263) war beschrieben, daß bei Reduktion der genannten S. durch Zn in Essigsäure oder durch Na-Amalgam in alkoh. Lsg., die durch Zusätze von Essigsäure neutral gehalten wurde, Prodd. entstehen, die bis 315° keine Neigung zum Schmelzen zeigten und in die ursprüngliche S. zurückverwandelt wurden. Es wurde damals daran gedacht, daß es sich um gewöhnliche Isomere handle. Nun wurde gefunden, daß es sich in beiden Fällen um Salze handelt. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam entstehen unter den erwähnten Bedingungen je nach Dauer der Einw. die Mononatriumsalze der Anisal- oder der Anisylverb., in alkal. Lsg. das Dinatriumsalz der gesättigten S. mit offener Kette, mit Zn in Essigsäure ein Zinksalz der entsprechenden ungesättigten S. Der Ester der Anisalhydantoinessigsäure liefert mit Na-Amalgam in neutraler Lsg. den Anisylester.

Natriumsalz der 4-Anisalhydantoin-1-essigsäure (I.), aus h. W. in grünlichgelben Platten, beim Trocknen unter Verlust von W. weiß. — *Na-Salz der 4-Anisylhydantoinessigsäure*, farblose Nadeln (aus A.). — *Äthylester* derselben S., F. 138°.

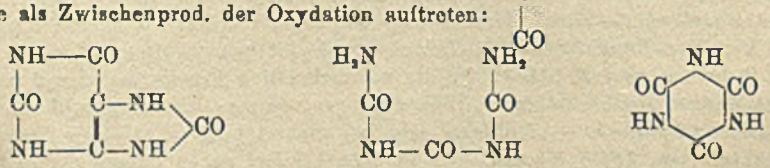


I.

— *Dinatriumsalz des p-Methoxyphenylalaninglycinharnstoffs*, $NaO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4OCH_3) \cdot CO_2Na$, sll. in W., l. in A., l. sich unverändert in Essigsäure. — *Zinksalz der 4-Anisalhydantoinsäure-1-essigsäure*(?), $C_{12}H_{11}O_6N_2Zn$, wl. in W., leichter l. in wss. NH_3. (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2468—72. Novbr. [23/8.] 1917. South Hadley [Mass.]. SHEFFIELD Chem. Lab. of YALE Univ. und Chem. Lab. of Mount Holyoke College.) SPIEGEL.

Josef Reitstötter, *Zur Hemmung der Bildung von Berlinerblau und anderer Reaktionen in $Al(OH)_3$-Solen.* (Vgl. GANN, Kolloidchem. Beih. **8**. 64; C. **1916**. II. 50.) Die Hemmung der B. von Berlinerblau auf Zusatz von $FeCl_3$ zu mit $K_4Fe(CN)_6$ koaguliertem $Al(OH)_3$-Sol wächst ungefähr proportional dem Gehalte des Sols und wird aufgehoben, wenn dem Sol vor oder nach $K_4Fe(CN)_6$ ein anderer koagulierender Elektrolyt zugesetzt wird. Danach dürfte die Erscheinung nicht, wie GANN annahm, auf Umhüllung der $Fe(CN)_6''''$-Ionen durch $Al(OH)_3$ zurückzuführen sein; wahrscheinlicher ist vielmehr folgende Erklärung: Gelangen $Fe(CN)_6''''$-Ion und Fe'''-Ion nacheinander in sehr kleinen Mengen auf die Grenzfläche des $Al(OH)_3$, so können sie bei der Koagulation leicht voneinander getrennt bleiben, so daß die B. des Berlinerblaues gehemmt wird; werden aber je eines der Ionen oder alle beide Ionen durch andere Ionen verdrängt, so kann sich Berlinerblau in der Lsg. bilden. Dessen Teilchen können sich mit den $Al(OH)_3$-Teilchen zu Kolloidkomplexen vereinigen und ausfallen. — Sehr deutliche und regelmäßige Hemmung wurde ferner beobachtet, wenn man ein Kongoblausol dem $Al(OH)_3$-Sol zusetzt und mit einer $NaHCO_3$-Lsg. den Umschlag erzeugt. Wie Kongorot verhielten sich auch Rosolsäure und Benzopurpurin. (Kolloid-Zeitschrift **21**. 197—200. Nov.-Dezbr. [9/10.] 1917. Wien.) SPIEGEL.

E. H. Walters und **Louis E. Wise**, *Die Identität von Cyansäure mit dem sogenannten „Tetracarbonimid"*. Vff. haben schon kürzlich (Journ. of Agric. Research **10**. 85) gelegentlich der Isolierung von Cyanursäure aus Boden auf deren große Ähnlichkeit mit dem Tetracarbonimid von SCHOLTZ, das schon früher (SHOREY u. WALTERS, Journ. of Agric. Research **6**. 1043) als Bodenbestandteil gefunden war, hingewiesen und bestätigen nun die Angaben von MOORE und VENABLE (S. 12), daß beide Substanzen identisch sind. Bei einem Vers., in dem die Oxydation der Harnsäure mit H_2O_2 etwas abgeändert wurde, erhielten sie neben Cyanursäure eine Substanz, die mit *Carbonyldiharnstoff*, $(NH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CO$, übereinstimmte, nur von den vorhandenen Angaben des F. (231—232° oder 233—234°) insofern abwich, als sie sich, ohne zu schmelzen, bei 227° unter Entw. von NH_3 zersetzte. Diese Verb. könnte als Zwischenprod. der Oxydation auftreten:



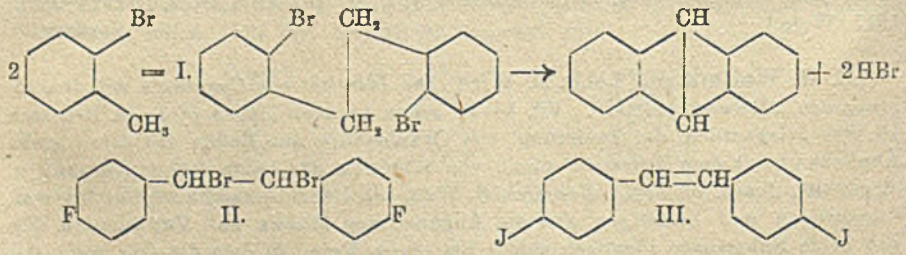
Harnsäure Carbonyldiharnstoff Cyanursäure.

(Journ. Amer. Chem. Soc. **39**. 2472—77. Nov. [20/8.] 1917. Washington [D. C.] U. S. Dep. of Agriculture. Bureau of Plant Industry. Labb. of the Office of Soil Fertility.) SPIEGEL.

Hans Meyer und **Alice Hofmann**, *Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung s. Monatshefte f. Chemie **37**. 681; C. **1917**. I. 391.) Bei Unters. des *Verhaltens aromatischer Halogenverbb. bei Ü*b-

hitzung, die auf o-, m- und p-Verbb. aller 4 Halogene ausgedehnt wurde, wurde festgestellt, daß in allen Fällen sowohl Wasserstoff, als auch Halogen abgespalten wird; von den Halogenen Jod am leichtesten, Fluor am schwersten. Jod wird zum größten Teil, Brom und Chlor spurenweise in elementarer Form erhalten, sonst als Halogenwasserstoff. An Stelle des Halogens tritt H in den aromatischen Kern, wogegen Verkettung der Reste an der Stelle der abgespaltenen Halogensubstituenten nie mit Sicherheit beobachtet wurde. Bei den m- und p-Derivaten tritt mit Ausnahme der Jodverbb. die Halogenabspaltung gegen die Wasserstoffabspaltung und Verkettung sehr zurück. *o-Bromtoluol* liefert außerordentlich glatt nach Gleichung I. *Anthracen*. Bei den Monohalogenbenzolen tritt als Hauptreaktion die B. von parasubstituierten Diphenylen ein. Bei Besetzung der p-Stelle findet o-Kondensation oder Abspaltung des einen Halogenatoms statt, wobei man aus dem Monosubstitutionsprod. die auch aus diesem direkt entstehenden Prodd. erhält.

Namentlich Chlor und Brom machen den Benzolkern widerstandsfähiger, so daß man zur Erzwingung der Rk. viel länger und auf höhere Tempp. erhitzen muß, wie beim Benzol selbst; Fluorbenzol ähnelt in seinem Verhalten dem nichtsubstituierten Stammkörper. Hg-Dampf beschleunigt die Rk. Während o-Bromtoluol Anthracen liefert, gibt m-Fluortoluol das *m-Fluordibenzyl*; aus p-Fluortoluol entsteht fast nur *p-Fluorstilben*, wahrscheinlich neben etwas p-Fluordibenzyl. Beim p-Chlortoluol überwiegt die Beständigkeit des *p-Dichlordibenzyls*, das nur bei andauerndem und hohem Erhitzen in greifbarer Menge in das zugehörige Stilben überging. Die m- und p-Halogenderivate des Toluols zeigen durchaus keine Neigung zur Anthracenbildung.

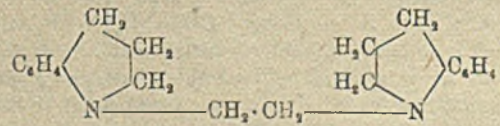


Experimenteller Teil. *Chlorbenzol* setzt sich bei 12-stdg. Erhitzen auf helle Rotglut ungefähr zur Hälfte in *p-Dichlordiphenyl* und *Monochlordiphenyle* um. — *p-Dichlorbenzol* liefert bei vielstündigem Erhitzen auf sehr helle Rotglut neben kleinen Mengen Monochlorbenzol und unverändertem Dichlorbenzol hauptsächlich *Tetrachlordiphenyl*. — *Brombenzol* liefert, besonders bei Ggw. einiger Tropfen Hg, neben Benzol *p-Bromdiphenyl*. *p-Dibrombenzol* gibt beim Erhitzen eine sehr bromreiche Substanz vom F. 210—211°, die wahrscheinlich *Tetrabromdiphenyl* ist, sehr geringe Mengen *Brombenzol* und größere Mengen von *p,p-Dibromdiphenyl* und einem der *o-Dibromdiphenyle*. — *Jodbenzol* gibt bei mehrstündigem Erhitzen *Benzol* und ein Gemisch von *Dijodphenylen*. — *Fluorbenzol* liefert neben unverändertem Anteil *p,p-Difluordiphenyl*, $C_{12}H_8F_2$, vom F. 94—95°, aus dem sich durch Glühen etwas HF abspalten läßt. — *o-Bromtoluol* liefert unter starker HBr-Abspaltung *Anthracen*, wahrscheinlich neben geringen Mengen o,o-Dibromstilben u. o,o-Dibromdiphenyl. — *p-Chlortoluol* gibt hauptsächlich *p-Dichlordibenzyl* neben kleinen Mengen p-Dichlorstilben, dessen Menge durch längeres Erhitzen gesteigert werden konnte. — *p-Fluortoluol* gibt in verhältnismäßig kurzer Zeit und bei nicht sehr hoher Temp. *p,p-Difluorstilben*, woraus mit Wahrscheinlichkeit zu folgern ist, daß das Difluordibenzyl sehr wenig hitzebeständig ist. Difluorstilben ist sehr beständig sowohl gegen Brom, als gegen Wasserstoff; durch mehrwöchentliches Stehen der Lsg. des Stilbens

in Eg. mit Brom-Eg. wurde jedoch *p,p-Difluor-1,2-dibromdibenzyl* (II.) erhalten; Nadeln vom F. 141—142° aus Eg. oder viel A.; swl. in A. — *m-Fluortoluol* gibt beim Erhitzen größere Mengen von *m-Difluordibenzyl*, glänzende Krystalle vom F. 38° aus wenig A. — *p-Jodtoluol* liefert beim Erhitzen neben etwas Toluol, Dibenzyl und Stilben eine größere Menge von *p-Dijodstilben* (III.); farblose Blättchen vom F. 257—259° aus einem Gemisch von A. und Toluol; läßt sich sehr schön sublimieren, ohne dadurch seinen F. zu verändern. — *Benzylchlorid* gibt auch bei hoher Temp. und andauerndem Erhitzen neben *Stilben* und dessen fl. und harzigen Polymerisationsprodd. nur wenig *Toluol* und eine Spur *Dibenzyl*, dagegen kein Phenanthren. (Monatshefte f. Chemie **38**. 141—57. 18/4. [22/2.] 1917. Prag. Chem. Lab. der K. K. Deutschen Univ.) FÖRSTER.

J. v. Braun, K. Heider und E. Müller, *Bromalkylierte aromatische Amine.* II. Mitteilung. (Vergl. S. 81.) Das Äthylanilin zeigt gegen Äthylenbromid ein dem Methylanilin analoges Verhalten; für die noch höheren Homologen, sowie die m- und p-substituierten Derivate des Methyl- und Äthylanilins ist eine völlige Analogie mit Methyl- und Äthylanilin zu erwarten. Bei der Umsetzung von Methyl-o-toluidin mit Äthylenbromid entsteht reichlich das Äthylendiaminderivat, da zur Erzielung einigermaßen guter Ausbeuten länger erwärmt werden muß; da auch das Herausfraktionieren des gebromten Derivates $C_6H_4(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ weniger glatt als in anderen Fällen verläuft, so ist die Ausbeute keine befriedigende. Gar keine Bromderivate konnten bei der Umsetzung von Äthylenbromid mit Tetrahydrochinolin und mit Methyl-α-naphthalin erhalten werden.

I. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\SO_2\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\SO_2\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO$

III. 

Dichloräthylmethylaminophenylmethan, $[CH_2Cl\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4]_2\cdot CH_2$. Aus Bromäthylmethylanilin, Formaldehyd und HCl. Blättchen aus A.; F. 97—98°; l. in A. und Ä. — *Pikrat.* Pulver; F. 147°; swl. in A. — *Dibromäthylmethylaminophenylmethan*, $[CH_2Br\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4]_2\cdot CH_2$. Aus Bromäthylmethylanilin, Formaldehyd und HBr. Schm. bei 115—116°. — Beide Diphenylmethanderivate zeigen mit PbO_2 dieselbe Hydrolrk. wie das Tetramethyldiaminodiphenylmethan u. eignen sich zu denselben mit Hilfe des aliphatischen Halogens durchführbaren Umwandlungen, wie das Bromäthylmethylanilin. — *Phthalimidoäthylmethylanilin*, $C_8H_4O_2:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. Aus Bromäthylmethylanilin und Phthalimidkalium bei 145—150°. Gelbe Krystalle aus A. + W.; F. 109°; sll. in w. A. Gibt beim Erwärmen mit wss. KOH u. einigen Tropfen A. eine Lsg. der entsprechenden Phthalaminsäure, die auf Zusatz von Essigsäure wieder in den Ausgangskörper übergeht. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{19}O_2N_2J$. Aus dem Phthalimidokörper u. CH_3J bei 100°. Schm. bei 165°; wl. in A. — *Saccharyläthylmethylanilin* (I.). Aus Saccharinkalium und Bromäthylmethylanilin bei 145—150°. Schwach gelbe Krystallmasse (aus A.); F. 115°; wl. in A.; l. in verd. SS. ohne Färbung. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{19}O_3N_2SJ$. Schm. bei 150°; wl. in A.; besitzt einen sehr bitteren Geschmack. — *p-Nitrosoverb. des Saccharyläthylmethylanilins* (II.). Grünes Pulver; F. 190°; swl. in A. Gibt ein rötlichgelbes Hydrochlorid. — *p-Aminoderivat des Saccharyläthylmethylanilins*, $C_{16}H_{17}O_3N_3S$. Aus der Nitrosoverb. mittels salzsaurer Zinnchlorürlsg. Rotgelbes

Krystallpulver; F. 111—112°. — Das aus Saccharyläthylmethylanilin, Formaldehyd und HCl entstehende Diphenylmethanderivat bildet eine voluminöse, flockige M.; das mit PbO_2 gewonnene, zugehörige Hydrol ist in saurer Lsg. nicht blauviolett, sondern grün gefärbt. Tiefgrün gefärbt ist auch das aus der Aminoverb. mittels $FeCl_3$ u. H_2S darstellbare „Methylenblau", während eine Reihe anderer Farbstoffe, die aus der Aminoverb. gewonnen werden und den Saccharinkomplex enthalten, so die Analoga des Helianthins, Toluylenblaues usw. keine merkliche Abweichung in der Farbennuance zeigen. — Bei der Umsetzung von Methylanilin mit Äthylenchlorobromid in der früher für Äthylenbromid angegebenen Weise entsteht ein nahezu äquimolekulares Gemisch von Chloräthyl- und Bromäthylmethylanilin. — *Bromäthyläthylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Neben Diphenyldiäthylendiamin aus Äthylanilin u. Äthylenbromid auf dem Wasserbade. Gelbliche, ganz schwach riechende Fl., Kp.$_{15}$ 151—154°. Verbindet sich mit Basen, z. B. mit Äthylanilin zu Diphenyldiäthyläthylendiamin. Reagiert mit Mg in Ä. und mit Na. — *Pikrat.* Krystallinisch; F. 95°. — *Jodmethylat.* Ölig. — *Diphenyldiäthylteiramethylendiamin*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Aus dem Bromäthyläthylanilin in Ä. mittels Na. Erstarrendes Öl; Kp.$_{12}$ 234—236°. — *Pikrat.* F. 190°; swl. in A. — Bei 24-stünd. Erwärmen von 1 Mol. Methyl-o-toluidin mit 3 Mol. Äthylenbromid auf dem Wasserbade entstehen *Bromäthylmethyl-o-toluidin* und *Di-o-tolyldimethyläthylendiamin*, die sich von der unveränderten Ausgangsbase u. voneinander in der Hauptsache durch fraktionierte Dest. trennen lassen. — *Di-o-tolyldimethyläthylendiamin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystallmasse, F. 46—47°; Kp.$_8$ 199—201°. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, mit Chloranil einen ganz schwach bräunlichen Farbenton und mit PbO_2 eine gelbrötliche Färbung. — *Pikrat.* Pulver aus A.; F. 178°; swl. in A. — *Dibromid*, $C_{18}H_{22}N_2Br_2$. Durch Bromieren in Eg. Krystalle aus A., F. 88°. — *Bromäthylmethyl-o-toluidin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Fast farblose Fl., Kp.$_5$ 118—120°. — *Pikrat.* Rotgelber Krystallbrei; F. 90°; ll. in A. — *Bromid* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$. Aus Bromäthylmethyl-o-toluidin und Trimethylamin. Blättchen aus A. + Ä.; F. 173—174°; ll. in A. — *α-Naphthyltrimethylammoniumbromid*, $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$. Neben dem Cyanmethyl-α-naphthylamin aus (käuflichem) Dimethyl-α-naphthylamin mit Bromcyan auf dem Wasserbade. Schm. nach dem Umkrystallisieren bei 160° und zerfällt dabei glatt in Methylbromid und Dimethyl-α-naphthylamin. — *Cyanmethyl-α-naphthylamin*, $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. Gelbliches Öl; Kp.$_5$ 189—191°. Geht bei 5-stünd. Kochen mit 20%ig. HCl quantitativ in *Methyl-α-naphthylamin* (Kp.$_{15}$ 175—176°) über. — Das Verf. eignet sich zur Darst. von Methylnaphthylamin aus Dimethylnaphthylamin. Bei der Umsetzung von Methyl-α-naphthylamin mit Äthylenbromid erhält man ein bromhaltiges Öl, das sich auch bei der Dest. unter stark vermindertem Druck zersetzt. — Aus Tetrahydrochinolin und Äthylenbromid wird neben anderen Prodd. das *Ditetrahydrochinolyläthan* (III.) gewonnen, das aus Ä. krystallisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 273—82. 9/2. 1918. [8/11. 1917.] W[illstätter]-schau. Chem. Inst. d. Univ. u. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

George L. Schwartz und William M. Dehn, *Die Einwirkung von Benzolsulfonylchlorid auf organische Basen in wasserfreiem Äther.* Wie mit anderen Säurechloriden (vergl. u. a. S. 24), verlief die Rk. auch mit Benzolsulfonylchlorid, begünstigt durch Sonnenlicht, unter anfänglicher B. von Additionsprodd. in nichtionischer Rk., was sich u. a. daraus ergibt, daß so gebildete Additionsverbb. nicht durch Einw. von HCl auf die betreffenden substituierten Benzolsulfone erhalten werden konnten. Mit primären und sekundären Basen traten fast stets weitere Rkk. ein nach den Gleichungen:

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot RNH \cdot HCl = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot RNH + HCl$ und $RNH_2 + HCl = RNH_2 \cdot HCl$.

Mit tertiären Basen wurden nicht nur Additionsprodd. des Typus $C_6H_5SO_2Cl \cdot R_3N$, wie mit Acetyl- u. Benzoylchlorid, sondern auch solche des Typus $C_6H_5 \cdot SO_2Cl (R_3N)_2$ erhalten, bei Ggw. von Spuren Feuchtigkeit ferner auch Umsetzungen nach:

$$C_6H_5 \cdot SO_2Cl \cdot R_3N + H_2O = C_6H_5 \cdot SO_3H + R_3N \cdot HCl \text{ und}$$
$$C_6H_5 \cdot SO_3H + R_3N = C_6H_5 \cdot SO_3H \cdot R_3N.$$

Mit *Anilin* entsteht als Nd. Mischung von *Benzolsulfonylanilidchlorhydrat* und Anilinchlorhydrat, im Ä. war Benzolsulfonylanilid gel.; das Additionsprod. entsteht auch bei direkter Einw. von Benzolsulfonylchlorid auf Anilin und ist gegen die dabei benutzte Temp. (110°) ziemlich beständig. — *o-Toluidin* gab als Nd. Mischung von *Benzolsulfonyltoluididchlorhydrat* u. Toluidinsalz. — Bei *m-Toluidin* schied sich ein Gemisch der entsprechenden Verbb. aus, aus der äth. Lsg. wurde *Benzolsulfonyl-m-tolylamid*, Prismen vom F. 95°; l. in Ä. 19 : 100, gewonnen. — *p-Toluidin* lieferte wenig Additionsprodukt. — Ähnliche Ndd. mit wechselndem Gehalte an Additionsprodukten, der in allen Fällen lediglich aus dem Cl-Gehalte berechnet wurde, ergaben sich mit *Propylamin*, *Heptylamin*, *Benzidin*, *Phenylhydrazin*, *Harnstoff*, *Diäthylamin*, *Dipropylamin*, *Diisobutylamin*, *Diisoamylamin*, *Methylanilin*, *Äthylanilin*, *Piperidin*, *Dibenzylamin*, *Tribenzylamin*, *Tripropylamin*, *Triäthylamin*, *Pyridin*, *α-Picolin*, *Chinolin*, *Chinaldin*, *Acridin*, *Antipyrin*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2444—53. November [10/8.] 1917. Seattle [Wash.] Chem. Lab. of the Univ. of Washington.) SPIEGEL.

S. Reich, *Beitrag zur Frage der sterischen Hinderung.* (Mitbearbeitet von R. Salzmann und D. Kawa.) Die Hypothese der *sterischen Hinderung* ist unzureichend, weil sie nicht den vielen diorthosubstituierten Verbb. Rechnung trägt, welche sich normal verhalten. Es handelt sich offenbar um viel verwickeltere Erscheinungen, die Vf. zu studieren beabsichtigt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende: Die Reaktionsfähigkeit der *diorthosubstituierten Aldehyde* bezüglich der PERKINschen Rk. wächst mit dem Gewicht der o-Substituenten, im Gegensatz zur Hypothese der sterischen Hinderung. Wahrscheinlich wird der stereochemische Einfluß der Substituenten Cl u. NO_2 durch deren rein chemischen Einfluß auf die Aldehydgruppe maskiert, indem sie deren Reaktionsvermögen erhöhen. Zwei orthoständige Chloratome erniedrigen das Reaktionsvermögen der COOH-Gruppe bezüglich der Veresterung 12-mal so stark als das Reaktionsvermögen der $COOC_2H_5$-Gruppe bezüglich der GRIGNARDschen Rk., obwohl es sich in beiden Fällen primär um Addition an die CO-Gruppe handelt. Zwei orthoständige Chloratome behindern die Reaktionsfähigkeit der Carboxäthylgruppe gegen Phenylmagnesiumbromid, dagegen nicht die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe bei derselben Rk. Diorthosubstituierter Benzaldehyd kondensiert sich leicht mit Anilin, während Benzaldehyd mit diorthosubstituiertem Anilin nicht reagiert. Vf. hat *2,6-Dichlorbenzonitril* dargestellt und als schwer verseifbar erwiesen. Die von CLAUS und STAVENHAGEN (LIEBIGS Ann. 269. 227) als 2,6-Dichlorbenzonitril beschriebene Verb. ist etwas anderes, vielleicht ein Isomeres. Auch die von SCHULTZ (LIEBIGS Ann. 187. 269) als *2,6-Dichlorbenzamid* beschriebene Verb. hat sich als etwas anderes erwiesen. Die Arbeit zeigt, daß gewisse Rkk. durch die Ggw. von o-Substituenten behindert werden, andere Rkk. aber nicht. Der Grund dieser Verschiedenheit soll später aufgeklärt werden.

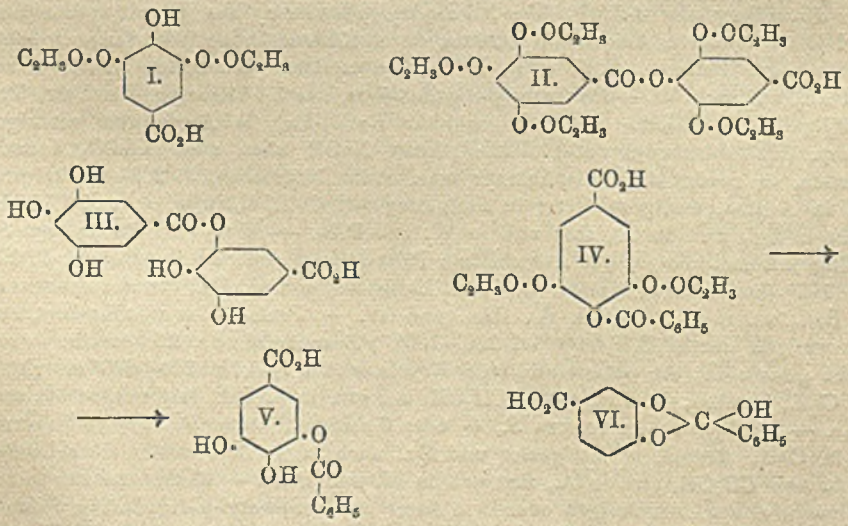
Experimentelles. *2,6-Dinitrobenzaldehyd* wird mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in 2 Stdn. bei 140—150° vollständig in *2,6-Dinitrozimtsäure* übergeführt. — *2,6-Dichlorbenzaldehyd* liefert unter den gleichen Bedingungen nur 30 bis 40%, bei 180° (8 Stdn.) 80% *2,6-Dichlorzimtsäure*. — *2,4,6-Trimethylbenzaldehyd* liefert in gleicher Rk. bei 200° (8 Stdn.) kaum Spuren einer ungesättigten S. —

2,6-Dichlorbenzoesäureäthylester liefert mit Phenylmagnesiumbromid nur ca. 6%, *2,6-Dichlortriphenylcarbinol*, $Cl_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. (Farblose Nadeln, F. 68—69°. Gelbrot l. in konz. H_2SO_4), während *Benzoesäureäthylester* in gleicher Rk. etwa 89% *Triphenylcarbinol* liefert. — *2,6-Dichlorbenzoesäure* wird mit A. und HCl nur zu etwa 0,5%, *Benzoesäure* unter den gleichen Bedingungen zu etwa 81% verestert. *Zimtsäure* wird mit Bromdämpfen (3 Stdn.) vollständig, *2,6-Dichlorzimtsäure* unter gleichen Bedingungen nur zu etwa 17% in das Dibromadditionsprod. übergeführt. — *2,6-Dichlorbenzaldehyd* liefert mit Phenylmagnesiumbromid in guter Ausbeute *2,6-Dichlordiphenylcarbinol*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$. Farblose Krystalle, F. 57°. — *Acetylverb.*, F. 105°. — *2,6-Dichlorbenzaldehyd* reagiert leicht mit Anilin unter B. von *2,6-Dichlorbenzalanilin*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. Hellgelbliche Nadeln, F. 64 bis 65°. — *2,6-Dichlorbenzaldehyd* liefert mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat neben Dichlorzimtsäure *2,6-Dichlorbenzaldiacetat*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CH(OCOCH_3)_2$. Farblose Nadeln aus Lg., F. 85°. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat *2,6-Dichlorzimtsäure*. Nadeln aus verd. A., F. 184°, l. in sd. W. — *2,6-Dichlorphenyl-α,β-dibrompropionsäure*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$. Aus vorstehender S. mit Brom in Eg. Krystalle aus Lg., F. 184°, unl. in sd. W., liefert mit alkoh. Kalilauge folgende beiden Verbb.: *2,6-Dichlorphenylpropiolsäure*, $Cl_2C_6H_3 \cdot C : C \cdot COOH$. Farblose Nadeln aus sd. W., F. 167—168°. — *2,6-Dichlorphenylacetylen*, $Cl_2C_6H_3 \cdot C : CH$. Verästelte Nadeln aus PAe., F. 100°. Beide Verbb. addieren nur 2 Atome Brom und liefern *2,6-Dichlorphenyl-α,β-dibromacrylsäure*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CBr : CBr \cdot COOH$ (F. 171—172°), bezw. *2,6-Dichlor-α,β-dibromstyrol*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CBr \cdot CHBr$ (F. 70—71°).

2,6-Dichlorbenzaldehyd. Farblose Nadeln aus Lg., F. 71°. — *o-Nitrophenylhydrazon*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_4NO_2$. Rote Nadeln, F. 154°, wl. in A. — *p-Bromphenylhydrazon*, $Cl_2C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_4Br$. Braune Nadeln, F. 142°. — *Oxim*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CH : NOH$. Farblose Nadeln aus Lg., F. 146—147°. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *2,6-Dichlorbenzonitril*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CN$. Farblose Nadeln aus Lg., F. 143°. Die von CLAUS und STAVENHAGEN (l. c.) unter diesem Namen beschriebene Verb. ist etwas anderes. Wird von 60%ig. Schwefelsäure bei 150° nur wenig und nur bis zum Amid verseift. — *2,6-Dichlorbenzamid*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CONH_2$. Aus vorstehender Verb. mit Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lsg. Farblose Nadeln aus A., F. 202°. Die von SCHULTZ (l. c.) unter diesem Namen beschriebene Verb. ist etwas anderes. Liefert bei der HOFMANNschen Rk. 2,6-Dichloranilin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 21. 217—25. Oktober. [18/7.] 1917. Genf. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Emil Fischer, Max Bergmann und Werner Lipschitz, *Neue Synthese der Digallussäure und Wanderung von Acyl bei der teilweisen Verseifung acylierter Phenolcarbonsäuren.* Nachdem sich die ursprünglich auf Grund der Synthese aus Dicarbomethoxygallussäure und Tricarbomethoxygalloylchlorid (FISCHER u. FREUDENBERG, LIEBIGS Ann. 384. 242; C. 1911. II. 1532) als p-Verb. angesehene Digallussäure als die m-Verb. erwiesen hat (vgl. FISCHER und FREUDENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1127; C. 1913. I. 1874), wurde eine neue (dritte) Synthese in der Hoffnung, zur p-Verb. zu gelangen, ausgeführt. Statt der Carbomethoxy- wurden die Acetylderivate der Gallussäure benutzt. Aus der *Diacetylgallussäure* (I.), der nach ihrem Verhalten das freie OH in p-Stellung zugeschrieben werden muß, wurde durch Kupplung mit Triacetylgalloylchlorid die krystallisierbare *Pentaacetyl-p-digallussäure* (II.) erhalten; indessen lieferte auch diese bei vorsichtiger Verseifung mit k. verd. NH_3 lediglich die frühere *m-Digallussäure* (III.). Dies deutet auf intramolekulare Verschiebung der substituierenden Gruppe. — Ganz analoge Verschiebungen zeigten sich nun auch bei einfacheren Verbb. ähnlicher Art. Aus

3,5-Diacetylgallussäure entsteht durch $C_6H_5 \cdot COCl$ und Alkali eine Benzoyldiacetylgallussäure (IV.), die bei Abspaltung der Acetylgruppen nicht die erwartete p-, sondern die *m-Benzoylgallussäure* (V.) liefert, wie die B. von 3,4-Dimethyläthergallussäure durch Einw. von Diazomethan und nachfolgende Verseifung zeigt; sie liefert denn auch bei Acetylierung ein dem zur Darst. benutzten isomeres Diacetylderivat, wonach die Verschiebung bei der teilweisen Verseifung von jenem einzutreten scheint. Es ist gleichgültig, ob diese Verseifung durch Alkalien oder NH_3 in der Kälte oder durch Erhitzen mit verd. HCl in essigsaurer Lsg. bewirkt wird. Entsprechend verhalten sich der aus der ersten Diacetylverbindung durch Diazomethan erhältliche Methylester und die *Benzoylcarbonylogallussäure.* — Aus Diacetylprotocatechusäure läßt sich durch vorsichtige Verseifung das bisher nur auf kompliziertem Wege erhaltene m-Monoacetylderivat erhalten. Dieses läßt sich ziemlich glatt benzoylieren, und die Verseifung des so gewonnenen Benzoylacetylderivats liefert wiederum *m-Benzoylprotocatechusäure*, da sie durch Methylierung und spätere Verseifung in *Isovanillinsäure* übergeführt werden kann; das gleiche gilt für die Verseifung des Esters der *p-Benzoyl-m-acetylprotocatechusäure.* — Demnach muß die Wanderung des aromatischen Acyls von einer Phenolgruppe zur anderen als eine allgemeinere Erscheinung gelten, die insofern neuartig ist, als es sich bei den bisher bekannten Fällen stets um Wanderung des Acyls von O zu C oder zu N oder umgekehrt oder von N zu N handelte. Wahrscheinlich findet sie in zwei Phasen statt, erst Entfernung des leichteren Acyls, dann Umlagerung der zunächst gebildeten p-Monoacylverbindung in das m-Derivat (vergl. AUWERS und EISENLOHR, LIEBIGS Ann. 369. 209; C. 1909. II. 1994). Dabei könnte auch ein Zwischenprod. nach Art von VI. angenommen werden, aus dem die m-Benzoylverbindung durch Aufspaltung des O-haltigen Ringes leicht entstehen könnte.



Derivate der Gallussäure. *Triacetylgallussäure.* Zur Darst. größerer Mengen werden 500 g käufliche krystallisierte Gallussäure mit 2,5 kg $(C_2H_3O)_2O$ übergossen und unter häufigem Schütteln allmählich mit 50 g wasserfreiem, gekörntem $ZnCl_2$ versetzt. Die entstandene Lsg. erhitzt man noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad und gießt man nach Abkühlen in ca. 10 l k. W. Die nach kurzer Zeit erstarrte Ausscheidung wird abgesaugt, mit k. W. gewaschen, nach Zerkleinern mit 2—3 l W. übergossen und mit konz. Lsg. von $KHCO_3$ versetzt, bis keine Entw.

von CO_2 mehr eintritt. Die filtrierte und sofort mit HCl versetzte Lsg. liefert ca. 600 g des Triacetylprod., das nach Absaugen, Waschen mit k. W. u. Trocknen über P_2O_5 unter stark vermindertem Druck rein ist. Die Darst. gelingt auch leicht nach der Pyridinmethode. F. 171—172° (korr.), ll. in Chlf., etwas schwerer l. in Essigester, Aceton, A., Eg., swl. in Bzl. u. CCl_4, fast gar nicht l. in PAe. Heißes W. löst erhebliche Mengen, die beim Abkühlen in flächenreichen Prismen oder derberen Formen größtenteils ausfallen, bei längerem Kochen der wss. Lsg. tritt Verseifung bis zu Gallussäure ein. Aus mit W. oder CCl_4 versetzter Lsg. in Aceton entstehen bei langsamem Verdunsten oft gut ausgebildete, große Platten mit W. *Ag-Salz*, farbloser, amorpher Nd., in Berührung mit der Ag-haltigen Mutterlauge bald dunkel; *Cu-Salz*, gut ausgebildete, grünlichblaue, flächenreiche, mkr. Krystalle; beim Trocknen dunkelblau; *Hg-Salz*, krystallisiert. — *Chlorid der Triacetylgallussäure.* Bei Chlorierung in CCl_4 erstarrt die erhaltene Lsg., vom unverbrauchten PCl_5 abgegossen, in Kältemischung zu dickem Brei hübscher Prismen, die sich nach Zugabe von PAe. absaugen und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus CCl_4 mit Hilfe der Kältemischung reinigen lassen. — *3,5-Diacetylgallussäure*, aus Alkalisalz der Triacetylverbindung durch 1 Mol. NaOH bei niederer Temp., aus $CH_3 \cdot OH$ + W. in derben, spießigen, häufig verwachsenen Krystallen mit $1 H_2O$, das bei 76° unter 15 mm Druck entweicht; F. 174—175° (korr.), sll. in A. und Aceton, etwas weniger l. in Essigester, wl. in h. Bzl., ll. in h. W., aus dem sie beim Erkalten größtenteils wieder blattähnlich krystallisiert; gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ keine charakteristische Färbung, mit KCN erst allmählich Rotfärbung. — *Monacetylgallussäure*, als Nebenprodukt bei Darst. der vorigen erhalten, lanzettförmige Nadeln (aus h. W.), F. 225° (Zers.), ll. in CH_3OH, A., h. W., wenig schwerer l. in Essigester u. Aceton; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tiefblaugrün.

Methylester der 4-Methyläther-3,5-diacetylgallussäure, aus Diacetylgallussäure und Diazomethan in Aceton bei Kühlung durch Kältemischung, mkr. langgestreckte Tafeln oder Prismen, F. 68—69°, ll. in den meisten organischen Mitteln außer k. PAe., swl. in k. W. — *Pentacetyl-p-digallussäure*, aus 3,5-Diacetylgallussäure, Triacetylgallussäurechlorid und gut gekühlter NaOH-Lsg. in Aceton bei niedriger Temp. (Kältemischung) unter Rühren; statt NaOH kann auch $KHCO_3$ benutzt werden, es genügt dann Eiskühlung; mkr. dünne Nädelchen, F. 202—203° (korr.), sll. in Aceton, wenig schwerer in Essigester und Chlf., ll. in w. A. und CH_3OH, l. in k. Eg., zwl. in Ä., fast unl. in W. und PAe. — *Methylester der vorigen S.*, häufig millimeterlange, gut ausgebildete Prismen mit schiefen Endflächen, F. 192 bis 193° (korr.), ll. in Aceton, Chlf., w. Essigester und w. Eg., etwas schwerer in w. Bzl., wl. in A., CH_3OH, Ä., PAe. und W. — *Pentacetyl-m-digallussäure*, aus der vorigen durch $(C_2H_3O)_2O$ bei 100—105°, glänzende, derbe, flächenreine (wenn nicht ganz rein, oft wetzsteinförmige) Krystalle (aus Eg.), F. 204—205° (korr.), ll. in Chlf., Aceton, w. Essigester, CH_3OH, A., swl. in h. Bzl., fast unl. in W. und PAe. — *Methylester der vorigen S.*, 4- oder 6-seitige Platten, F. 167—168° (korr.), ll. in Chlf., Aceton, w. Essigester und Eg., auch in w. Bzl., wesentlich schwerer in A. und CH_3OH, swl. in Ä., fast unl. in W. und PAe. — *Methylester der m-Digallussäure*, aus dem vorigen oder dem Ester der Pentacetyl-p-digallussäure durch NH_3 in wss. Aceton in der Kälte; büschelartig vereinigte Nädelchen oder Platten mit 1 Mol. H_2O (aus CH_3OH nach Zusatz von W.), F. 175° unter Aufschäumen, ll. in A., CH_3OH, Essigester, zl. in h. W., wl. in Chlf., Bzl., PAe.; verd. alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ schwarzbraun; h. gesättigte, dann rasch abgekühlte wss. Lsg. gibt mit Leimlsg. milchige Fällung, beim Erwärmen l., und Fällungen mit wss. Lsgg. der Acetate von Pyridin, Chinolin, Brucin und Chinin; 35%ig. alkoh. Lsg. gibt, mit 10%ig. Lsg. von H_3AsO_4 gemischt, nach kurzer Zeit eine Gallerte. — *4-Benzoyl-3,5-diacetylgallussäure*, aus wasserhaltiger Diacetylverb. und $C_6H_5 \cdot COCl$ in

wss.-acetonischer NaOH-Lsg. bei niedriger Temp., Tafeln oder Prismen (aus Bzl.), sintert von 171° an, F. 183—184° (korr.), ll. in A., CH_3OH, Aceton, Essigester, Chlf., Eg. und w. Ä., l. in h. Bzl. ca. 1 : 13, swl. in h. W. und CCl_4, fast unl. in PAe.; alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Methylester* der vorigen, millimeterlange, flache Prismen, mitunter konzentrisch geordnet, F. 138—139° (korr.), zl. in Chlf., Essigester, Bzl., Aceton, h. PAe., etwas schwerer l. in h. A. u. CH_3OH. — *Monoacetylmonobenzoylgallussäure*, Nebenprod. bei Benzoylierung der Diacetylverb., F. 174—176° (korr.), l. in Bzl. — *3-Benzoylgallussäure.* Die partielle Verseifung der 4-Benzoyl-3,5-diacetylgallussäure verläuft am besten durch Erhitzen der Lsg. in Eg. mit verd. HCl; die neue S. krystallisiert aus 50%ig. Essigsäure in charakteristischen, krawattenähnlichen Formen, aus h. W. in prismatischen Nadeln; bei ziemlich raschem Erhitzen Sintern von ca. 205° an, F. gegen 240—242° (korr.) unter Aufschäumen und schwacher Bräunung, ll. in A., CH_3OH, w. Aceton, wenig schwerer in h. Essigester und h. Eg., wl. in Ä., PAe., CS_2, Bzl., Chlf., h. W.; verd. alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ tiefblaugrün, mit KCN nach wenigen Sekunden stark rot. Mit Diazomethan entsteht daraus der *Methylester der 3-Benzoyl-4,5-dimethylgallussäure*, Täfelchen, F. 91—92°, ll. in Aceton, Chlf., Essigester, Bzl., l. in k. A., CH_3OH, Ä., fast unl. in h. W., in Bzn. in der Wärme ll., in der Kälte viel weniger; wird durch verd. NaOH in CH_3OH zu *3,4-Dimethyläthergallussäure* verseift. — *Methylester der 3-Benzoylgallussäure*, aus dem Ester der 4-Benzoyl-3,5-diacetylgallussäure in Aceton durch k. verd. NH_3, derbe, flächenreiche Platten, oft hübsche Prismen mit schiefen Endflächen (aus CH_3OH), F. unscharf 173—175° (korr.), ll. in Aceton, w. Essigester, Eg., A., CH_3OH, zwl. in h. Bzl. und W.; die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ tiefbläulichgrün.

Methylester der 3-Benzoyl-4,5-diacetylgallussäure, durch Methylierung der S. oder durch Erhitzen des vorigen mit $(C_2H_3O)_2O$ auf 100°, 6-seitige Tafeln, F. 110 bis 111°, ll. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., w. A. u. CH_3OH, zl. auch in w. PAe. — *3-Benzoyl-4,5-diacetylgallussäure*, unterscheidet sich von der 4-Benzoyl-3,5-diacetylverb. durch Krystallform, meist dünne, gebogene Nadeln, F. 177—178° (korr.) und weit geringere Löslichkeit in sd. Bzl. — *3-Benzoyl-4,5-carbonylogallussäure*, aus Carbonylogallussäure, $C_6H_5 \cdot COCl$ und Pyridin in Chlf., dünne, sechseckige Tafeln mit zwei sehr stumpfwinkligen Diagonalecken (aus Eg.), F. 207—210° (korr.) unter Gasentw., ll. in Aceton, w. Essigester und Eg., weniger l. in w. A., Chlf., Bzl. und Ä., swl. in CCl_4, fast unl. in PAe. und W.; Lsg. in A. und in wss. $KHCO_3$ wird leicht zers., beim Kochen der wss. Lsg. Zerfall in CO_2 und 3-Benzoylgallussäure; Acetonlsg. der reinen S. wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt, Lsg. in wss. $KHCO_3$ tiefrot.

Derivate der Protocatechusäure. *3-Acetylprotocatechusäure*, aus Diacetylprotocatechusäure vom F. 157—158° durch verd. NaOH in der Kälte, flache, zentrisch geordnete Prismen (aus W.), F. 202—203° (korr.), zl. in A., Aceton und h. W., etwas schwerer in Essigester, swl. in h. Bzl. und Chlf.; wss.-alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Die S. ist wahrscheinlich identisch mit der von CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1476) beschriebenen vom F. 197—199°. — *Methylester der 3-Acetyl-4-methyläther-protocatechusäure*, aus der vorigen Verb. durch Diazomethan in Aceton, dünne, vielfach übereinander gelagerte, meist 4- oder 6-seitige Tafeln, F. 87—88°, liefert bei Verseifung Isovanillinsäure. — *4-Benzoyl-3-acetylprotocatechusäure*, aus der 3-Acetylverb. durch C_6H_5COCl in Chlf. in Ggw. von Pyridin; wetzsteinförmige Nädelchen, F. 154—155° (korr.), ll. in Aceton, Essigester, w. Bzl., Xylol, Eg. und Chlf., etwas weniger l. in A., Ä. und h. CCl_4. — *Methylester der vorigen S.*, aus dieser durch Diazomethan in Aceton, schräg abgeschnittene, spießige Prismen, F. 102—103° (korr.), ll. in Chlf., Bzl., Essigester, Aceton, etwas schwerer l. in A. und Ä., wl. in PAe. — *3-Benzoylprotocatechusäure*,

aus der vorigen S. durch Erhitzen mit verd. HCl in Essigsäure, kleine, farblose, flache Nädelchen, F. 225—227° (korr.), ll. in A. und Aceton, etwas schwerer in Essigester, swl. in W., Bzl., Chlf.; wss.-alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine charakteristische Färbung. — *Methylester der 3-Benzoyl-4-methylätherprotocatechusäure*, aus der vorigen Verb. durch Diazomethan in Aceton, sechseckige Tafeln, F. 101 bis 102°, ll. in Aceton, Essigester, Chlf. und Bzl., schwerer in A., CH_3OH, Ä. und besonders PAe.; gibt bei Verseifung Isovanillinsäure. — *Methylester der 3-Benzoylprotocatechusäure*, aus dem Ester der 4-Benzoyl-3-acetylverb. durch k. verd. NH_3 in Aceton, sechseckige, meist wohlausgebildete Tafeln, F. 153,5—155° (korr.), zl. in Aceton, w. A. und Essigester, schwerer l. in w. Bzl. oder Chlf., wl. in PAe. — *Methylester der 3-Benzoyl-4-acetylprotocatechusäure*, aus dem vorigen durch $(C_2H_3O)_2O$ in Ggw. von Pyridin, sehr lange, schmale, oft zentrisch angeordnete Prismen, F. 54—55°, leichter l. in PAe. als die isomere Verb., zl. in A. und CH_3OH, ll. in Aceton, Ä., Bzl., Essigester, Chlf. — *Methylester der 4-Benzoyl-3-methylätherprotocatechusäure*, durch Benzoylieren von Vanillinsäuremethylester in Ggw. von Pyridin; zentrisch geordnete, prismatische Nadeln, F. 104°, sll. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., schwerer l. in A., CH_3OH, Ä. und w. Bzn., swl. in W. Ist wahrscheinlich identisch mit der von TIEMANN und KRAAZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2068) durch Oxydation von Benzoyleugenol erhaltenen Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 45—79. 12/1. 1918. [20/11. 1917.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Danica Mrazek, *Über das Verhalten der Alkalisalze der Polyoxybenzoesäuren bei höherer Temperatur.* Es wird untersucht, ob beim Erhitzen der Salze der *Polyoxybenzoesäuren* Umlagerungen entsprechend der Umlagerung der Salicylsäure in p-Oxybenzoesäure stattfindet. Eine derartige Umwandlung ist in keinem der untersuchten Fälle, weder bei *Dioxy-*, noch bei *Trioxybenzoesäuren* zu konstatieren, vielmehr tritt bei Tempp. unter 300° Abspaltung von CO_2 und B. des betreffenden Phenols ein, mitunter bei gleichzeitiger Anlagerung der abgespaltenen CO_2, wobei *Polyoxyphthalsäuren* entstehen. — *β-Resorcylsäure*, als Monokaliumsalz, gibt bei 200° im H_2-Strom *Resorcin*, CO_2 und *α-Resodicarbonsäure*, F. 275°, neben unveränderter *β*-Resorcylsäure; bei Überschuß von KOH hauptsächlich harzige Prodd. Das Na-Salz liefert ein Harz, vielleicht $C_{12}H_{10}O_8$. Das Monolithiumsalz gibt ebenfalls Resorcin, CO_2, *α*-Resodicarbonsäure u. ein Harz neben unveränderter Resorcylsäure. — Aus *α-resorcylsaurem Kalium* entsteht bei 330° wenig CO_2, eine Spur Resorcin und unveränderte *α*-Resorcylsäure; Dioxyphthalsäure entsteht nicht. Das dreibasische K-Salz verträgt 340° ohne Zers. — *Protocatechusäure* (K-Salz) gibt bei 300° *Brenzcatechin*, CO_2, und *Brenzcatechindicarbonsäure*, F. 290°. Das Na-Salz gibt keine Brenzcatechindicarbonsäure. — *Gentisinsäure* (K-Salz) bildet bei 200° *Hydrochinon*, aber keine Dioxyphthalsäure. — *Gallussäure* (K-Salz) gibt bei ca. 200° *Pyrogallol* und *Trioxyphthalsäure*. — *Pyrogallolcarbonsäure* (K-Salz) verliert bei 205° (zum Schluß 300°) CO_2, doch findet keine Anlagerung von CO_2 statt. (Monatshefte f. Chemie 38. 211—18. 20/8. [15/3.*] 1917. Graz. Chem. Lab. d. K. K. KARL-FRANZENS Univ.) FÖRSTER.

E. Müller, *Über eine neue Synthese der Tropasäure.* Setzt man Phenylessigsäureester u. Ameisensäureester nach der Vorschrift von WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 291. 147; C. 96. I. 1233) in Ggw. von Na in Ä. um, so erhält man den Formylphenylessigsäureester, und zwar ein Gemisch der *α*- und der *γ*-Form, das beim Erwärmen fast vollständig in die fl. *α*-Form übergeht. Reduziert man den Formylphenylessigester (die fast reine *α*-Form oder das Gemisch der *α*- und *γ*-Form) in Ä. mittels Aluminiumamalgam unter zeitweisem Zusatz von einigen Tropfen W., so gewinnt man den *Tropasäureäthylester* in einer fast der Hälfte des angewandten

Formylphenylessigesters entsprechenden Menge. Der Athylester wird durch 60° warmes Barytwasser zur *Tropasäure*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$, verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 252—55. 9/2. 1918. [8/11. 1917.] Warschau. Chem. Inst. d. Univ. u. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

J. Bougault, *Semicarbazone von α-Ketosäuren, Acidylsemicarbazide und Acidylsemicarbazidsäuren.* Die *Semicarbazone* gewisser *α-Ketosäuren* geben drei verschiedene, sehr charakteristische Rkk. Mit Alkali liefern sie *as-Dioxytriazine* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 11. 5; C. 1916. II. 742; Ann. Chim. [9] 5. 317; C. 1916. II. 1030), mit Jod u. Natronlauge liefern sie *α-Jodäthylencarbonsäuren*, worüber später berichtet werden soll, während sie mit Jod u. Natriumcarbonat die um ein Kohlenstoffatom ärmeren *Acidylsemicarbazide* liefern (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; C. 1917. I. 12. 65; II. 157). Nachzutragen ist folgendes: Die Acidylsemicarbazide können beiden folgenden Formeln entsprechen. Die hier dargestellten

I. $R \cdot C \leqslant^{OH}_{N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}$ II. $R \cdot C \leqslant^{O}_{NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}$

Acidylsemicarbazide zeigen deutlich basischen Charakter und entsprechen daher offenbar der Formel II. Die früher auf dem gewöhnlichen Wege von anderen Chemikern erhaltenen Acidylsemicarbazide zeigen dagegen sauren Charakter und entsprechen daher der Formel I. Vf. schlägt daher vor, nur die der Formel II. entsprechenden Körper als *Acidylsemicarbazide*, die der Formel I. entsprechenden dagegen als *Acidylsemicarbazidsäuren* zu bezeichnen.

Experimenteller Teil. *Phenacetylsemicarbazid*, $C_9H_{11}O_2N_3$ (II. R = $C_6H_5 \cdot CH_2$). Aus Phenylbrenztraubensäuresemicarbazon mit Jod und Soda. Farblose Krystalle, F. 156°. — $C_9H_{11}O_2N_3$, HCl. Farblose Prismen aus A., F. 170°. — *Benzoylsemicarbazid* (II. R = C_6H_5) analog aus Phenylglyoxalsäuresemicarbazon. Nadeln. F. 240°, unl. in den meisten Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Krystallinischer Nd. aus A. + Ä., F. 185° unter Zers. — *Phenylpropionylsemicarbazid* (II. R = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$) analog aus dem Semicarbazon der Benzylbrenztraubensäure. Farbloses Krystallpulver, F. 192°, zll. in sd. A. — Hydrochlorid. Krystalle aus A. und Ä. — *Trimethylacetylsemicarbazid* [II. R = $(CH_3)_3C$] analog aus dem Semicarbazon der Trimethylbrenztraubensäure. F. 215°. — *α-Phenyl-β-oxy-β-phenylpropionylsemicarbazid* oder *α-Phenylcinnamylsemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, analog aus dem Semicarbazon des α-Oxy-β,γ-diphenyl-γ-oxybutyrolactons. Feine Nädelchen, F. 230°, unl. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in sd. A. — Hydrochlorid. Krystalle, F. 210°. Die bisher als *Benzoylsemicarbazid* bezeichnete, aus Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid und Semicarbazid entstehende Verb. vom F. 225° (WIDMANN, CLEVE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 378; C. 98. I. 846) hat die Konstitution I. (R = C_6H_5), da sie deutlich sauren Charakter zeigt, und ist daher besser als *Benzoylsemicarbazidsäure* zu bezeichnen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 21. 189 bis 190. September. [26/6.] 1917.) POSNER.

S. Reich und P. Morel, *Nitrierung der Benzoylameisensäure.* Während die COOH-Gruppe einen neu eintretenden Substituenten in m-Stellung orientiert, orientiert die C : C·COOH-Gruppe wider Erwarten in p-, bezw. o-Stellung. Die Vff. weisen nach, daß die Gruppe CO·COOH, wie die Carboxylgruppe in m-Stellung orientiert.

Benzoylameisensäure liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure nur *m-Nitrobenzoylameisensäure.* Krystallinische M. Wurde nicht rein erhalten. Das Nitrierungs-

prod. liefert mit Permanganat nur m-Nitrobenzoesäure. (Bull. Soc. Chim de France [4] **21**. 225—26. Oktbr. [18/7.] 1917. Genf. Organ. chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

J. Bougault, *Methode zur Trennung der stereoisomeren α-Halogenäthylencarbonsäuren (stabil und labil).* Bei der Darst. der *α-Halogenäthylencarbonsäuren* erhält man häufig beide stereoisomere Formen gleichzeitig. Die Trennung durch neutrale Lösungsmittel gelingt nur schwierig und meist nur für das weniger l. Derivat. Wenn die S. unl. in W. ist, gelingt nach einer Beobachtung des Vfs. die Trennung gut, wenn man die Lsg. der K-Salze mit Eg. mäßig ansäuert. Unter diesen Bedingungen wird nur die stabile S. als saures Salz gefällt und kann abgesaugt werden. Die labile S. läßt sich aus den Mutterlaugen gewinnen, indem man diese durch Ausschütteln mit Ä. von Resten der stabilen S. befreit und nach dem Verjagen des Ä. mit Salzsäure fällt. Die Trennung gelingt gut für die *α-Jod-*, *α-Brom-* und *α-Chlorzimtsäuren*, sowie für die *α-Jod-* und *α-Bromphenylcrotonsäuren.* Bei den in W. l. SS. gelingt eine derartige Trennung nicht, weil die sauren Salze bei Ggw. von neutralem Salz sehr leicht dissoziieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **21**. 172—74. August. [2/7.] 1917.) POSNER.

Hans Rupe und Alfred Blechschmidt, *d-Benzylidencampholsäure.* Nach HALLER und MINGUIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1362; C. **1900**. II. 96) entstehen bei der Einw. von Eisessigbromwasserstoff auf Benzalcampher Phenyloxyhomocampholsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$, u. Benzylidencampholsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$. Bei der Wiederholung des HALLER-MINGUINschen Vers. erhielten die Vff. ein Säuregemisch, das neben der Phenyloxyhomocampholsäure die von den genannten Autoren als Benzylidencampholsäure angesprochene „glasige Säure" lieferte. Diese „glasige" Verb. erwies sich indes als ein Gemisch von Phenyloxyhomocampholsäure mit einer kleinen Menge einer wachsartigen, nicht sauren Substanz u. mit einer minimalen Menge einer S., die unmöglich die Benzalcampholsäure sein kann. Die Benzalcampholsäure ist bisher unbekannt. Sie läßt sich indes leicht durch Kochen der Phenyloxyhomocampholsäure mit Ameisensäure gewinnen. Ihre Konstitution wird durch die Oxydation zu Benzoesäure u. d-Camphersäure bewiesen. Die Benzalcampholsäure addiert 2 Atome Br u. 1 Mol. HBr. Die Angabe HALLERS u. MINGUINS, daß Benzalcampher bei viermonatlichem Stehen mit Eisessigbromwasserstoff Brombenzylcampher liefere, trifft nicht zu; es entsteht fast quantitativ dasselbe Hydrobromid, das auch aus der Benzalcampholsäure durch HBr erhalten wird. Während die Reduktion der Benzalcampholsäure durch Natriumamalgam Schwierigkeiten bereitet, läßt sich die ungesättigte S. leicht mit Wasserstoff in Ggw. von Nickel oder kolloidalem Palladium in die d-Benzylcampholsäure überführen.

Die von HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences **113**. 24; C. **91**. II. 349) für die Darst. des *Benzalcamphers* gegebene Vorschrift wird abgeändert. — *d-Phenyloxyhomocampholsäure (Oxybenzylcampholsäure)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$. Beim Erhitzen von Benzalcampher mit bei 0° gesättigtem Eisessigbromwasserstoff und mit gesättigtem, wss. Bromwasserstoff in einer Druckflasche auf 100°. Nadeln aus Eg. + W.; F. 206°; wasserhaltige Nadeln aus verd. A., schm. wasserhaltig bei 196°, nach dem Trocknen im Exsiccator bei 206°. Die Vff. ziehen für die S. die oben benutzte Formel, in der die Hydroxylgruppe in *β*-Stellung zum Phenylrest steht, der von HALLER und MINGUIN benutzten mit *α*-ständigem Hydroxyl (s. Einleitung) vor. — *Äthylester*, $C_{19}H_{28}O_3$. Man führt die S. mittels Thionylchlorids in das Säurechlorid über und kocht dieses mit A. Nadeln aus A. und etwas W.; F. 104°. — *d-Benzalcampholsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$. Beim Kochen von Phenoxyhomocampholsäure mit technischer Ameisensäure von 85—87%. Nadeln

aus Eg. + W.; F. 124—125°; Kp.$_{11}$ 228°; meist ll. außer in W. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonatlsg. unter Eiskühlung Benzoesäure u. d-Camphersäure. — *Methylester*, $C_{18}H_{24}O_3$. Aus der S. durch aufeinander folgende Einw. von Thionylchlorid und Methylalkohol. Nadeln aus A. + W.; F. 97,5—98°; Kp.$_{11}$ 189°. — *Äthylester*. Prismen; F. 95—97°. — *Dibromid*, *Dibrombenzylcampholsäure*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$. Aus Benzalcampholsäure und Br in Chlf. im Sonnenlicht unter Eiskühlung. Nadeln aus verd. A.; F. 161°. Gibt beim Kochen mit methylalkoh. KOH eine Verb., die aus verd. A. in Nadeln krystallisiert und bei 139° schmilzt. — *Monobrombenzylcampholsäure*, *Hydrobromid der Benzalcampholsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$. Aus der Benzalcampholsäure in Eg. mittels Eisessigbromwasserstoffs oder bei viermonatlichem Stehen einer Lsg. von Benzalcampher in Eisessigbromwasserstoff. Nadeln aus verd. A., F. 139°. — *d-Benzylcampholsäure*, *Dihydrobenzalcampholsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$. Bei der Einw. von Wasserstoff auf Benzalcampholsäure in verd. A. in Ggw. von Nickelkatalysator oder von kolloidaler Palladiumlsg. Nadeln aus verd. A.; F. 119 bis 119,5°. — *Methylester*, $C_{18}H_{26}O_3$. Aus Benzylcampholsäure durch aufeinander folgende Behandlung mit Thionylchlorid und Methylalkohol. Nadeln aus verd. A.; F. 44°; Kp.$_{13}$ 196—197°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 170—80. 9/2. 1918. [18/10. 1917.] Basel.) SCHMIDT.

Ludwig Paul, *Über die kolloide Natur der γ-Alkaliharzseifen.* Als Harzseife ist nach Vf. nur die aus sodaalkal. Lsg. durch Überschuß von Na_2CO_3 abgeschiedene Substanz anzusprechen, die auf Grund eines noch nicht aufgeklärten Vorganges, jedenfalls aber durch B. einer stark sauren Atomgruppe aus der *γ-Pininsäure* (vgl. S. 51) hervorgeht. γ-Natron- oder Ammoniakharzseife, am besten aus einheitlicher γ-Pininsäure gewonnen, charakterisiert sich durch folgende Rkk.: 1. B. kolloider, fluorescierender Resinatlackfarblsgg., wenn nicht zu konz. Lsg. mit einer verd. Methylviolett- oder Fuchsinlsg. versetzt wird, Lsgg., die sich von den bisher erhaltenen Resinatlackfällungen durch ihre Anwendbarkeit in der Textilfärberei unterscheiden. — 2. Verbindungsfähigkeit mit den KW-stoffen des Petroleums beim Kochen. — 3. B. einer Trübung und Absetzen eines feinen, weißen Nd. bei längerem Stehen von verd. Lsgg. der Natronharzseife in destilliertem W. — 4. Vollbesitz gewisser, den Alkaliharzseifen zukommenden Eigenschaften, nämlich Fällbarkeit durch basische Farbstoffe, durch Leim- und Brechweinsteinlösung (damit in Verb. geringer Gerbungsfähigkeit), Fällbarkeit von Naphtholen u. deren Sulfosäuren unter B. von Doppelverbb., die zur Darst. von Resinatfarben durch Einw. von Diazo- oder Tetrazofarben benutzt werden können.

In eingehenden Ausführungen wird dargelegt, daß die γ-Alkaliharzseifen kolloider Natur sind. Sie stellen Substanzen in hoch kolloiddisperser Verteilung dar, die durch die Resinatlackfarbstoffe der 1. Phase angezeigt wird. Die in kolloiddisperser Lsg. befindlichen feinen Teilchen zeigen ihre suspensoide Unlöslichkeit, also ihren Charakter als äußerst feine kolloide Suspensionen, durch einen Reflex im reflektierten Lichte an, der den Eindruck einer Fluorescenzerscheinung annimmt, und durch die Unfähigkeit, in erstarrte 3%ig. Gelatinelsg. zu diffundieren. Diese suspensoiddispersen Lsgg. der Resinatlackfarbstoffe lassen sich unzersetzt aufbewahren; noch nach ca. 2 Jahren stellten sich die emulsoiden Teilchen bei 900-facher Vergrößerung als winzige kokkenähnliche Gebilde mit hervorragend deutlicher BROWNscher Bewegung dar. Im Gegensatze dazu haben die aus konz. Lsgg. sich bildenden und daher abscheidenden festen Farbstoffe wenigstens teilweise den hoch kolloiddispersen Charakter verloren. Ihre alkoh. Lsg. zeigt nur wenig fluorescenzartigen Reflex und, in W. oder verd. Lsg. von γ-Natronharzseife gegossen, die Resinatfarbslofflacke der 2. Phase in Form eines fluorescenzlosen,

aber immer noch eine feine Emulsion bildenden Nd. Die Farbstoffe der 1. Phase verwandeln sich durch eine ganze Reihe von Substanzen, wie NaCl, besonders aber Metallsalzlsgg., in solche der zweiten; diese sind Körperfarben, während jene, für die Textilfärberei benutzbar, in den kochendheißen Nachbädern bis auf die letzten Spuren den suspensoiddispersen Charakter bewahren. — Die nach alle diesen Erscheinungen hoch kolloiden γ-Alkaliharzseifen werden auch durch kochende Behandlung der absol., jedes kolloiden Charakters entbehrenden *γ-Abietinsäure* mit Alkalien erhalten, in Einklang mit der bekannten Neigung der Alkalien, einen verlorengegangenen kolloiddispersen Zustand wieder herbeizuführen. Dies tritt auch bei Herst. von γ-Ammoniakharzseife ein, die außerdem den Charakter einer Gallerte annimmt. Die Phasenänderung bei den Resinatfarblacken findet ein Analogon bei den *Metallresinaten*, den aus den γ-Alkaliharzseifen mittels Metallsalzen erhaltenen Fällungen, die aber auch noch, ebenso wie später zu beschreibende Umwandlungsprodd., sich mit Lösungsmitteln, namentlich mit den KW-stoffen des Petroleums, zu verbinden vermögen. (Kolloid-Zeitschrift 21. 176—91. Nov./Dez. [5/9.] 1917. Straßburg i/E.) SPIEGEL.

Sven Bodforss, *Über die Kondensation von Aldehyden mit ω-Bromacetophenon und über einige dabei erhaltenen Produkte.* (Vgl. BODFORSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2795; C. 1917. I. 217.) Die Unters. über die B. von Glycidverbb. aus Aldehyden und ω-Bromacetophenon in Ggw. von Natriumäthylat wird fortgesetzt. ω-Bromacetophenon selbst gibt in A. mit Natriumäthylat die beiden „Bromdiphenacyle", die von WIDMAN als cis- und trans-2-Brom-3,4-oxido-3,5-tetrahydrofurane erkannt worden sind. Bekanntlich kondensieren sich o-Oxyaldehyde mit ω-Halogenketonen; so entsteht aus Salicylaldehyd u. Bromacetophenon Benzoylcumaron. Da die Phenole unter ähnlichen Bedingungen Phenoläther des Oxyacetophenons geben, so scheint eine Glycidbildung mit Oxyaldehyden ausgeschlossen. Glycidbildung erfolgt bei der Kondensation von Bromacetophenon mit Benzaldehyd, den drei Nitrobenzaldehyden, p-Chlorbenzaldehyd, Bromanisaldehyd, Nitroanisaldehyd, Brompiperonal, m-Nitrozimtaldehyd, Cuminol u. Terephthalaldehyd. Keine Glycidbildung tritt mit Acetaldehyd, Isobutyraldehyd, Önanthol, Citral, Anisaldehyd, Piperonal, Zimtaldehyd u. p-Toluylaldehyd ein. Im allgemeinen begünstigen negative Radikale die Neigung des Carbonylsauerstoffs zur Glycidbildung, während positive Radikale in entgegengesetzter Richtung wirken. Während Chlor- und Bromacetophenon mit Alkalien leicht „Chlor"- u. „Bromdiphenacyle" geben, zeigt das Chloracetylanisol, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, unter denselben Bedingungen eine große Beständigkeit und läßt sich mit solchen Aldehyden, die mit Bromacetophenon keine Glycidverbb. geben, zu derartigen Körpern kondensieren. Wie bereits früher gezeigt worden ist, reagieren die Ketoxidoverbb. mit Halogenketonen unter B. von Dioxidokörpern. Auch diese Rk. verläuft viel besser in Ggw. von negativen Radikalen. Das Diglycid I. wird zweckmäßig in der Weise dargestellt, daß man zu einer mit Natriumäthylat versetzten Alkohollösung von Benzoylphenyloxidoäthan tropfenweise eine Lsg. von ω-Bromacetophenon hinzufügt. Dadurch wird die Konzentration des Glycids im Vergleich zu der des Bromacetophenons immer groß, so daß die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens dieser beiden Molekülgattungen größer wird als für einen Zusammenstoß zweier Moleküle Bromacetophenon. Da indes die Glycidlsg. von dem Äthylat zers. werden kann, muß ihre Konzentration auf ein Minimum beschränkt werden. Zu diesem Zweck setzt man dem Glycid wechselweise Äthylatlsg. u. Bromacetophenonlsg. in kleinen Portionen zu. Zu einem anderen Typus von Dioxidoverbb. (vgl. Formel II.) gelangt man bei der Kondensation eines Dialdehyds mit Halogenketonen, z. B. bei der des Terephthalaldehyds mit 2 Mol. ω-Bromacetophenon.

I. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH$ ... $CH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C$ ... CH (O)

II. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH$ ... $CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ / CH — C_6H_4 — CH (O)

III. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH$ / $CHO\cdot C_6H_4\cdot CH$ (O)

IV. $C_6H_5\cdot C\cdot CH : C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / N — O

V. $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH$ / $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH$ (O)

VI. $C_6H_5\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / NH — O

VII. $C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / NH — O

VIII. $C_6H_5\cdot C\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / N — $N\cdot CO\cdot NH_2$

IX. $C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot C(NH\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / N — NH

X. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH$ — $CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / $NH\cdot CO\cdot S$

XI. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH$ — $CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / $NH\cdot C(:NH)\cdot S$

XII. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH$ — $CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / $S\cdot C(:NH)\cdot NH$

Benzoyl-o-nitrophenyloxidoäthan. *α-Modifikation*, $C_{15}H_{11}O_4N$. Aus o-Nitrobenzaldehyd u. *ω*-Bromacetophenon in A. mittels Natriumäthylatlsg. Rechtwinklige Prismen aus A.; F. 110°; zl. in A. — *β-Modifikation*, $C_{15}H_{11}O_4N$. Aus der *α*-Modifikation in A. mittels Natriumäthylats. Krystalle; F. 175°; wl. in sd. A.; ll. in Essigester. — *Benzoyl-3-brom-4-methoxyphenyloxidoäthan*, $C_{16}H_{13}O_3Br$. Aus Bromanisaldehyd, *ω*-Bromacetophenon u. Natriumäthylat. Nadeln aus A.; F. 158°; wl. in A. — *Bromanisaldehyd* ist in W. und in NaOH unl., entgegen der Angabe von v. WALTHER u. WETZLICH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 198; C. 1900. I. 909). — *Benzoyl-3-nitro-4-methoxyphenyloxidoäthan*, $C_{16}H_{13}O_5N$. Aus Nitroanisaldehyd, *ω*-Bromacetophenon u. Natriumäthylat in A. + Aceton. Prismen aus Essigester; F. 172—173°; meist wl. — *Benzoyl-x-brom-3,4-methylendioxyphenyloxidoäthan*, $C_{16}H_{11}O_4Br$. Aus Brompiperonal, Bromacetophenon und Natriumäthylat. Nadeln aus A.; F 98—98,5°; sll. — *Benzoyl-m-nitrocinnamenyloxidoäthan*, $C_{17}H_{13}O_4N$. Aus m-Nitrozimtaldehyd, *ω*-Bromacetophenon und Natriumäthylat. Gelbe, schlecht ausgebildete Krystalle aus A., F. 115—116°. — *3-Phenyl-1,2-oxidopropanon-(3)-benzaldehyd-(4')* (III.). Aus 1 Mol. Terephthalaldehyd und 1 Mol. Bromacetophenon in A. mittels Natriumalkoholats neben dem entsprechenden Diglycid. Nadeln aus A., F. 116—119°; ll. in A. — *Anisoylanisyloxidoäthan*, $C_{17}H_{16}O_4$. Aus Chloracetylanisol und Anisaldehyd in A. mittels Natriumäthylats. Rhombische Tafeln aus A., F. 118 bis 119°; sll. in sd. A. — *Acetyldiphenacyl*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus Bromacetophenon u. Benzoylaceton in A. mittels Natriumalkoholats. Würfel, F. 88—89°; ll. in A. Gibt, frisch dargestellt, in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine Braunfärbung. Die Eisenchloridrk. bleibt aus, wenn die Substanz einige Zeit gestanden hat, tritt aber wieder ein, wenn die mit $FeCl_3$ versetzte Lsg. einige Stunden aufbewahrt oder einen Augenblick zum Sd. erhitzt wird. Beim Kochen der alkoh. Lsg. der Acetylverb. mit Natriumhydroxyd entsteht Diphenacyl. — *1,3,5-Triphenyl-2,3,4,5-dioxidopentanon-(1)* (I.). Man bereitet aus Benzaldehyd, Bromacetophenon und Natriumäthylat in A. eine Lsg. von Benzoylphenyloxidoäthan u. gibt zu dieser abwechselnd eine alkoh. Lsg. von Bromacetophenon u. eine alkoh. Natriumäthylatlsg. Nadeln aus A.; F. 156°; zwl. in A.; ll. in Essigester. — Bei der Einw. von HJ auf die *Chlor-* u. *Nitrodiglycide* werden, wie früher berichtet worden ist, zwei Paare isomerer Verbb. erhalten, die als Butadienderivate aufgefaßt werden. Molekulargewichtsbestst. der beiden Nitroisomeren zeigen indes doppeltes Molekulargewicht an. Die Verbb. erhalten also die empirischen Formeln $C_{48}H_{24}O_6N_2$ und

$C_{46}H_{34}O_2Cl_2$. Das früher beschriebene *Diphenyl-5-p-isopropylphenyl-2,3,4,5-dioxidopentanon-(1)* ist nach der Molekulargewichtsbest. monomolekular. — *2,3,5-Triphenyl-2,4,5-trioxypentansäure*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$. Aus dem Triphenyldioxidopentanon beim Kochen mit alkoh. KOH. Nadeln aus A.; F. 178—179° (Zers.); zwl. in A. — *Tribenzoylderivat*, $C_{44}H_{34}O_8$. Aus der Säure in Pyridin mittels Benzoylchlorids. Krystalle aus A. + Lg., F. 150—150,5°. — *Phenylen-1',4'-di-3-phenyl-1,2-oxidopropanon-(3)* (II.). Aus Terephthalaldehyd (2 g) und Bromacetophenon (6 g) in A. mittels Natriumalkoholats. Schuppen aus A.; schm. bei raschem Erhitzen bei 220—222° unter Gelbfärbung; wl. in A. u. Essigester; ll. in Aceton. — *Phenylen-1',4'-di-3-phenylpropenon-(3)*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (v. LENDENFELD, Monatshefte f. Chemie 27. 969; C. 1907. I. 341). Durch Reduktion der zuletzt beschriebenen Oxidoverb. in Eg. mittels KJ oder aus 0,59 g Terephthalaldehyd und 1,0 g Acetophenon in 15 ccm A. mittels 2 ccm 8%ig. NaOH. — Das *Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthan* gibt in Bzl. mit $SnCl_4$ eine *Verb.* $C_{15}H_{11}O_4N, SnCl_4$, die sich in hygroskopischen, gelblichbraunen Krystallen ausscheidet, in Bzl. unl. ist u. sich beim Lösen in A. zers. — *3-Phenyl-5-m-nitrophenylisoxazol* (IV.). Beim Kochen von Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthan in A. mit einem Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin neben dem α-Oxim oder aus gleichen Gewichtsteilen m-Nitro-α-oxybenzalacetophenon u. salzsaurem Hydroxylamin in sd. A. Tafeln aus A.; F. 176—177°; meist wl. — *α-Oxim des Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthans*, $C_{15}H_{12}O_4N_2$. Rechtwinklige Prismen aus A.; F. 121,5°; l. in Alkalien. — *Acetylderivat des α-Oxims*, $C_{17}H_{14}O_5N_2$. Aus dem α-Oxim mittels Acetylchlorids in Pyridin oder beim Kochen in Eg.-Lsg. mit Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure. Krystallschuppen; F. 132—132,5°. — *β-Oxim des Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthans* (V.). Aus Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthan und essigsaurem Hydroxylamin in A. Nadeln aus A.; F. 145°; ll. in NaOH; wird durch KJ in Eg. reduziert; geht bei der Einw. von HCl in das α-Oxim über. — *Acetylderivat des β-Oxims*, $C_{17}H_{14}O_5N_2$. Aus dem β-Oxim mittels Acetylchlorids in Pyridin oder mittels sd. Acetanhydrids. Schiefwinklige Prismen; F. 123°. — *γ-Oxim*, $C_{15}H_{12}O_4N_2$. Entsteht bisweilen beim Umkrystallisieren des β-Oxims aus Methylalkohol. Würfel; F. 153°; geht beim Umkrystallisieren aus A. wieder in das β-Oxim über. — *3-Phenyl-5-m-nitrophenyl-4-* oder *5-oxyisoxazolidin* (VI. oder VII.). Beim Kochen des β-Oxims mit KJ u. Eg. Prismen aus Methylalkohol; F. 145—146°; sll. in SS. u. organischen Lösungsmitteln. Gibt in verd. HCl mit $NaNO_2$ ein öliges Nitrosoderivat. Beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in die trockene Benzollsg. erhält man nach dem Abdampfen im Vakuum gelblichweiße Krystalle, die sehr zersetzlich sind und bei etwa 135—140° unter Zers. schm. — *3-Phenyl-5-m-nitrophenyl-4-oxypyrazoldihydrid-4,5-carbonamid-(1)* (VIII.). Aus Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthan oder aus 1-Phenyl-3-m-nitrophenyl-2-oxy-3-chlorpropanon-(1) mittels salzsauren Semicarbazids und Natriumacetats in A., bezw. Methylalkohol. Prismen aus Eg. + Methylalkohol, F. 162 bis 163° (Zers.); wl. in Methylalkohol und Bzl.; ll. in Eg. Geht beim Kochen mit A. in 3-Phenyl-5-m-nitrophenylpyrazol über. — *Semicarbazon des m-Nitro-α-oxybenzalacetophenons*, $C_{16}H_{14}O_4N_4$. Aus m-Nitro-α-oxybenzalacetophenon, salzsaurem Semicarbazid u. Natriumacetat in sd. A. neben etwas Nitrodiphenylpyrazol. Krystalle aus verd. Methylalkohol; schm. unscharf bei 120—125° (Zers.). — *3-Phenyl-5-m-nitrophenyl-4-oxypyrazoldihydrid-4,5*, $C_{15}H_{13}O_3N_3$. Aus 1-Phenyl-3-m-nitrophenyl-2-oxy-3-chlorpropanon-(1) und Hydrazinhydrat in sd. A. Rhomboedrische Blättchen aus A.; F. 184—185°; zwl. in Methylalkohol und A. — *3-Phenyl-5-m-nitrophenyl-5-hydrazinopyrazoldihydrid-4,5* (IX.). Wurde in einem Falle bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf das Phenyl-m-nitrophenyloxychlorpropanon in A. erhalten. Gelbe Nadeln; F. 165°; wl. in A. — *4-Benzoyl-5-m-nitrophenyl-2-oxothiazolidin* (?) (X.). Aus Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthan und Rhodanwasserstoff in

Eg. Gelblichweiße Prismen aus A.; F. 120—125° (Zers.); ll. in organ. Lösungsmitteln; l. in NaOH und Ammoniak mit oranger bis roter Farbe; aus den Lsgg. wird durch SS. unter Entfärbung die unveränderte Substanz gefällt. — *Acetylderivat*, $C_{18}H_{14}O_5N_2S$. Aus dem Thiazolidin in Pyridin mittels Acetylchlorids. Krystalle aus A.; F. 111°. — *5-Benzoyl-4-m-nitrophenyl-2-iminothiazolidin* oder *4-Benzoyl-5-m-nitrophenyl-2-iminothiazolidin* (XI. oder XII.). Aus Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthan und Thiobarnstoff in sd. A. Gelbe Krystalle aus verd. A.; F. 176—177° (Zers.); ll. in organischen Lösungsmitteln und in SS.; unl. in Alkalien. Gibt in verd. Essigsäure mit $NaNO_2$ eine purpurrote Lsg., die einen roten Nd. abscheidet; bei Zugabe eines Überschusses von Nitrit geht die Farbe in Braun über. — *2,3-Diphenyl-5-benzoyl-4-m-nitrophenyl-2-iminothiazolidin* oder *2,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-m-nitrophenyl-3-iminothiazolidin*, $C_{28}H_{21}O_3N_3S$. Aus Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthan und Thiocarbanilid in sd. A. neben m-Nitrobenzalacetophenon. Gelbes Krystallpulver; F. 221° (Zers.); swl. in den meisten neutralen organischen Lösungsmitteln; zl. in Eg., verdd. SS. und in Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, die beim Erwärmen verschwindet. Gibt in verd. SS. mit Br und J unl. Additionsverbb. — — *Isomere Verb.* $C_{28}H_{21}O_3N_3S$. Beim Kochen der eben beschriebenen Verb. mit alkoh. Natriumalkoholat. Orangerote Krystalle aus A.; F. 245° (Zers.); verhält sich gegen Lösungsmittel und H_2SO_4 wie das Isomere. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 192—214. 9/2. 1918. [30/10. 1917.] Upsala. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

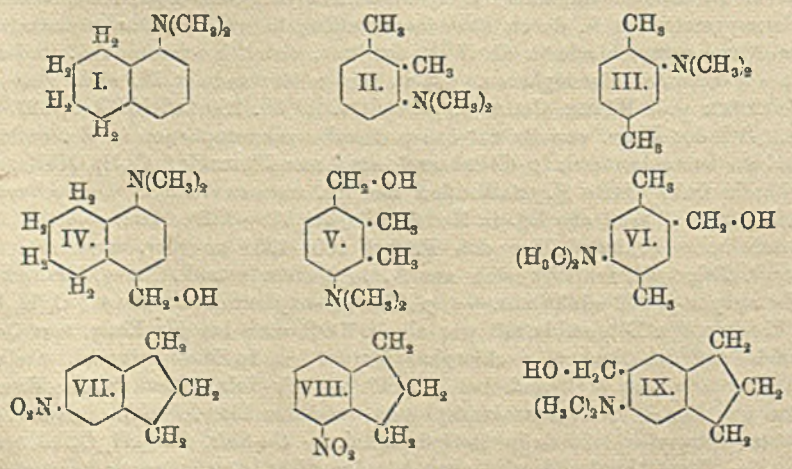
Sven Bodforss, *Über die Einwirkung des Lichts auf Ketoxidoverbindungen.* Die Oxidoverbb. vom nebenstehenden Typus werden nicht beim Erhitzen mit oder ohne Katalysatoren in 1,3-Diketone von der Form R·CO·CH$_2$·CO·R′ umgelagert. Eine Rk. in diesem Sinne erfolgt aber bei der Einw. von ultraviolettem Licht. Die Umlagerung verläuft sehr langsam u. infolge sekundärer Rkk. wenig glatt. Die Diketone lassen sich in Form ihrer schwerl. Kupfersalze isolieren. Die Umlagerung wurde bisher an dem Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthan, dem Benzoyl-p-chlorphenyloxidoäthan und dem Benzoylphenyloxidoäthan ausgeführt. — *m-Nitro-α-oxybenzalacetophenon* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2803; C. 1917. I. 217). Bei der Einw. des Quecksilberlichtes auf Benzoyl-m-nitrophenyloxidoäthan in Methylalkohol oder aus Acetyl-m-nitrodibenzoylmethan, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, das man aus Benzoylaceton in A. durch abwechselnde Zugabe von Natriumäthylatlsg. und von m-Nitrobenzoylchlorid in absol. Ä. gewinnt, durch Kochen mit A. und konz. HCl. — *p-Chlorbenzalacetophenon.* Ist in reinem Zustande weiß, nicht gelb, wie v. WALTHER und RÄTZE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 65. 280; C. 1902. I. 1213) angeben. Bei der Einw. von Br auf das p-Chlorbenzalacetophenon in Eg. entstehen die beiden stereoisomeren *p-Chlorbenzalacetophenondibromide*, $C_{15}H_{11}OClBr_2$, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Eg. trennen lassen. Das *schwerer l. Dibromid* krystallisiert aus Eg. in Nadeln, die bei 178—180° schm., meist wl. sind und sich beim Erhitzen über den F. bei 190—193° zu zers. beginnen. Das *leichter l. Dibromid* scheidet sich aus A. in Nadeln vom F. 125—126° und vom Zersetzungspunkt 142—143° aus. — *p-Chlor-α-oxybenzalacetophenon*, $C_{15}H_{11}O_2Cl$. Beim Kochen des Dibromids mit wss.-alkoh. KOH oder bei der Einw. von Quecksilberlicht auf das Benzoyl-p-chlorphenyloxidoäthan in Methylalkohol. Gelblichweiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 89°. — *Cu-Salz.* Dunkelgrüne Krystallrosetten aus Eg. — *α-Oxybenzalacetophenon.* Bei der Einw. des Quecksilberlichtes auf Benzoylphenyloxidoäthan in Methylalkohol. — *Cu-Salz*, $CuC_{30}H_{22}O_4$. Krystalle aus Eg. — Das Chlorglycid wird auch bei der Einw. des Sonnenlichtes unter Benutzung von Glaskolben bei zweimonatiger Dauer des Vers. in geringem Grade

umgelagert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 214—19. 9/2. 1918. [30/10. 1917.] Upsala. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

J. v. Braun, Z. Arkuszewski und Z. Köhler, *Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung.* (IV. Mitteilung.) (Vgl. S. 83.) Das *Dimethyltetrahydro-α-naphthylamin* (I.) lagert energischer als das Dimethyl-o-toluidin CH_3J an, reagiert energischer mit Bromcyan unter Entmethylierung, wird im Kern nitrosiert, kuppelt leicht mit Diazoverbb., kondensiert sich mit Benzaldehyd und wird durch Formaldehyd in weit größerem Umfange als das Dimethyl-o-toluidin in den entsprechenden p-Benzylalkohol umgewandelt. Die von den Vff. ursprünglich gemachte Annahme, daß hier die Ringbildung als solche die Erscheinung der sterischen Hinderung bedeutend verringere, trifft nicht zu. Denn das *3-Dimethylamino-1,2-xylol* (II.), das infolge Verschwindens der Ringbildung eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit zeigen sollte, nähert sich unerwarteter Weise bezüglich der Additionsfähigkeit seines Stickstoffs und hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit des zum Stickstoff p-ständigen Wasserstoffs dem Naphthylaminderivat; ein ähnliches Nachlassen der sterischen Hinderungserscheinungen zeigt auch das isomere *2-Dimethylamino-1,4-xylol* (III.). Wie in den früheren Fällen werden für die obigen drei Basen die Farbenreaktion mit salpetriger S., die Malachitgrünbildung bei der Einw. von Benzaldehyd und $ZnCl_2$ und nachfolgender Oxydation mit Chloranil, die Einw. von Formaldehyd und die Addition von Methyljodid untersucht (s. folgende Tabelle).

	Salpetrige Säure	Malachitgrünrk.	Einw. von Formaldehyd	Addition von CH_3J
Dimethyl-o-toluidin	keine Rk.	keine Rk.	6%	7,5%
Dimethyl-α-naphthylamin . .	Nitrosierung	Grünfärbung	60 „	25 „
3-Dimethylamino-1,2-xylol .	schwache		40 „	25 „
2-Dimethylamino-1,4-xylol .	Gelbfärbung		21 „	8 „

Aus der obigen Zusammenstellung ergibt sich das unerwartete Resultat, daß eine in m-Stellung zum Stickstoff in den Kern des Dimethyl-o-toluidins eingeführte Methylgruppe die sterischen Hemmungen am Stickstoff und dem dazu p-ständigen Wasserstoff zum Teil beseitigen kann. Wie die Methylgruppe dürfte auch eine Anzahl anderer Substituenten wirken.

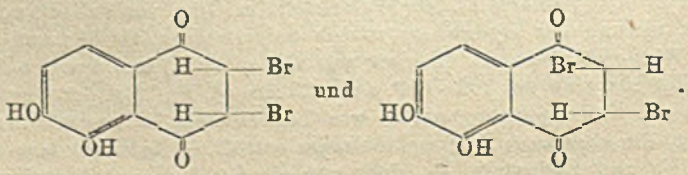


Cyanmethyltetrahydro-α-naphthylamin, $C_{12}H_{14}N_2$. Beim Erwärmen von Dimethyl-

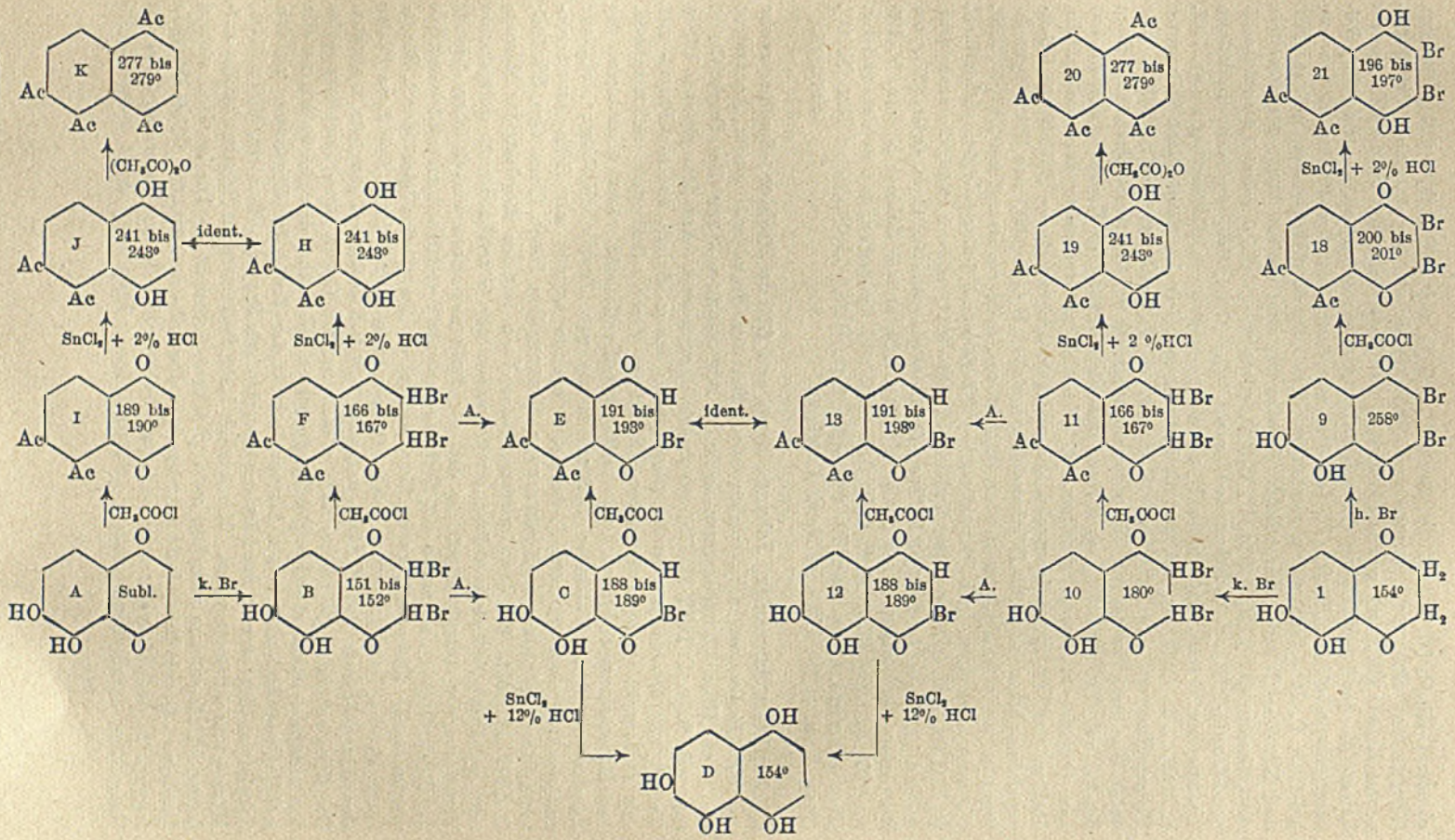
tetrahydro-α-naphthylamin mit Bromcyan auf dem Wasserbade. Zähe Fl.; Kp.$_7$ 179—180°. — *N-Methyltetrahydro-α-naphthylamin*, $C_{11}H_{15}N$. Aus dem Cyanamid mittels sd. 25%ig. HCl. Schwachgelbe Fl.; Kp.$_{12}$ 150—152°. — *Pikrat.* Rotgelbes Krystallpulver; färbt sich bei 171° schwarz, schm. bei 174°; ll. in A. — Mit Phenylsenföl gibt die Base auf dem Wasserbade einen Thioharnstoff, der aus Ä. in Blättchen krystallisiert und bei 113° schm. — *Verb.* $C_{13}H_{19}ON$ (IV.). Beim Erwärmen von Dimethyltetrahydro-α-naphthylamin, Formalinlsg. und konz. HCl auf dem Wasserbade. Gelbes, sehr zähes Öl; Kp.$_{10}$ 189—196°. — *Pikrat.* F. 92—94°. — Dimethyltetrahydronaphthalin gibt in salzsaurer Lsg. mit sodaalkal. Diazosulfanilsäure und Na-Acetat einen Farbstoff vom Helianthintypus, der aus A. in Nadeln krystallisiert u. beim Alkalisch-, bezw. Sauermachen dieselben Farbenerscheinungen wie das Helianthin zeigt. — Das *3-Dimethylamino-1,2-xylol* (II.) wird erhalten, wenn man o-Xylol nach NOELTING und FOREL nitriert, das Gemisch der beiden Nitroxylole reduziert und das bei 219—220° sd. Gemisch von (v)-o-Xylidin und (a)-o-Xylidin direkt mit 3 Mol. CH_3J u. wss. Sodalsg. kocht. Die gesamte asym. Base geht dabei in das quartäre Ammoniumjodid über, von der vicinalen werden nur kleine Mengen erschöpfend methyliert, während der größte Teil in die Dimethylverb. übergeht, die bei 200° sd. — *Verb.* $C_{11}H_{17}ON$ (V.). Beim Erwärmen von Dimethylxylidin mit Formalinlsg. und konz. HCl auf dem Wasserbade. Gelbliches Öl; Kp.$_5$ 149—152°. — *Pikrat.* Krystalle; erweicht bei 108°; ist bei 112° geschmolzen; zwl. in A. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{22}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$. Rotgelbe Krystalle; F. 192°; ll. in W. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{20}ONJ$. Schm. bei 176° (Zers.); wl. in A. — *2-Dimethylamino-1,4-xylol* (III.). Beim Kochen von p-Xylidin, CH_3J und wss. Sodalsg. Fl.; Kp.$_{26}$ 103—105°; Kp. 204°. — *Pikrat.* Orangerote Nadeln aus A.; F. 158°. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt$. F. 196°; kaum l. in W. — *Jodmethylat.* F. 202°; ll. in A. — *4-Dimethylamino-2,5-dimethylbenzylalkohol* (VI.). Aus dem Dimethylaminoxylol, Formalinlsg. und konz. HCl. Hellgelbe, sehr zähe Fl.; Kp.$_{29}$ 168—170°. — *Pikrat.* Gelbrot; F. 114°; wl. in A. — *Pikrat*, $C_{22}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$. Rotgelb; schwärzt sich bei 185°; schm. bei 188°. — *Jodmethylat.* F. 180°; wl. in A. — *Hydrinden.* Aus Inden in Methylalkohol mittels Wasserstoffs in Ggw. von Palladiumchlorür. — Bei der Nitrierung des Hydrindens mittels Salpetersäure (41° Bé.) und Schwefelsäure (68° Bé.) erhält man ein Gemisch von viel *m-* (VII.) und wenig *o-Nitrohydrinden* (VIII.) als eine bei 162—164° unter 23 mm sd. Fl. Bei der Oxydation des Gemisches mit Kaliumpermanganat in wss. Lsg. entsteht im wesentlichen 4-Nitrophthalsäure, die aber auch 3-Nitrophthalsäure enthält. — Reduziert man das Nitroprod. mit Fe und Essigsäure, so erhält man ein Gemisch von *Aminohydrindenen*, das zu etwa 90% aus der *m-* und zu 10% aus der *o-Aminoverb.* besteht. Die aus dem Gemische dargestellten Derivate schm. unscharf. Eine Ausnahme macht der mittels Schwefelkohlenstoffs und 3%ig. Hydroperoxyds gewonnene *Dihydrindylthioharnstoff*, $C_{19}H_{20}N_2S$, in welchem zweifellos das reine Derivat der m-Base vorliegt. Weiße Krystallmasse aus A. + PAe.; F. 118°. — o- und m-Aminohydrinden lassen sich leicht durch Methylierung trennen. Erwärmt man das Basengemisch mit 3 Mol. CH_3J und 10%ig. Sodalsg. auf dem Wasserbade, so erhält man das *o-Dimethylaminohydrinden* und das *Jodmethylat des m-Dimethylaminohydrindens.* Letzteres krystallisiert beim Erkalten der Lsg. aus, ersteres bleibt als Öl ungel. und wird durch Behandeln mit Ä. von der wss. Lsg. und den Krystallen des Jodmethylats getrennt. — *o-Dimethylaminohydrinden*, $C_{11}H_{15}N$. Fast farbloses, basisch riechendes Öl; Kp.$_{20}$ 130—131°. Gibt bei der Nitrierung in konz. Schwefelsäure ein gelbes Öl. — *Pikrat.* Hellgelbe Krystalle aus A.; F. 147°; wl. in A. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{22}H_{32}N_2Cl_6Pt$. F. 185—186°. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{18}NJ$. Krystalle aus A. + Ä.; F. 202°. — Die Base zeigt beim Erwärmen mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade und bei nachfolgender Oxydation mit Chloranil eine Grünfärbung.

— *m-Dimethylaminohydrinden*, $C_{11}H_{15}N$. Beim vorsichtigen Erhitzen seines Jodmethylats im Vakuum auf etwa 180°. Fl.; Kp.$_{18}$ 136—138°. — *Pikrat*. Rotgelb; F. 160—161°; wl. in A. — *PtCl$_4$-Salz*, $C_{22}H_{32}N_2Cl_6Pt$. Rotgelb; zers. sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 170—175°; swl. in h. W. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{18}NJ$. Blättchen; F. 190°; ll. in A. — *m-Dimethylaminonitrohydrinden*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$. Bei der Nitrierung des m-Dimethylaminohydrindens in konz. Schwefelsäure. Rote Nadeln aus A.; F. 85—86°. — *Verb.* $C_{13}H_{17}ON$ (IX.). Aus dem m-Dimethylaminohydrinden, Formaldehyd und konz. Salzsäure. Sehr zähe, schwachgelbe Fl.; Kp.$_{31}$ 200°. — *Pikrat*. Blättchen; F. 144°; wl. in A. — *PtCl$_4$-Salz*, $C_{24}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$. Schm. bei 178° unter Zers.; etwas l. in h. W. — *Jodmethylat*, $C_{13}H_{20}ONJ$. Schm. bei 177° unter Abspaltung von CH_3J; wl. in A. — Das m-Dimethylaminohydrinden gibt mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ bei nachfolgender Oxydation mit Chloranil eine Grünfärbung, deren Intensität ziemlich die gleiche Stärke zeigt, wie die unter gleichen Bedingungen beim Dimethyl-p-toluidin auftretende. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 282—96. 9/2. 1918. [8/11. 1917.] Warschau. Chem. Inst. der Univ. und Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

A. S. Wheeler und V. C. Edwards, *Bromoxynaphthochinone*. Wie früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 387; C. 1916. I. 937) gezeigt wurde, ist das *1,4,5,6-Tetraoxynaphthalin* sowohl Chinon als Phenol. Um diesen Tautomeriefall näher zu erforschen, wurde die Bromierung vorgenommen, die des Vergleiches wegen auch auf das *Naphthazarin* ausgedehnt wurde. Die Reihenfolge der Rkk. wird in der Formelzusammenstellung (Seite 537) angegeben, wobei die Abkömmlinge des Tetraoxynaphthalins (1) mit Zahlen, die des Naphthazarins (A) mit Buchstaben bezeichnet sind, und für jenes die Chinonformel gewählt ist. Die aus beiden durch Einw. von 4 Mol. Br in k. Eg., bezw. Chlf. erhaltenen Prodd. 10 u. B sind nicht, wie man erwarten sollte, identisch, sondern isomer, obwohl die Übereinstimmung der weiteren Umwandlungsprodd. die gleiche Stellung der Substituenten erweist. Es handelt sich vielleicht um eine cis-trans-Isomerie nach folgenden Formeln:



α-5,6-Dioxy-1,4-naphthochinondibromid-(2,3), *α-Naphthazarindibromid* (B), $C_{10}H_6O_4Br_2$, citronengelbe Prismen, beim Erhitzen rot, dann grau, F. 151—152° mit geringer Zers., l. in A. und Bzl., wl. in Ä. und Lg., etwas mehr in Chlf. Verliert beim Erwärmen in A. 1 Mol. HBr unter Übergang in C. — *5,6-Diacetyl-1,4-naphthochinondibromid-(2,3)*, *5,6-Diacetylnaphthazarindibromid*, $C_{14}H_{10}O_6Br_2$ (F), farblose Platten, rötlich bei ca. 110°, F. 166—167° zu roter Fl., beim Aufbewahren im Exsiccator allmählich tiefrot werdend (auch im Dunkeln u. in N_2, aber langsamer) l. in den meisten organischen Mitteln. — *3- (oder 2)-Monobrom-5,6-dioxy-1,4-naphthochinon*, *3- (oder 2)-Monobromnaphthazarin*, $C_{10}H_5O_4Br$ (C), aus dem Dibromid B durch Erwärmen mit A. oder durch $NaC_2H_3O_2$ in Essigsäure, schöne rotbraune Prismen (aus Bzl.), beginnende Entw. gefärbten Dampfes bei 170°, F. 188—189° zu roter Fl., wl. in A. und Ä., ll. in Essigsäure und Bzl. Wird durch $SnCl_2$ in 12%ig. HCl zu Tetraoxynaphthalin reduziert. — *3- (oder 2)-Monobrom-5,6-diacetyl-1,4-naphthochinon*, $C_{14}H_9O_6Br$ (E und 13), aus dem vorigen durch $CH_3 \cdot COCl$ oder aus Dibromdiacetylnaphthazarin durch Erwärmen mit A., glänzend gelbe, seidige Nadeln, Sintern und F. 191—192° zu rötlichgelber Fl. — *5,6-Diacetyl-1,4-naphtho-*


K
277 bis 279°
(CH₃CO)₂O
J
241 bis 243°
ident.
H
241 bis 243°
SnCl₂ + 2% HCl
I
189 bis 190°
F
166 bis 167°
A.
E
191 bis 193°
ident.
13
191 bis 198°
11
166 bis 167°
9
258°
CH₃COCl
A
Subl.
k. Br
B
151 bis 152°
C
188 bis 189°
12
188 bis 189°
10
180°
1
154°
h. Br
SnCl₂ + 12% HCl
D
154°
20
277 bis 279°
21
196 bis 197°
19
241 bis 243°
18
200 bis 201°

chinon, $C_{14}H_{10}O_6$ (J). Die Einw. von $(CH_3 \cdot CO)_2O$ und $NaC_2H_3O_2$ auf Naphthazarin (ZINCKE und SCHMIDT, LIEBIGS Ann. **286**. 36) lieferte hauptsächlich das Tetraacetat K, mit CH_3COCl wurde die gewünschte Verb. bei mehrtägigem Erhitzen erhalten, die der Beschreibung der genannten Autoren entsprach. — *1,4-Dioxy-5,6-diacetylnaphthalin*, $C_{14}H_{12}O_6$ (J), farblose, mkr., rechtwinklige Platten, Rotfärbung bei 230°, F. 241—243°, sll. in Aceton, weniger l. in A. u. Essigester, unl. in Chlf. und Xylol. — *Tetraacetylnaphthalin* (K) wird aus dem vorigen leicht durch weitere Acetylierung mit $(C_2H_3O)_2O$ u. $Na_2C_2H_3O_2$ erhalten. — *β-5,6-Dioxy-1,4-naphthochinondibromid-(2,3)*, *β-Naphthazarindibromid*, $C_{10}H_6O_4Br_2$ (10), durch Br in kaltem Eg. aus dem Tetraoxynaphthalin (1), citronengelbe Prismen, Rotfärbung bei ca. 140°, F. 180°, l. in Chlf., A., Bzl. und Essigsäure. Verliert im Sonnenlicht HBr unter Verwandlung in eine stahlblaue Substanz, durch Erwärmen mit A. 1 Mol. HBr unter Übergang in die mit Monobromnaphthazarin (C) identische Verb. 12. Beim Kochen mit Eg. wird die Lsg. rot und scheidet blätterartige Krystalle aus, die mit dem Diacetat 11 isomer scheinen, F. 200—238° mit teilweiser Sublimation. Im übrigen sind die Reduktionsprodd. die gleichen wie von B. — *2,3-Dibrom-5,6-dioxy-1,4-naphthochinon*, *2,3-Dibromnaphthazarin*, $C_{10}H_4O_4Br_2$ (9), aus Tetraoxynaphthalin u. Br in h. Eg., rote Blätter, Abgabe von farbigem Dampf bei 230°, F. 258°, wl. in A. und Ä. u. in h. Essigsäure. — *2,3-Dibrom-5,6-diacetyl-1,4-naphthochinon*, $C_{14}H_8O_6Br_2$ (18), schöne gelbe Nadeln, F. 200—201°, ll. in h. Essigsäureanhydrid, A. und CCl_4. — *1,4-Dioxy-2,3-dibrom-5,6-diacetylnaphthalin*, $C_{14}H_{10}O_6Br_2$ (21), bei Reduktion des vorigen durch $SnCl_2$ in 2%ig. HCl, kleine, farblose Nadeln, F. 196 bis 197° zu roter Fl., l. in h. $C_5H_{11}OH$, Chlf. und Essigester, unl. in Bzl. und Lg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2460—68. Nov. [13/8.] 1917. Chapel Hill [N. C.]. Chem. Lab. of the Univ. of North Carolina.) SPIEGEL.

Wilhelm Schneider, Johanna Sepp und Ottilie Stiehler, *Synthese zweier isomerer Reihen von Alkylthioglucosiden.* Bei der Einw. von einem Äquivalent $HgCl_2$ auf Glucoseäthylmercaptal erhielten SCHNEIDER u. SEPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2054; C. **1916**. II. 735) das α-Äthylthioglucosid. Auf dem gleichen Wege werden aus den entsprechenden Mercaptalen das *α-Methyl-*, das *α-n-Propyl-* und das *α-Benzylthioglucosid* gewonnen. Sämtliche Verbb. sind stark rechtsdrehend. Auf die Mercaptale anderer Zucker läßt sich die Methode nicht übertragen; das Äthylmercaptal der Galaktose wird zur Hälfte zum Zucker abgebaut, bleibt zur anderen Hälfte unverändert. β-Alkylthioglucoside werden mit Hilfe von Acetobromglucose gewonnen (vgl. SCHNEIDER, WREDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 796; C. **1917**. II. 155). Bei der Umsetzung dieser Verb. mit den K-Salzen der Mercaptane in absol.-methylalkoh. Lsg. erfolgt neben der Glucosidbildung weitgehende Verseifung der Acetylgruppen, so daß zur Isolierung eines einheitlichen Acetats das Reaktionsprod. nochmals mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt werden muß. Die so erhaltenen Tetraacetylverbb. lassen sich leicht durch Barytlauge in die linksdrehenden β-Alkylthioglucoside überführen. Auf diese Weise sind das *β-Methyl-*, das *β-Äthyl-* und das *β-Benzylthioglucosid* dargestellt worden. Die linksdrehenden β-Thioglucoside stehen in der Größe ihres Drehungswertes den ebenfalls linksdrehenden β-Alkylglucosiden sehr nahe, das gleiche ist bei den α-Thioglucosiden und den α-Alkylglucosiden der Fall. Im Gegensatze zu den Alkylglykosiden werden die Alkylthioglucoside von Enzymen (Emulsin, Hefemaltase, Myrosin) nicht angegriffen. Hinsichtlich ihrer Beständigkeit bestehen einige auffallende Unterschiede zwischen α- u. β-Alkylthioglucosiden. Die ersteren werden durch wss. Quecksilberchlorid sehr rasch in der Kälte zersetzt, die β-Thioglucoside dagegen in der Kälte nur sehr langsam. Noch größer ist der Unterschied bei der Verseifung durch Mineralsäuren. So wird das α-Äthylthioglucosid durch 1%ig.

wss. Salzsäure von 25° sehr rasch fast völlig in Glucose und Mercaptan gespalten, während die β-Verb. unter gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Eine merkliche Hydrolyse der letzteren Verb. erfolgt erst durch eine 5%ig. Salzsäure bei 70—80°. Es liegen bei den schwefelhaltigen Verbb. die Verhältnisse umgekehrt wie bei den beiden schwefelfreien Methylglucosiden, von denen die β-Verb. etwa $1^3/_4$-mal so schnell durch verd. Salzsäure als die α-Verb. verseift wird. Das Glucosemercaptal wird durch verd. Salzsäure wesentlich langsamer als das α-Äthylthioglucosid, aber schneller als β-Thioglucosid gespalten. Die Alkylthioglucoside besitzen keine sauren Eigenschaften.

Glucosemethylmercaptal, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CH(S \cdot CH_3)_2$. Aus Traubenzucker in konz. HCl (D. 1,19) mittels Methylmercaptans. Krystalle aus W.; F. 161°; fast unl. in absol. A.; leichter l. in W. und verd. A. $[\alpha]_D^{24} = -20,76°$ (in n. NaOH; 0,3901 g Substanz, gelöst zu 10 ccm). — *Pentaacetat*, $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_5(S \cdot CH_3)_2$. Beim Erhitzen des Mercaptals mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. Nadeln aus 50%ig. A.; F. 83°; $[\alpha]_D^{20} = +38,71°$ (in Acetylentetrachlorid; 0,2170 g Substanz, zu 10 ccm gelöst). — *α-Methylthioglucosid*, $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot CH_3$. Aus Glucosemethylmercaptal und $HgCl_2$ in W. Nadeln aus Essigester; F. 137°; ll. in W., wl. in A.; $[\alpha]_D^{20} = +124,5°$ (in W.; 0,3795 g Substanz, zu 10 ccm gelöst). Reduziert nicht FEHLINGsche Lsg. Ist gegen Alkalien beständig. Wird von verd. SS. leicht in Mercaptan und Glucose gespalten. Reagiert mit $HgCl_2$ langsamer als das Glucosemethylmercaptal. — *Tetraacetyl-α-methylthioglucosid*, $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4 \cdot S \cdot CH_3$. Prismen aus verd. A.; F. 89°; $[\alpha]_D^{23} = +150,0°$ (in Acetylentetrachlorid; 0,4520 g Substanz, gelöst zu 10 ccm). — *Pentaacetylglucoseäthylmercaptal*, $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_5 \cdot (S \cdot C_2H_5)_2$. Aus Glucoseäthylmercaptal, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat auf dem Wasserbade. Krystalle; schm. unscharf zwischen 42 und 45°; $[\alpha]_D^{20} = +17,71°$ (in Acetylentetrachlorid; 0,2152 g Substanz, gelöst zu 10 ccm). Die Mercaptangruppen werden durch alkoh. oder wss.-alkoh. $HgCl_2$ auch in der Wärme nur träge abgespalten. — *α-Äthylthioglucosid*, $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot C_2H_5$ (vgl. SCHNEIDER, SEPP, l. c.). Gibt weder mit alkoh. Kalilauge, noch mit Kaliumäthylatlsg. ein Kaliumsalz. Ist gegen Maltase, Emulsion und Myrosin beständig. Wird von 1%ig. wss. HCl bei 25° in etwa $7^1/_2$ Stdn. zur Hälfte, in 34 Stdn. zu etwa 95% gespalten; $2^1/_2$%ig. HCl spaltet schon im Verlaufe von 8—9 Stdn. bis zum letztgenannten Betrage; die Hydrolyse ist keine vollständige, sondern führt zu einem Gleichgewichtszustand: $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot C_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + C_2H_5 \cdot SH$. Dieses Gleichgewicht scheint bei den angewandten Säurekonzentrationen erreicht zu sein, wenn 94—95% des Glucosids gespalten sind. — *Glucose-n-propylmercaptal*, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CH \cdot (S \cdot C_3H_7)_2$. Aus Traubenzucker in konz. HCl mittels n. Propylmercaptan. Blättchen oder Nadeln aus W.; F. 146°; wl. in W. — *α-n-Propylthioglucosid*, $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot C_3H_7$. Aus dem Propylmercaptal in W. und A. mittels $HgCl_2$ in W. Nadeln aus Essigester; schm. unscharf zwischen 118 u. 122°; sll. in W., A. und feuchtem Essigester, weniger l. in trockenem Essigester; $[\alpha]_D^{24} = +116,5°$ (in W.; 0,3638 g Substanz, gelöst zu 10 ccm); ist gegen Alkalien u. FEHLINGsche Lsg. beständig; wird von verd. SS., sowie von wss. $HgCl_2$ leicht gespalten. — *α-Benzylthioglucosid*, $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Glucosebenzylmercaptal in W. + A. mittels $HgCl_2$ in W. Krystalle aus trockenem Essigester; schm. bei 112—114° zu einem zähflüssigen Öl, das bei 118° dünnflüssig wird; sll. in W., A. und feuchtem Essigester; $[\alpha]_D^{25} = +175,7°$ (in W.; 0,3100 g Substanz, gelöst zu 10 ccm). — *Tetraacetyl-α-benzylthioglucosid*, $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus dem Thioglucosid und Essigsäureanhydrid. Prismatische Nadeln aus A.; F. 77°; $[\alpha]_D^{23} = +186,3°$ (in Acetylentetrachlorid; 0,3322 g Substanz, gelöst zu 10 ccm); $[\alpha]_D^{25} = +200,8°$ (in A.; 0,3337 g Substanz, gelöst zu 10 ccm). — *Pentaacetylglucosebenzylmercaptal*, $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_5 \cdot (S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Aus Glucosebenzylmercaptal, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat.

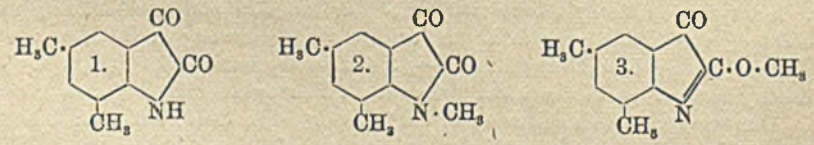
Krystalle aus Lg. + A.; F. 64°; $[\alpha]_D^{22} = +31,75°$ (in Acetylentetrachlorid 0,2047 g Substanz, gelöst zu 10 ccm).

Bei der Umsetzung von Acetobromglucose mit Äthylmercaptankalium in absol.-äthylalkoh. Lsg. entsteht stets eine erhebliche Menge β-Äthylglucosid, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ in Form des Tetraacetats als Nebenprod., das mit dem gleichzeitig entstehenden *Acetat des β-Äthylthioglucosids* isomorph krystallisierende, nicht trennbare Mischungen liefert. Die B. des Nebenprod. wird vermieden, wenn man die Rk. zwischen der Acetobromglucose und dem Kaliummercaptid in absol. Methylalkohol vorsichgehen läßt (vgl. auch die Einleitung). — *Tetraacetyl-β-methylthioglucosid*, $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4 \cdot S \cdot CH_3$. Man setzt Acetobromglucose in Methylalkohol mit einer Lsg. von Kalium und Methylmercaptan in dem gleichen Lösungsmittel um und erhitzt das Reaktionsprod. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Krystalle aus A.; F. 93°; unl. in W.; zl. in A.; sll. in Ä.; $[\alpha]_D^{20} = -14,67°$ (in Acetylentetrachlorid; 0,5044 g Substanz gelöst zu 10 ccm). — *β-Methylthioglucosid*, $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot CH_3$. Aus dem Tetraacetat mittels Barytwassers. Sirup; ll. in W. und A.; zl. in Aceton; wl. in Ä.; $[\alpha]_D^{15} = -18,14°$ (in W.; 0,5858 g Substanz, gelöst zu 10 ccm). *Tetraacetyl-β-äthylthioglucosid*, $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. Man setzt Acetobromglucose in Methylalkohol mit einer Lsg. von Kalium u. Äthylmercaptan in Methylalkohol um und erwärmt das Reaktionsprod. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nadeln; F. 78—79°; $[\alpha]_D^{20} = -22,27°$ (in Acetylentetrachlorid; 0,2604 g Substanz, gelöst zu 10 ccm). — *β-Äthylthioglucosid*, $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot C_2H_5$. Aus dem Tetraacetat mittels Barytwasser. Vierkantige Prismen mit 1 Mol. W. aus wasserhaltigen Acetonätherlsgg.; F. 46—47°; verwittert im Vakuum; schm. wasserfrei bei 99—100°; krystallisiert bisweilen aus Gemischen von Ä. u. Aceton, die keine Spur W. enthalten, in wasserfreien Nadeln. In W. u. A. sll., etwas weniger in Aceton; swl. in Ä.; $[\alpha]_D^{25} = -55,14°$ (in W.; 0,4008 g wasserfreie Substanz, gelöst zu 10 ccm). Reduziert nicht FEHLINGsche Lsg. Ist gegen Alkalien beständig. Spaltet bei der Einw. von wss. $HgCl_2$ in der Siedehitze langsam die Mercaptangruppe ab. Wird durch wss. HCl nur schwer hydrolysiert und durch Enzyme nicht verändert. — *Tetraacetyl-β-benzylthioglucosid*, $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Durch Umsetzung von Acetobromglucose mit Kalium und Benzylmercaptan in Methylalkohol und durch nachfolgende Acetylierung des Reaktionsprod. Nadeln aus verd. A.; F. 98°; $[\alpha]_D^{24} = -93,1°$ (in Acetylentetrachlorid; 0,5016 g Substanz, gelöst zu 10 ccm). — *β-Benzylthioglucosid*, $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus dem Tetraacetat mittels Barytwassers. Sirup. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 220—34. 9/2. 1918. [19/11. 1917.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Zdzislaw Zawalkiewicz, *Häminkrystalle und deren Herstellung.* Vf. erhielt die TEICHMANNsche Rk. am leichtesten, wenn er von der verdächtigen Substanz eine ganz kleine Menge auf dem Objektglase mit einem Tropfen $^1/_{10}$-n. NaCl-Lsg. zerrieb und diese Probe durch einen Mikrobrenner in etwa 20 cm Entfernung von der Flamme eintrocknete, den so erhaltenen Rückstand mit 2—3 Tropfen konz. Eg. befeuchtete, die M. mit einem Deckglase bedeckte und etwa 1 Minute lang in der eben angegebenen Weise erhitzte, wobei er die verdampfte S. durch einen neuen Tropfen derselben ersetzte. Die Beendigung der Rk. erkennt man an der rotbraunen Farbe des Präparates. Man entfernt jetzt die Flamme, läßt den Rest der S. verdampfen, bringt 1—2 Tropfen Glycerin unter das Deckglas u. beobachtet das Präparat u. Mk., wo die charakteristischen, rotbraunen, schiefrhombischen, einfachen oder zusammengesetzten Hämatinchloridkrystalle erscheinen. — Verss., die obige Rk. in der Weise abzuändern, daß man NH_4Cl, NaBr oder NaJ an Stelle von NaCl und Ameisensäure oder Milchsäure an Stelle von Eg. verwendet, führten

zu dem Ergebnis, daß die größten Krystalle bei Verwendung von NH_4Cl und Essigsäure erhalten werden. (Pharm. Post 51. 45. 19/1.) DÜSTERBEHN.

Gustav Heller, *Neue Isomerien in der Isatinreihe.* (Vgl. HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2759; C. 1917. I. 210.) Durch die Auffindung des Isatols war in der Isatinreihe festgestellt worden, daß das Wasserstoffatom des Indolringes in dreierlei Weise fungieren kann u. zu Formen führt, von welchen zwei als selbstständige Verbb., nämlich Isatin und Isatol, auftreten, während die dritte nur als Salze u. Derivate isoliert werden kann. Der Vf. untersucht jetzt das aus Dichloressigsäure und m-Xylidin-1,2,4 erhältliche *2,4-Dimethylisatin* (Formel 1.), indem er das N-Silbersalz in der bei Isatoldarst. angegebenen Weise in Benzolsuspension mit Benzoylchlorid behandelt. Hierbei wird nicht nur eine zweite selbständige Form isoliert, sondern es können aus dieser noch zwei weitere Formen erhalten werden, so daß vier 2,4-Dimethylisatine existieren. Diese sind selbständige Individuen u. werden entsprechend ihrer Entstehung mit römischen Ziffern bezeichnet. Das nach obigem Verf. erhaltene und als Ausgangsmaterial dienende Dimethylisatin ist einheitlich und zeigt dem Isatin analoge Eigenschaften. Es gibt die Indopheninreaktion, die Farbenerscheinung der alkal. Lsg., bildet mit Natriumäthylat ein dunkelviolettes Salz und ferner zwei Silbersalze. Setzt man das Ag-Salz des Dimethylisatins I. mit Benzoylchlorid in Bzl. um, so scheidet sich aus der erhaltenen Benzollsg. zunächst das unveränderte Dimethylisatin I. ab. Aus den Mutterlaugen dieser Verb. wird das Dimethylisatin II. isoliert, das dem Dimethylisatin I. nahe steht. Wie dieses zeigt es die Indopheninreaktion; beide Isatine bilden je ein Phenylhydrazon; diese sind voneinander verschieden u. durch ihre gelbe Färbung als β-Hydrazone charakterisiert. Während das Dimethylisatin I. durch Dimethylsulfat auf dem Wasserbade nicht alkyliert wird, geht das Dimethylisatin II. unter gleichen Bedingungen in eine Methylverb. über; diese ist von der N-Methylverb. des Dimethylisatins I. verschieden, die in normaler Weise aus dem Natriumsalz durch Erhitzen mit CH_3J entsteht und die Formel 2. besitzt. Daß dem Dimethylisatin-II-methyläther die Formel 3. zukommt, ist ausgeschlossen,



vielmehr ist dieser Äther strukturidentisch mit dem Dimethyl-I-methyläther, und demnach gilt das gleiche auch für Dimethylisatin I. und II. Wird Dimethylisatin II. in Alkali verrührt, so entsteht ein blaurotes Alkalisalz, das nach dem Lösen in W. und Ansäuern die Form III. des Dimethylisatins abscheidet. Die Verb. gibt mit verd. Alkalien wieder dasselbe schwer lösliche Natriumsalz. Bei dem Vers., die Form III. umzukrystallisieren, erhält man die Form IV., die beständig ist und schwach basische Eigenschaften besitzt. Ihrer Struktur nach gehören III. und IV. zusammen. Beide geben keine Indopheninreaktionen und kein Hydrazon, besitzen also Isatolcharakter. Mit äth. Diazomethanlsg. liefern sie Methyläther, die untereinander und von den oben erwähnten verschieden sind. Der Dimethylisatin-III-methyläther entsteht auch aus dem zugehörigen Natriumsalz durch Erhitzen mit Methylalkohol und CH_3J auf 100°, sowie aus dem entsprechenden Silbersalz mit CH_3J bei Zimmertemp. — Die vier Dimethylisatine zerfallen in Gruppen zu je zwei, von denen I. u. II. einerseits u. III. u. IV. andererseits gleiche Struktur besitzen. Es besteht aber auch eine gewisse Ähnlichkeit zwischen I. und III., die sauren Charakter besitzen, und zwischen II. und IV., die sich neutral verhalten.

Die Formen I. und II. geben ebenso wie das Isatin mit Diazomethan keine Alkylverbb., sondern farblose Substanzen von unaufgeklärter Struktur. Die Form II. muß als Zwischenprod. zum Isatol aufgefaßt werden, in das es beim Behandeln mit Alkali übergeht. Wie aus Isatol bildet sich auch aus Dimethylisatin III. bei längerem Stehen mit Alkalien, schneller beim Erhitzen das zugehörige Isatin zurück. Eine völlige Übereinstimmung der Eigenschaften ist aber nicht vorhanden; Dimethylisatin III. ist stärker sauer als Isatol. Dimethylisatin IV. ist die stabilste Form des Isatols; es entsteht aus II. u. III. beim Umkrystallisieren und läßt sich nicht in I. zurückverwandeln. Der Übergang in IV. erfolgt auch beim längeren Stehen bei Zimmertemp., so bei 14-tägigem Stehen der bei der Umsetzung des Dimethylisatinsilbers mit Benzoylchlorid erhaltenen Benzollösung. Auch bei der Methylierung des Dimethylisatins II. wird neben der zugehörigen Methylverb. die des Dimethylisatins IV. erhalten. Umgekehrt lagert sich der IV-Methyläther bei längerem Erhitzen seiner Eisessiglösung teilweise um. Die Dimethylisatine I. und III. entsprechen den Formeln für Isatin und Isatol, aber auch II. und IV. können nach ihren Rkk. keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den bekannten Strukturformeln besitzen.

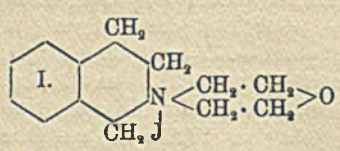
N-Silbersalz des 2,4-Dimethylisatins, $Ag \cdot C_{10}H_8O_2N$. Beim Zugeben einer wss. Lsg. von Silberacetat zu einer alkoh. Lsg. von 2,4-Dimethylisatin. Grauroter Nd.; ll. in Pyridin mit blaustichig roter Farbe. — *2,4-Dimethylisatin-I-N-methyläther*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Aus Dimethylisatinnatrium in Methylalkohol mittels CH_3J im Rohr bei 100°. Dunkelrote, blättrige Krystalle aus Methylalkohol; F. 214°; wl. in h. Lg. u. Ä.; mäßig l. in Bzl., ll in h. Methylalkohol u. Aceton; sll. in Chlf. Gibt allmählich eine dunkelgrüne Indopheninreaktion, die bei längerem Stehen in Blau übergeht. Löst sich in verd. w. Alkalien mit gelber Farbe. Gibt in w. A. mit Phenylhydrazin gelbe, bei 161° schm. Nadeln. — *O-Silbersalz des 2,4-Dimethylisatins* I. Aus dem Natriumsalz mittels $AgNO_3$ in W. Schwärzlichbrauner Nd.; fast unl. in k. Pyridin. Beim Erwärmen mit Pyridin erfolgt Reduktion unter Spiegelbildung. Löst sich langsam in verd. Alkalien mit hellroter Farbe, in Ammoniak schwer mit gelber Farbe. Bei schwachem Erwärmen mit verd. HNO_3 wird Dimethylisatin I. regeneriert. Setzt sich in Methylalkohol mit CH_3J nur langsam und unvollständig unter Rückbildung von Dimethylisatin I. um; erfolgt die Umsetzung in Bzl., so entsteht in geringer Menge I-N-Methyläther. — *2,4-Dimethylisatin-II*, $C_{10}H_9O_2N$. Aus N-Dimethylisatinsilber in feuchtem Bzl. mittels Benzoylchlorids auf dem Wasserbade. Dunkelrote, schiefe Prismen; F. 204° (Zers.); ll. in Chlf., Bzl., A.; l. in Eg.; wl. in Ä. Verändert sich beim Umkrystallisieren. Gibt mit Bzl. u. konz. H_2SO_4 sofort eine dunkelgrüne Indopheninreaktion. Löst sich in konz. und rauchender H_2SO_4 mit dunkeltrübviolettter Farbe. Unl. in 50%ig. H_2SO_4. Wird durch verd. Alkalien umgelagert. — *2,4-Dimethylisatin-II-methyläther*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Aus Dimethylisatin II. und Dimethylsulfat auf dem Wasserbade neben Dimethylisatin-IV-methyläther. Rote Tafeln aus Methylalkohol; F. 247° (Zers.); zwl. in Methylalkohol unl. in Alkalien. Zeigt die Indopheninrk. Gibt in A. mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, das gelbrote Prismen vom F. 203° bildet. — *2,4-Dimethylisatin-II-phenylhydrazon*, $C_{16}H_{16}ON_3$. Aus Dimethylisatin II. und Phenylhydrazin in A. Gelbe Nadeln aus A.; färbt sich gegen 209° dunkel, schm. gegen 216° (Zers.). Unl. in Alkalien; zl. in A. — *2,4-Dimethylisatin III.* Man verreibt Dimethylisatin II. mit W. und verd. NaOH und zerlegt das erhaltene Na-Salz in W. durch Säure. Blaustichig rote, vierseitige Prismen, sintert gegen 250°; schm. gegen 279° zu einer zähen Fl. In organischen Lösungsmitteln meist wl.; etwas leichter l. in Aceton mit gelbroter Farbe unter Umlagerung in Dimethylisatin IV. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit schwach rotstichig gelber Farbe. Eine Indopheninrk. tritt nicht ein. Gibt mit verd. NaOH ein rotes, wl. Na-Salz, das beim Stehen mit über-

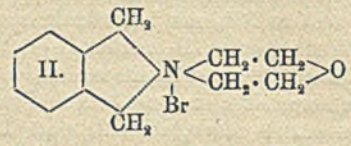
schüssiger NaOH, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Dimethylisatin I. übergeht. Ist in Sodalsg. und in Ammoniak ll. Gibt mit Phenylhydrazin in A. auf Zusatz von Essigsäure einen roten Nd., der ll. ist u. nicht krystallisiert. *Silbersalz des 2,4-Dimethylisatins III.* Aus Dimethylisatin-III-natrium und $AgNO_3$ in W. Blaustichig rotes Pulver; l. in Pyridin mit schwach roter Farbe; ll. in verd. NaOH und in NH_3 mit blaustichig roter Farbe. Gibt bei der Zerlegung mit SS. das Dimethylisatin III. zurück. — *2,4-Dimethylisatin-III-methyläther*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Aus Dimethylisatin-III-silber im Methylalkohol mittels CH_3J im Dunkeln bei Zimmertemp. oder neben Dimethylisatin-IV-methyläther aus Dimethylisatin-III-natrium mittels Methylalkohols und CH_3J im Rohr bei 100° oder aus Dimethylisatin III. mittels Diazomethans in Ä. Gelbrote Tafeln aus Methylalkohol; schm. gegen 210° (Zers.); unl. in verd. Alkalien. — *2,4-Dimethylisatin IV.* Beim Erwärmen von Dimethylisatin III. mit Eg. Rote Krystalle aus Eg.; färbt sich gegen 255° dunkel, schm. gegen 267°; ll. in h. Chlf. u. Eg., zl. in A., wl. in Ä., Bzl. u. Aceton; l. in konz. H_2SO_4 mit schwacher Orangefärbung. Die Lsg. in rauch. H_2SO_4 zeigt die gleiche Färbung, die aber bald in Kirschrot übergeht. Unl. in Alkalien. Löst sich in 50%ig. H_2SO_4 mit rötlichgelber Farbe unter Salzbildung. Löst sich in alkoh. KOH mit blaustichig roter Farbe. Die alkoh.-alkal. Lsg. färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich dunkel u. scheidet beim Erkalten einen schwarzen, nicht krystallisierbaren Nd. aus. Reagiert weder mit Dimethylsulfat, noch mit Phenylhydrazin. — *2,4-Dimethylisatin-IV-methyläther*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Aus 2,4-Dimethylisatin IV. und äth. Diazomethan auf dem Wasserbade. Feuerrote, metallisch glänzende Prismen aus Methylalkohol; F. 211°; ll. in Chlf. u. Aceton, l. in h. Methylalkohol, wl. in Bzl., unl. in verd. Alkalien; etwas l. in alkoh. Alkalien mit roter Farbe. Gibt mit Schwefelsäure ein fast farbloses Salz. Gibt in Methylalkohol mit Phenylhydrazin keine Abscheidung. Beim Kochen mit Eg. tritt teilweise Umlagerung ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51.** 180—90. 9/2. 1918. [3/11. 1917.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. und Pharmaz. d. Univ.) SCHMIDT.

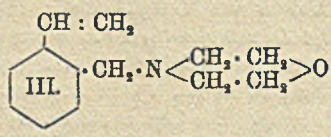
J. v. Braun und Z. Köhler, *Die relative Festigkeit cyclischer Basen.* VI. *Der Morpholinring.* (Vgl. S. 444.) In Fortführung der früheren Unterss. haben die Vff. das Verhalten des Morpholinringes bei der Einw. von Bromcyan u. bei der HOFMANNschen Aufspaltung geprüft. Gegen Bromcyan zeigt der Morpholinkomplex eine geringere Festigkeit als das Pyrrolidin, bei der HOFMANNschen Aufspaltung erweist er sich lockerer gebaut als das Dihydroisoindol, aber fester als das Tetrahydroisochinolin. N-Methylmorphin wird durch Bromcyan, ohne daß eine Entmethylierung eintritt, in die *Verb.* $CN \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ übergeführt. Für die HOFMANNsche Aufspaltung werden die zwei quartären Halogenverbb. mit dem Morpholin- u. dem Tetrahydroisochinolin- (I.), bezw. dem Dihydroisoindolkomplex (II.) dargestellt u. die ihnen entsprechenden Hydroxyle der Dest. unterworfen. Das *Tetrahydroisochinolinmorpholiniumhydroxyd* zerfällt hierbei ausschließlich unter B. von *o-Vinylbenzylmorpholin* (III.), ohne daß der Morpholinring geöffnet wird. Das *Dihydroisoindolmorpholiniumhydroxyd* liefert bei der Spaltung zwei Verbb.; vorwiegend entsteht eine Verb. $C_{12}H_{15}ON$ (IV.), die ihre Entstehung der Öffnung des Morpholinringes verdankt, daneben wird in untergeordneter Menge ein nicht in reinem Zustande isolierter Körper erhalten, für den die beiden Formeln V. u. VI. als Konstitutionsformeln in Frage kommen dürften.

Bei der Einw. von Bromcyan auf N-Methylmorpholin in Ä. scheidet sich ein krystallinisches Prod. aus, daß sich durch Behandeln mit A. in eine hierin unl. *Verb.* $C_9H_{12}ON_2$ und in das leichter l. *Hydrobromid des Methylmorpholins* zerlegen läßt. Die *Verb.* $C_9H_{12}ON_2$ krystallisiert aus W. in Nadeln. Das *Hydrobromid des Methylmorpholins* scheidet sich aus A. + Ä. in Nadeln aus, die von etwa 145° ab

sintern und bei 150° schm. Die äth. Mutterlaugen der genannten Verbb. liefern neben etwas Methylmorpholin ein nicht destillierbares, bromhältiges Öl, das die *Verb.* $CN \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ enthält. Es gibt beim Erwärmen mit Piperidin die *Verb.* $CN \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Öl, Kp.$_{30}$ 170—175°.





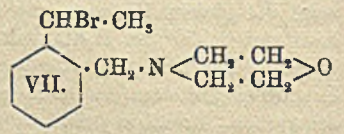


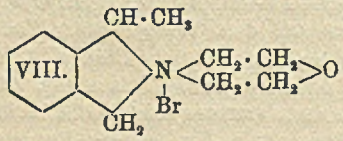
IV.

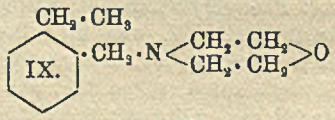
$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH : CH_2$

V. $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > O$

VI. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$







— *Pt-Salz.* Rote Tafeln, F. 166°; ll. in W. — *Pikrat,* $C_{17}H_{24}O_8N_6$. Krystalle aus A. + Ä.; ll. in A. — *Tetrahydroisochinoliniumorpholinimjodid* (I.). Aus β,β'-Dijodäther, $(CH_2J \cdot CH_2)_2O$, Tetrahydroisochinolin u. wss. NaOH unter Kühlung durch W. Schwach gelbliche Krystalle aus absol. A.; F. 214—215°; wl. in A., W. u. Chlf. — *$PtCl_4$-Salz,* $C_{26}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$. Gelbes Krystallpulver; F. 230°. — *o-Vinylbenzylmorpholin* (III.). Neben einem glasigen Polymeren bei der Umsetzung des Jodids mit Ag_2O und Dest. der erhaltenen Lsg. im Vakuum. Basisch riechendes Öl; Kp.$_{25}$ 195—200°; Kp.$_6$ 138—142°; polymerisiert sich teilweise beim Stehen bei Zimmertemp., sowie beim Destillieren im Vakuum. — $C_{13}H_{17}ON, HCl$. Krystallpulver; F. 211°. — $C_{26}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$. Rote Nadeln, F. 186°; swl. in W. — *Pikrat,* $C_{19}H_{20}O_8N_4$. F. 164°; swl. in A. — *Jodmethylat,* $C_{14}H_{20}ONJ$. F. 155—156°; ll. in A. — Läßt man das Vinylbenzylmorphin mit rauchender HBr 24 Stdn. stehen und macht dann alkal., so erhält man ein in Ä. l. Öl, dem die Formel VII. zukommt. Beim Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht das Öl in das quartäre *Bromid* von der Formel VIII. über. Krystalle aus A.; F. 213 bis 215°; unl. in A., l. in W.; wird beim Kochen mit W. nicht verändert. Das Bromid gibt mit $AgCl_2$ und Fällen mit H_2PtCl_6 ein rotes, gut krystallisierendes *Pt-Salz,* $C_{26}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$, das bei 220—223° schm. — *o-Acetylbenzylmorpholin* (IX.). Aus Vinylbenzylmorpholin in Methylalkohol mittels Wasserstoffs in Ggw. von Palladiumchlorür. Dickes Öl; Kp.$_{11}$ 138—140°. Gibt mit Bromcyan neben geringen Mengen eines ätherunl., festen Körpers ein in Ä. l. Öl, das o-Äthylbenzylbromid, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ (wahrscheinlich neben Cyanmorpholin), enthält. — *Pikrat.* F. 142°; zwl. in A. — *$PtCl_4$-Salz,* $C_{26}H_{40}O_2N_2Cl_6Pt$. F. 189°; ll. in W. — *Dihydroisoindolmorpholiniumsalze.* Das ölige *Bromid* (III.) entsteht beim Erwärmen von o-Xylylenbromid mit Morpholin und 10%ig. NaOH auf dem Wasserbade; es ist in W. äußerst ll. und in Chlf. wl. — *$PtCl_4$-Salz,* $C_{24}H_{32}O_2N_2Cl_6Pt$. Gelb, krystalli-

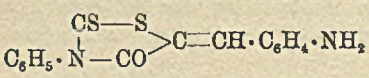
nisch, fängt bei 220° an, sich zu schwärzen; schm. bei 225°; swl. in W. — *$AuCl_3$-Salz*, $C_{13}H_{16}ONCl_4Au$. Gelbe Krystalle; F. 147°; swl. in h. W. — Behandelt man das Bromid in W. mit Ag_2O u. destilliert die erhaltene Lsg. im Vakuum, so erhält man als Hauptprod. ein basisches Öl, das größtenteils etwas unterhalb 200° übergeht. Es enthält zwei Verbb., die sich nur schwer und unvollständig durch Dest. trennen lassen; der größere Teil sd. bei 176—180° unter 12 mm Druck, dann steigt die Temp., und es folgt bis 215° (Hauptmenge 205—215°) der kleinere Teil. Die niedriger sd. *Verb.* besitzt die Zus. des durch die Morpholinringsprengung entstehenden ungesättigten Äthers IV. und entfärbt $KMnO_4$-Lsg. sofort. — *Pikrat*, $C_{18}H_{18}O_8N_4$. Blättchen aus A., F. 105°; ll. in w. A. — *Jodmethylat*, $C_{13}H_{18}OJ$. Krystalle aus A., F. 129°; zl. in A. — Die höher sd. Fraktion dürfte nach der Analyse im wesentlichen aus einer Oxybase, $C_{12}H_{17}O_2N$, bestehen, der die Formel VI. oder wahrscheinlicher die Formel V. zuzuschreiben wäre. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 255—65. 9/2. 1918. [6/11. 1917.] Warschau. Chem. Inst. der Univ. u. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

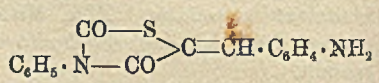
Rudolf Andreasch, *Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte.* XIII. Mitteilung. In Fortsetzung der früheren Arbeiten wurden die folgenden *Aldehydkondensationsprodukte substituierter Rhodanine* dargestellt.

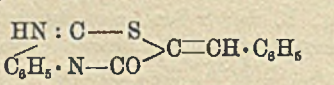
β-p-Aminobenzal-v-phenylrhodanin (I.), B. durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von Phenylrhodanin u. p-Aminobenzaldehyd in Eg., haarförmige, dunkelgelbrote Nadeln vom F. 227—228° aus sd. A.; l. in Ä., Eg., Bzl. und Chlf.; ll. in k. Aceton; zwl. in A.; unl. in PAe.; färbt die tierische Haut gelb; gibt beim Diazotieren u. Kuppeln mit dem Natriumsalz der β-Naphtholdisulfosäure R einen sehr beständigen roten Farbstoff. — *β-p-Aminobenzal-v-phenylsenfölglykolid* (II.), B. beim Erwärmen äquimolekularer Mengen p-Aminobenzaldehyd und Phenylsenfölglykolid in Eg., hellgelbe Nadeln vom F. 246° aus viel sd. A.; ll. in k. Aceton, sd. Eg. und sd. Benzoesäureäthylester; wird beim Erwärmen mit HCl farblos, ohne sich zu lösen. — *β-Benzal-v-phenylisothiohydantoin* (III.), B. beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Phenylthiohydantoin u. Benzaldehyd mit wasserfreiem, essigsaurem Na und Essigsäureanhydrid unter Rückfluß, schimmernde Krystallmasse von Farbe u. Aussehen des Jodbleies vom F. 255—256° aus Benzoesäureäthylester; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. *Phenylthiohydantoin* konnte aus innig gemischter Chloressigsäure u. Phenylthiobarnstoff ohne A. in nahezu quantitativer Ausbeute durch gleichmäßiges Schmelzen aller Teile des Gemisches erhalten werden. Salzsaures Phenylthiohydantoin, F. 215°. Durch Kochen von Phenylthiohydantoin mit HCl wurde in geringer Menge Phenylsenfölglykolid erhalten. — *β-Benzal-v-phenylsenfölglykolid* (IV.). B. durch Erhitzen von Phenylsenfölglykolid mit kleinem Überschuß von Benzaldehyd u. Eg. unter Zusatz von essigsaurem Na unter Rückfluß; weiße Nädelchen vom F. 239° aus A.; swl. in sd. W., wl. in Ä.; leichter l. in sd. Eg. und Aceton; unl. in PAe.; gibt in Lsg. nach dem Kochen mit Lauge die Sulfhydrylzimtsäurerk. mit $FeCl_3$ u. NH_3. Die Farblosigkeit der Verb. läßt vermuten, daß die chromophore Gruppe der Aldehydkondensationsprodd. der Rhodanine nicht durch den Thiazolring allein bedingt ist.

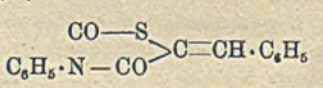
β-o-Oxybenzal-v-phenylisothiohydantoin (V.), B. analog der vorigen Verb. aus Phenylisothiohydantoin u. Salicylaldehyd; orangegelbes Pulver vom F. 244° aus Benzoesäureäthylester; unl. in W., Ä. und PAe.; etwas l. in w. Eg. und A.; ll. in Benzoesäureäthylester und Anilin; gibt, mit Lauge gekocht, nach dem Ansäuern auf Zusatz von $FeCl_3$-Lsg. u. NH_3 tief smaragdgrüne Färbung. — *β-o-Oxybenzal-v-phenylsenfölglykolid* (VI.), analog aus Phenylsenfölglykolid und Salicylaldehyd

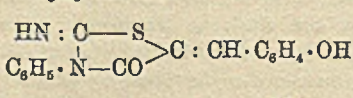
dargestellt; gelblichweiße Nadeln vom F. 140° aus A.; ll. in Aceton; l. in A. und w. Eg.; weniger l. in Ä.; unl. in PAe.; gibt beim Kochen mit Lauge unter Abspaltung von Anilin und CO_2 o-Sulfhydrylzimtsäure. — *β-3,4-Dioxybenzal-v-phenylrhodanin* (VII.). B. beim Erhitzen äquivalenter Mengen Phenylrhodanin u. Protocatechualdehyd mit Eg.; hochgelbe Nadeln aus A.; beginnen bei 220° zu sintern, schm. nicht bis 260°, zers. sich anscheinend schon bei dieser Temp.; etwas l. in Ä.; leichter l. in Aceton und Eg.; unl. in PAe.; gibt in wss. Aufschlämmung auf Zusatz eines Tropfens Lauge eine intensiv violett gefärbte Lsg., die auf Zusatz von SS. einer gelben Farbe Platz macht, wobei sich ein Teil der ursprünglichen Substanz in Nadeln ausscheidet; die alkal. Lsg. gibt mit Schwermetallen usw. meist dunkelviolett gefärbte Ndd.; mit Tonerde oder Chrom gebeizte Baumwolle wird rötlich, bezw. braunviolett gefärbt. — *β-2,4-Dioxybenzal-v-phenylrhodanin* (VIII.), B. aus Resorcylaldehyd und Phenylrhodanin in Eg.; sll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; orangegelbes, krystallinisches Pulver durch Verdunstenlassen der alkoh. Lsg.; schm. je nach der Art des Erhitzens zwischen 340 u. 360°; färbt sich bei 90° dunkel; gibt in wss. Aufschlämmung oder alkal. Lsg. auf Zusatz eines Tropfens Lauge prächtige carmoisinrote Färbung, die auf Zusatz von S. wieder der ursprünglichen Gelbfärbung Platz macht.

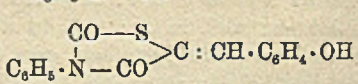
I. 

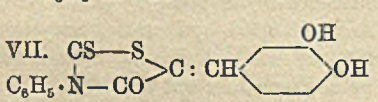
II. 

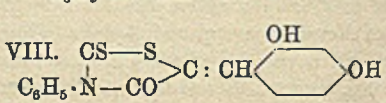
III. 

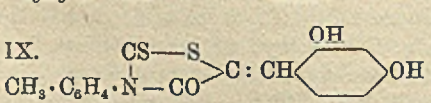
IV. 

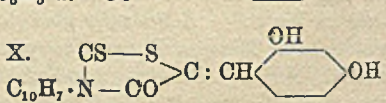
V. 

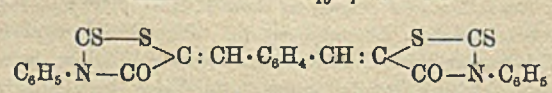
VI. 

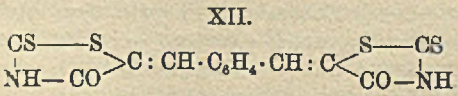
VII. 

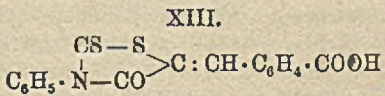
VIII. 

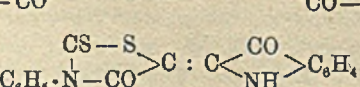
IX. 

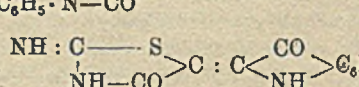
X. 

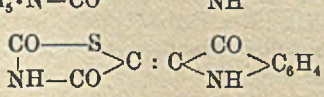
XI. 

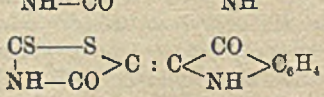
XII. 

XIII. 

XIV. 

XV. 

XVI. 

XVII. 

β-2,4-Dioxybenzal-v-tolylrhodanin (IX.), analog der vorhergehenden Verb. erhalten; schmutzigorangegelbes Pulver, das beim Reiben sehr stark elektrisch wird; färbt sich von 150° ab immer dunkler und ist bei ungefähr 200° zu einer braunroten Fl. geschm.; verhält sich gegen Lauge genau so wie die Phenylverb. — *β-2,4-Dioxybenzal-v-naphthylrhodanin* (X.), B. durch Kondensation von β-Naphthylrhodanin

u. Resorcylaldehyd in Eg.; gelbes, staubendes Pulver aus A.; sll. in den gebräuchlichen organ. Mitteln außer PAe.; schm. undeutlich zwischen 190 u. 200°; verhält sich gegen Lauge wie die Phenylverb. — *β-1,3-Phthalalbis-v-phenylrhodanin* (XI.), B. durch Kochen von Isophthalaldehyd mit 2 Mol. Phenylrhodanin in Eg.; chromgelbe, feinste Nadeln von unscharfem F. über 360° aus Benzoesäureäthylester und durch Auskochen mit A.; ll. in sd. Benzoesäureäthylester und Anilin. — *β-1,3-Phthalalbisrhodanin* (XII.); B. aus Isophthalaldehyd und Rhodanin in Eg.; gelbe Nadeln aus A.; etwas l. in Aceton; sll. in Benzoesäureäthylester; sintert bei 240°; schm. zwischen 260 und 265° unter Zers.; wird beim Reiben stark elektrisch.

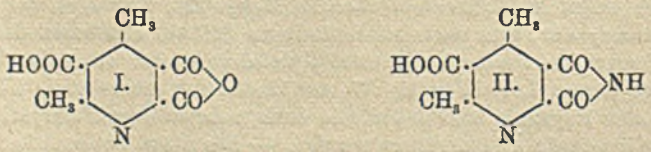
v-Phenylrhodanin-β-1,3-phthalaldehydsäure (XIII.), aus Phenylrhodanin und Isophthalaldehydsäure; lockere Krystallmasse von cadmiumgelber Farbe aus sd. Anilin; wl. in anderen organ. Mitteln; zeigt undeutlichen F. von 340° ab; nach kurzem Kochen der Substanz mit etwas Lauge bei Ggw. von A. fällt beim Ansäuern ein weißer Nd. aus, worauf auf Zusatz eines Tropfens stark verd. $FeCl_3$-Lsg. und Ammoniak bis zur stark alkal. Rk. lebhaft chromgrüne Färbung auftritt, die der durch Spaltung entstandenen Säure $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SH) \cdot COOH$ zukommt. — *v-Phenylrhodanin-2-indolindigo* (XIV.). B. durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Phenylrhodanin u. Isatin mit wenig Eg.; purpurrote Nadeln oder Prismen vom F. 260° aus A.; zwl. in sd. A.; l. in h. Bzl. und sd. Eg.; ll. in sd. Benzoesäureäthylester. — *Isothiohydantoin-2-indolindigo* (XV.), analog erhalten; bräunlichrotes Krystallpulver aus Eg.; zers. sich anscheinend bei ca. 360°, ohne zu schm.; wl. in Aceton und A.; l. in sd. Anilin, Eg. und Benzoesäureäthylester. — *Senfölessigsäure-2-indolindigo* (XVI.); orangegelbes Pulver aus Eg.; färbt sich von 300° ab immer dunkler; schm. nicht bis 370°; wl. in w. A., Aceton, Benzoesäureäthylester und Eg.; l. in sd. Anilin. — *Rhodanin-2-indolindigo* (XVII.), identisch mit 5-Thiazolthiol-2-indolindigo (Felix, Friedländer, Monatshefte f. Chemie **31**. 55; C. **1910**. I. 1787), B. durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Rhodanin und Isatin in Eg. unter Rückfluß; dunkelbraunes Krystallpulver von schwachem Bronzeglanz aus sd. A.; zers. sich bei ca. 300° unter B. eines dunklen Dampfes; l. in Eg. mit rein brauner Farbe; gibt, in Soda gelöst, mit hydroschwefligsaurem Na eine gelbe Lsg. (Monatshefte f. Chemie **38**. 121—40. 18/4. 1917. [30/6. 1916.].)

Förster.

Rudolf Andreasch, *Über eine neue Synthese der sogenannten Senfölessigsäure und des Phenylsenfölglykolids.* Durch vorsichtige Neutralisation einer Lsg. von 3 g *Thioglykolsäure* in 10 ccm W. mit KOH, Zugabe von *Kaliumcyanat* in geringem Überschuß, langsames Zutropfenlassen von 50%ig. Essigsäure u. Einengen auf dem Wasserbade, oder durch Zugabe von etwas W. zu dem Gemisch aus Thioglykolsäure u. der einem Molekül entsprechenden Menge Eg., Eintragen der berechneten Menge Kaliumcyanat, und nach mehrstündigem Stehen, Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade wurde *Carbaminthioglykolsäure* in der Form des Kaliumsalzes erhalten, aus dessen Lsg. in wenig W. auf Zusatz von überschüss. HCl sich nach einigem Stehen Krystalle abschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus W. als Senfölessigsäure identifiziert wurden. — Bei Einw. äquimolekularer Mengen von *Phenylisocyanat* und *Thioglykolsäure* in wasserfreiem Ä. wurde neben Carbanilid, das sich zunächst in größeren Mengen abschied, beim Erwärmen der verbleibenden äth. Mutterlauge am Rückflußkühler und Abdestillieren des Ä. *Phenylsenfölglykolid* erhalten. — In den bei der Umwandlung des Phenylisothiohydantoins in Phenylsenfölglykolid durch Kochen mit HCl erhaltenen Mutterlaugen ließ sich neben Thioglykolsäure auch *Carbaminothioglykolsäure* nachweisen. Die *Hydrolyse des Phenylisothiohydantoins* vollzieht sich demnach in zweifacher Weise; einerseits tritt unter B. von Phenylsenfölglykolid die Iminogruppe aus, andererseits wird unter

Aufspaltung des Ringes die Phenylaminogruppe abgespalten und Carbaminthioglykolsäure gebildet. (Monatshefte f. Chemie **38**. 203—9. 20/8. [8/3.] 1917.) FÖRSTER.

Alfred Kirpal und **Karl Reimann**, *Über die Veresterung der α,γ-Lutidintricarbonsäure.* Da bei der Veresterung der Chinolinsäure (KIRPAL, Monatshefte f. Chemie **27**. 363; **28**. 439; C. **1906**. II. 798; **1907**. II. 818) Ausnahmen von den *Wegscheiderschen Esterregeln* (vgl. Monatshefte f. Chemie **16**. 142. 144; **18**. 418. 630; C. **95**. I. 875; **97**. II. 729; **98**. I. 171) beobachtet worden sind, so beziehen die Vff. nun die *α,γ-Lutidintricarbonsäure*, $C_5N(CH_3)_1^{\alpha,\gamma}(COOH)_3^{\alpha',\beta,\beta'}$, in den Kreis ihrer Unterss. ein, welche neben ihrer as. Struktur auch sterisch behinderte Carboxylgruppen aufweist. Bei der Veresterung mit Alkohol und HCl tritt nur die α-ständige Carboxylgruppe in Rk. unter B. des *α,γ-Lutidintricarbonsäure-α-äthylesters*, $C_5N(CH_3)_2^{\alpha,\gamma}(COOH)_2^{\beta,\beta'}(COOC_2H_5)^{\alpha}$. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die α,γ-Lutidintricarbonsäure nur eine Carboxylgruppe enthält, die nicht von zwei o-Substituenten umgeben ist. Das Entstehen eines anderen Körpers konnte nicht beobachtet werden, wenn das Reaktionsgemisch viele Stunden unter Rückfluß gekocht wurde, obwohl bei energischer Behandlung mit Alkohol und HCl zuweilen eine beiderseits sterisch behinderte Carboxylgruppe verestert werden kann, indem durch die zugeführte Energie die behindernden Gruppen zur Seite gedrängt werden. In dem Falle der Lutidintricarbonsäure ist indes die Raumerfüllung durch vollständige Substitution der H-Atome des Pyridinkerns eine so vollständige, daß es den sterisch hindernden Gruppen nicht mehr möglich ist, zur Seite auszuweichen. Bei der Veresterung mit Alkohol allein entsteht (unter intermediärer Anhydridbildung) ebenso wie aus dem *Anhydrid* (I.) mit Alkohol ein Gemenge von vorwiegend α-Ester mit wenig *Lutidintricarbonsäure-β-äthylester*, $C_5N(CH_3)_2^{\alpha,\gamma}(COOH)^{\beta,\alpha'}(COOC_2H_5)^{\beta'}$. Dieses Verhalten ist nach den WEGSCHEIDERschen Esterregeln zu erwarten, weil die α-Carboxylgruppe sowohl die sterisch weniger behinderte, als auch nach den angestellten Leitfähigkeitsmessungen die stärkere ist, indes sind diese Regeln nicht ohne weiteres auf die Pyridincarbonsäuren zu übertragen, wie die Veresterung der Chinolinsäure gezeigt hat, bei der ein Einfluß des N-Atoms anzunehmen ist. Im vorliegenden Falle läßt sich dieser Einfluß nicht verfolgen, da die Esterbildung auch mit den für N-freie SS. gegebenen Regeln übereinstimmt. Bei der Verseifung wird der α-Ester rasch verseift, der β-Ester wenig angegriffen, welches Verhalten mit der Theorie der sterischen Hinderung im Einklang steht, nach welcher der leichter sich bildende Ester auch leichter verseift wird. Analog der B. verschiedener Estersäuren aus dem Anhydrid und Alkohol ist das Entstehen zweier *Amidsäuren*, $C_5N(CH_3)_2^{\alpha,\gamma}(COOH)_2^{\beta,\beta'}(CONH_2)^{\alpha'}$ und $C_5N(CH_3)_2^{\alpha,\gamma}(COOH)_2^{\alpha',\beta}(CONH_2)^{\beta'}$, aus dem *Imid* (II.) *der Lutidintricarbonsäure* durch Aufspaltung mit W.



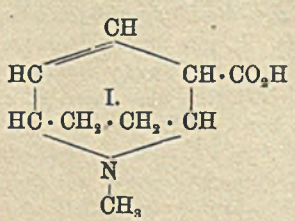
Experimentelles. *α,γ-Lutidintricarbonsäure.* Leitfähigkeitstabelle siehe Original. — *Lutidintricarbonsäure-α-äthylester*, $C_{12}H_{13}O_6N + 2H_2O$. B. aus der trockenen S. durch HCl-Gas in absol. A.; Prismen aus W.; F. 100°; gibt in wss. Lsg. mit $FeSO_4$ keine Färbung. Leitfähigkeitsmessung s. Original. — *Lutidintricarbonsäure-β-äthylester*, $C_{12}H_{13}O_6N + 2H_2O$. B. neben dem α-Ester 1. aus der trockenen S. mit absol. A. bei 100° (16 Stdn.); 2. aus dem Anhydrid mit absol. A. bei Zimmertemp. (24 Stdn.). Trennung vom α-Ester durch fraktionierte Krystallisation aus W. Prismen, die im Krystallwasser bei 80° zu schm. beginnen, schm.

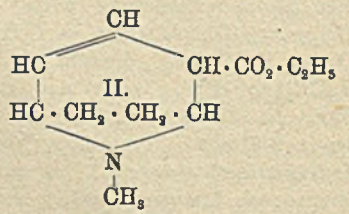
wasserfrei bei 170° (Zers.); gibt die SKRAUPsche Eisenreaktion. Leitfähigkeitsmessung s. Original. — *Lutidintricarbonsäure-α,β-diäthylester*, $C_{14}H_{17}O_6N + H_2O$. B. aus dem β-Äthylester mit alkoh. HCl beim Kochen (1 Stde.). Rhombenförmige Tafeln aus W.; F. (wasserfrei) 107°. Leitfähigkeitsmessung s. Original. — *α,γ-Dimethylpyridintricarbonsäure-α'-amid*, $C_5N(CH_3)_2^{\alpha,\gamma}(COOH)_2^{\beta,\beta'}(CONH_2)^{\alpha'} = C_{10}H_{10}O_5N_2$; B. aus dem α-Ester mit k. gesättigtem NH_3 (2 Tage) und Fällen mit SO_2-Gas. Wird beim Kochen mit W. leicht verseift. Prismen vom F. 240° (Gasentw.). — *α'-Amido-α,γ-dimethylpyridindicarbonsäure*, $C_5N(CH_3)_2^{\alpha,\beta}(COOH)_2^{\beta,\beta'}(NH_2)^{\alpha'} = C_9H_{10}O_4N_2$; B. aus dem Amid mit alkal. Br-Lauge. Monokline Tafeln aus W.; F. 242° unter Gasentw. Ihr Verbrauch an Alkali ist geringer, als für eine zweibasische Säure erforderlich wäre. — *α'-Oxy-α,γ-dimethylpyridindicarbonsäure*, $C_5N(CH_3)_2^{\alpha,\gamma}(COOH)_2^{\beta,\beta'}(OH)^{\alpha'} = C_9H_9O_5N + H_2O$. B. aus der Aminosäure durch $NaNO_2$ in H_2SO_4-Lsg. Nadeln aus W.; F. 232°. — *α'-Oxy-α,γ-dimethylpyridin*, $C_5NH_2(CH_3)_2^{\alpha,\gamma}(OH)^{\alpha'}$. B. aus der Oxysäure durch Erhitzen über ihren F. u. Dest. bei 300°. Nadeln vom F. 180° aus A.; l. in w. konz. KOH. Kaliumsalz; silberglänzende Blättchen. Platindoppelsalz; braungefärbte Prismen. — *Anhydrid der α,γ-Lutidintricarbonsäure* (I.). B. aus der krystallwasserhaltigen S. mit Essigsäureanhydrid durch Kochen (1 Stde.); swl. in Bzl.; rhombenförmige Tafeln aus Essigsäureanhydrid; F. 232° (Zers.). — *Lutidintricarbonsäureimid* (II.), $C_{10}H_8O_4N_2 + H_2O$; B. aus dem NH_4-Salz der Lutidintricarbonsäure durch Erhitzen auf 160—170°. Prismen aus W. Zersetzt sich unter Bräunung oberhalb 300°. Läßt sich nicht wie die meisten Säureimide unter Übergang in Säureamid in der Siedehitze verzögert titrieren, da kein Grenzzustand zu erkennen ist. Bei $^1/_2$-stünd. Erhitzen einer mit $^1/_{10}$-n. NaOH-Lauge neutralisierten Lsg. des Imids auf dem Wasserbade bilden sich annähernd gleiche Mengen von *α- und β-Amidsäure*, die durch Überführung in α- und β-Ester mit absol. A. bei 100° (6 Stdn.) quantitativ bestimmt werden. (Monatshefte f. Chemie 38. 249—65. 20/8. [16/5.*] 1917. Prag. Chem. Lab. der K. K. Deutschen Univ.) FÖRSTER.

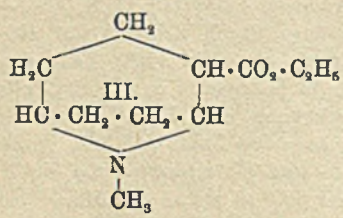
J. v. Braun und **E. Müller**, *Umwandlung des Cocains in neue, physiologisch wirksame Substanzen.* Von dem Anhydroekgonin (Ekgonidin, I.) ausgehend, das man bekanntlich leicht aus dem Cocain gewinnen kann, wird über den Äthylester der Anhydroverb. (II.) und den Ester des Hydroekgonidins (III.) durch Reduktion der Carboxäthylgruppe das *Homotropin* (IV.) erhalten, das sich mit SS., so auch mit Tropasäure verestern läßt (s. Formel V.). Cocain wird durch Bromcyan in *Cyannorcocain* (VI.) übergeführt, das bei der Verseifung *Norekgonidin* (VII.) gibt. Letzteres läßt sich in den entsprechenden *Ester* überführen; dieser liefert bei der Reduktion den *Norhydroekgonidinester* (VIII.), aus welchem durch Anlagerung des γ-Benzoyloxypropylrestes an den Stickstoff die Verb. IX. erhalten wird. Die physiologische Unters. hat gezeigt, daß die Acidylderivate des Homotropins, die *Homotropeine*, den Tropeinen ganz analog wirken, daß insbesondere die Verb. mit Tropasäure ein Mydriaticum von der Stärke des Atropins ist, und daß ferner die anästhesierende Wrkg. des Cocains in dem *Benzoyloxypropylnorhydroekgonidinester* (IX.) ungeschwächt zum Vorschein kommt. Für die physiologische Wirksamkeit der Tropeine, bezw. des Cocains hat die Stellung des acidylierten Hydroxyls im Tropanring keine Bedeutung, es kann auch außerhalb des Ringes untergebracht sein. Durch Umsetzung des Norekgonidinesters mit Benzoesäure-γ-brompropylester wird das *Ekkain* (X.) erhalten; dieses ist nicht nur anästhetisch stärker wirksam als das Cocain, sondern außerdem noch atoxisch, sowie ferner in wss. Lsg. gut sterilisierbar.

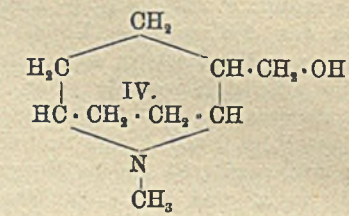
Hydroekgonidinäthylester (III.). Aus Ekgonidinäthylester in Methylalkohol mittels Wasserstoffs in Ggw. von kolloidalem Pd. $Kp._{12}$ 127—129°; $[\alpha]_D^{21}$ =

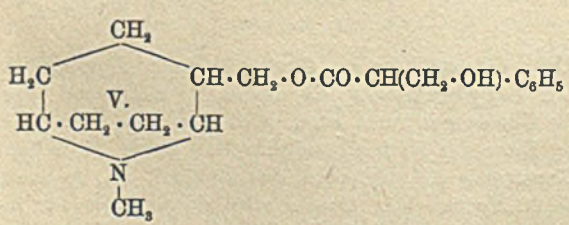
+6,84°. — *Au-Salz*, $C_{11}H_{20}O_2NCl_4Au$. Gelbe Blättchen; F. 167°. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{22}O_2NJ$. Nadeln aus A.; F. 219°. — Der eben beschriebene Ester ist verschieden von dem, den WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 702; C. **97**. I. 985) durch Reduktion des Ekgonidinäthylesters mit Na und Amylalkohol erhielt und als Hydroekgonidinäthylester bezeichnete. Nach dem WILLSTÄTTERschen Verf. erhält man eine einheitliche Verb. nur dann, wenn man die Reduktion nicht zu schnell verlaufen läßt. Durch das Alkali wird eine Umlagerung bewirkt, die bei kurzer Einwirkungsdauer unvollständig bleibt und sich an dem asymmetrischen, die Carboxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom abspielt. Die WILLSTÄTTERschen Verbb. werden jetzt als *ps-Hydroekgonidin* und *ps-Hydroekgonidinester* bezeichnet. —

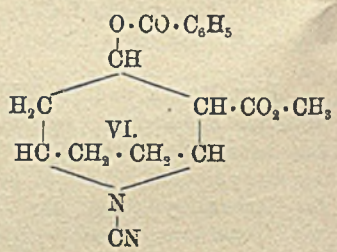


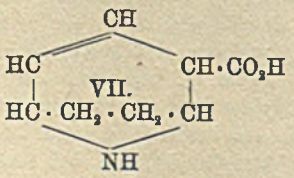


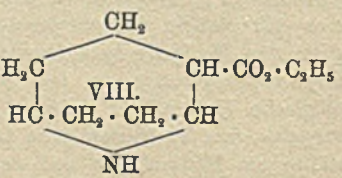


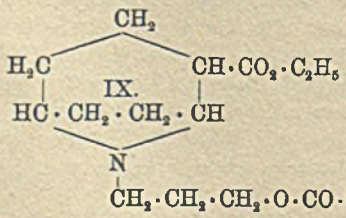


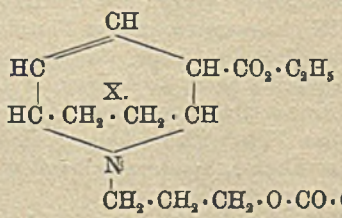












ps-Hydroekgonidinäthylester. $[\alpha]_D^{21} = +11,63°$. — *Homotropin* (IV.). Aus dem

Hydroekgonidinäthylester oder ps-Hydroekgonidinäthylester mittels Na und A. Nadeln aus Lg.; F. 85°; ll. in W., A. und Ä.; wl. in Lg.; $[\alpha]_D^{20} = +22,48°$ (in A.; 0,6004 g Substanz in 10 ccm). Gehört konfigurativ zu dem ps-Ester. — $C_9H_{17}ON,HCl$. Krystalle aus A. + Ä.; F. 192°; ll. in W. und A. — *Au-Salz*, $C_9H_{18}ONCl_4Au$. Krystalle aus W.; F. 191°. — *Pikrat*. Nadeln; F. 208—209°; wl. in A. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{20}ONJ$. Verflüchtigt sich nicht bei 300°; wl. in A. — *Dem Jodid entsprechendes Pt-Salz*. Rote Krystalle; F. 183°. — *Entsprechendes Au-Salz*, $C_{10}H_{20}ONCl_4Au$. Gelbe Blättchen aus W.; F. 238°. — *o-Benzoylverb. des Homotropins*. Aus Homotropin in Chlf. mittels Benzoylchlorids. Dickes Öl. — *Hydrochlorid*. Öl. — *Pt-Salz*, $C_{32}H_{44}O_4N_2Cl_6Pt$. Gelb; amorph; F. 201°; swl. in W. und A. — *Au-Salz*. Nadeln aus W.; F. 161°; wl. in h. W. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus A.; F. 177°; wl. in A. — *Tropasäureester des Homotropins* (V.). Man erwärmt salzsaures Homotropin mit Acetyltropasäurechlorid auf dem Wasserbade, löst das Reaktionsprod. in W.; läßt die wss. Lsg. drei Stunden stehen und fällt dann mit 10%ig. Lauge. Öl; wl. in W.; sll. in A.; weniger ll. in Ä. — *Hydrochlorid*. Öl. — *Pt-Salz*, $C_{36}H_{52}O_6N_2Cl_6Pt$. F. 192°; wl. in h. W. — *Mandelsäureester des Homotropins*. Aus Homotropin, Mandelsäure und HCl oder aus Homotropin und Acetylmandelsäurechlorid nach dem beim Tropasäureester angegebenen Verf. Öl. — *Hydrochlorid*. Öl. — *Pt-Salz*, $C_{34}H_{48}O_6N_2Cl_6Pt$. F. 192°. — *Acetylmandelsäurechlorid*. Aus Acetylmandelsäure und Thionylchlorid. Gelbes, scharf riechendes Öl.

Cyannorcocain (VI.). Neben Cocainbrommethylat und anderen Prodd. aus Cocain in Chlf. mittels Bromcyans auf dem Wasserbade. Krystalle aus verd. A.; F. 123—124°; unl. in W.; fast unl. in Ä.; ll. in h. A.; sll. in Chlf. Wird beim Erhitzen mit W. auf 120° nicht verändert. — *Norekgonidin* (VII.). Beim Erhitzen des Cyannorcocains mit rauchender HCl im Rohr auf 120°. Fest; F. 254—255°; ll. in W.; swl. in A.; entfärbt Kaliumpermanganat momentan. — $C_8H_{11}O_3N,HCl$. F. 257°; ll. in W. — *Pt-Salz*, $C_{16}H_{24}O_4N_2Cl_6Pt$. Schwärzt sich von 240° an; schm. bei 251°; zl. in A. — *Au-Salz*. Gelbe Blättchen; F. 204°; ll. in W. — *Äthylester*, $C_{10}H_{15}O_2N$. Aus salzsaurem Norekgonidin und A. mittels HCl. Basisch riechendes Öl; $Kp._{35}$ 157°; ll. in k., etwas weniger l. in w. W. — *Hydrochlorid*. Hygroskopische Nadeln; schm. gegen 145°; sll. in A. — *Au-Salz*. Gelbe Blättchen; F. 133°. — *Benzoylverb. des Äthylesters*. Nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode erhalten. Krystallmehl aus A. + W.; F. 114°; ll. in A. — Bei der Umsetzung von Ekgonidinäthylester in Ä. mit Bromcyan erfolgt größtenteils Aufspaltung des Moleküls; das von den gleichzeitig entstehenden quartären Verbb. befreite Reaktionsprod. stellt ein stark brombaltiges Öl dar, das weder krystallisiert, noch sich destillieren läßt und nach dem Erhitzen mit konz. HCl auf 120° nur geringe Mengen von Norekgonidin liefert. — *Norhydroekgonidinäthylester* (VIII.). Bei der Reduktion des Norekgonidinäthylesters nach der PAALschen Methode. Schwach basisch riechendes Öl; $Kp._{19}$ 135—137°; wl. in W.; $D.^{19}_4$. 1,0856; $[\alpha]_D^{19} = +5,881°$. — $C_{10}H_{17}O_2N,HCl$. Fest; hygroskopisch; F. 149—150°; ll. in A. — *Au-Salz*. Krystalle; F. 110°. — *Benzoyloxypropylnorhydroekgonidinäthylester* (IX.). Aus dem Norhydroekgonidinäthylester und Benzoesäure-γ-brompropylester auf dem Wasserbade. Öl; ll. in Ä. — $C_{20}H_{27}O_4N,HCl$. Nadeln aus A. + Ä.; F. 142°; ll. in W. und A. — *Pt-Salz*. Orangegelbe Krystalle; F. 94—95°; wl. in h. W. und A. — *Au-Salz*. F. 127—128°; wl. in h. W.; etwas löslicher in h. A. — *Benzoyloxypropylderivat des Norekgonidinäthylesters, Ekkain* (X.). Aus Norekgonidinäthylester und Benzoesäure-γ-brompropylester auf dem Wasserbade. Öl. — $C_{20}H_{25}O_4N,HCl$. Schm. nach dem Umlösen aus A. + Ä. bei 117°; ll. in h. W.; sll. in h. A. — *Pt-Salz*. Amorph; F. 69—70°; swl. in h. W. — *Pikrat*. Krystallinisch; F. 139—141°. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{26}O_4NJ$. F. 194—195°; ll. in h. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 235—52. 9/2.

1918. [6/11. 1917.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ. Warschau. Chem. Inst. d. Univ. und Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Bernard F. Howard und **Oliver Chick**, *Die Umlagerung des sauren schwefelsauren Chinins.* Die Umwandlung in Chinicin geht schon bei mäßigen Tempp. und unter Bedingungen vor sich, wie sie bei der Herst. von Lsgg. für subcutane Injektion gegeben sind. Es gingen bei 24-stünd. Erhitzen von 10 g Substanz im geschlossenen Gefäß mit:

	0	5	10	20	30	40	50	100 g W.
bei 60°	0,25	4	0,1	—	—	—	—	— %
bei 90°	50,0	35	19,5	18,5	15,5	13	10,5	5,0 %

in Chinicin über. Der Betrag der Umsetzung wird durch erhöhte Temp. und Zusatz mäßiger Mengen W., etwa bis zum halben Gewicht, gesteigert, durch größere Mengen W. oder durch vorsichtiges Trocknen des Salzes bei 35—40° herabgesetzt. Beim Erhitzen des Salzes $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ allein beginnt die von Gelbfärbung der Schmelze begleitete Umsetzung bei 60°; bei 90° sind nach 24 Stdn. 50%, nach 48 Stdn. 75% umgewandelt. Geschieht das Erhitzen im offenen Gefäß, so beträgt die Umsetzung nach 24 Stdn. dagegen nur 17%. (Pharmaceutical Journ. [4] **45**. 143—44. 29/9. 1917.) MANZ.

Max Polonovski, *Untersuchung der Alkaloide der Calabarbohne.* III. *Konstitution des Geneserins. Umwandlung des Eserins in Geneserin.* Wie Vf. früher (Bull. Soc. Chim de France [4] **19**. 46; C. **1916**. I. 890, siehe auch C. **1917**. I. 514) mitgeteilt hat, zeigen die beiden Hauptalkaloide der Calabarbohne, *Eserin* und *Geneserin*, eine große Analogie, die auch in den Derivaten *Eserolin* u. *Geneserolin*, bezw. *Eserethol* und *Geneserethol* erhalten bleibt. Wie die Analyse zeigt, enthält Geneserin und seine Derivate ein Atom Sauerstoff mehr als Eserin und dessen entsprechende Derivate. Es war zunächst die Natur dieses Sauerstoffatoms und seine Stellung im Molekül zu bestimmen. Die frühere Annahme, daß das Sauerstoffatom aldehydische oder ketonische Funktion habe, hat sich als unbegründet erwiesen. Es hat sich nun erwiesen, daß das *Geneserin* alle charakteristischen Rkk. der Aminoxyde zeigt. Diese Annahme hat Vf. jetzt dadurch bestätigt, daß er das *Eserin*, bezw. *Eserethol* durch direkte Oxydation in *Geneserin*, bezw. *Geneserethol* überführen konnte. Beim Eserolin gelang es wegen des Auftretens tiefgefärbter Prodd. nicht, das Oxydationsprod. zu isolieren. Für *Eserin* (I.) und *Geneserin* (II.) sind daher nachstehende Formeln anzunehmen.

Experimentelles. Bei der Oxydation von *Eserolin* mit Permanganat in schwefelsaurer Lsg. oder mit verd. Salpetersäure konnten nur Formaldehyd und Methylamin isoliert werden. Letztere Verb. zeigt, daß das Eserolin eine NCH_3-Gruppe enthält. *Eserin* (I.) liefert in Acetonlsg. bei der Oxydation mit neutralisiertem Wasserstoffsuperoxyd *Geneserin* (II.). In gleicher Weise liefert *Eserethol Geneserethol.* Entsprechend ihrer Aminoxydnatur geben *Geneserin*, *Geneseretin* und *Geneserethol* beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine intensive Rotfärbung, die bei Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4 in Grün übergeht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **21**. 191—200. Sept. [10/7.] 1917.) POSNER.

Physiologische Chemie.

Ross Aiken Gortner und **George E. Holm**, *Über die Herkunft des bei der Säurehydrolyse der Eiweißkörper gebildeten Humins.* III. *Hydrolyse bei Gegenwart von Aldehyden.* II. *Hydrolyse bei Gegenwart von Formaldehyd.* (II. Mitteilung vgl. Journ. of Biol. Chem. **26**. 177; C. **1917**. I. 657.) Die Ggw. von CH_2O in Form von Trioxymethylen bei der Hydrolyse ändert das Bild der N-Verteilung weitgehend. Wird ein Protein, das *Tyrosin* und *Tryptophan* enthält (*Fibrin*), mit wachsenden Mengen Trioxymethylen der Spaltung unterworfen, so steigen die Werte sowohl für unl. als für l. Humin-N schnell bis zu einem Maximum, nach dem eine scharfe Abnahme eintritt. Die NH_3-Fraktion vermindert sich dagegen bei den geringeren Zusätzen und steigt schnell an bei den größeren. Fehlen in einem Protein sowohl Tyrosin als Tryptophan (*Gelatine*), so verändert der Zusatz von Trioxymethylen den N beider Huminfraktionen nicht und läßt nur den NH_3-N ständig steigen. Zusatz von *Histidin* und *Cystin* zur Gelatine ändert das Verhältnis nicht, nach Zusatz von Tyrosin wird die B. von l. Humin wesentlich gesteigert, die des unl. Humins aber nicht beeinflußt, während Zusatz von Tryptophan dieses unmittelbar vermehrt mit weniger ausgesprochener Vermehrung des l. Humins. Die Kurve für den Aldehydzusatz zu Gelatine + Tryptophan ist identisch mit der für Fibrin, soweit das unl. Humin in Betracht kommt, das Maximum dürfte eng mit dem Betrage des Tryptophan-N im Hydrolysat zusammenhängen. Überschuß an Trioxymethylen hindert stark die B. des unl. Humins, bringt aber schon gebildetes nicht zum Zerfall. Die Ansicht von Roxas (Journ. of Biol. Chem. **27**. 71; C. **1917**. I. 971), daß Histidin und Cystin an seiner B. beteiligt seien, ist durch die obigen Ergebnisse widerlegt. Höchstens könnte eine Beteiligung insofern angenommen werden, als vielleicht zu der durch Verb. von Tryptophan mit einem noch unbestimmten Aldehyd oder Keton entstehenden Huminfraktion andere Aminosäuren einen Teil ihres N durch Adsorption oder Okklusion beitragen. Bei der B. ist die Aminogruppe der aliphatischen Seitenkette des Tryptophans nicht beteiligt, die primäre Rk. scheint vielmehr den Indolkern zu treffen, da Ersatz des Tryptophans durch *Indol* zum gleichen Ergebnis führt. Die B. des l. Humins dürfte größtenteils dem Tyrosin zuzuschreiben sein, doch weist der Verlauf der Kurven auf eine gewisse Beteiligung des Tryptophans hin, deren Ausschaltung bei fernerem Zusatz von Aldehyd nach Erreichung des Maximums für B. von unl. Humin in dem plötzlichen Abfall der Kurve hervortritt, während deren späterer nahezu geradliniger Verlauf der Desaminierung des Tyrosinhumins zugeschrieben wird. Der plötzliche anfängliche Abfall der NH_3-Fraktion wird der Entfernung einer bei Abwesenheit von Aldehyd zu dieser beisteuernden Verb. (Tryptophan) im unl. Humin zugeschrieben, das plötzliche Steigen bei stärkerem Zusatz von Trioxymethylen der Desaminierung von Aminosäuren und der B. flüchtiger alkal. Verbb., deren Natur noch Gegenstand der Unters. bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2477—2501. Nov. [19/8.] 1917. Minnesota Agricultural Experiment Station. Division of Agricultural Biochemistry.) Spiegel.

Christian Wimmer, *Ein neuer krystallisierter Bestandteil in den unterirdischen Organen von Geranium pratense L. und seine Verbreitung innerhalb der Familie der Geraniaceae.* In einigen Geraniaceen finden sich, beschränkt auf die unterirdischen Organe, in denen Parenchymzellen der primären Rinde, des Markes und des Interfasciculargewebes gelbe Krystalle eines unbekannten Körpers, welcher in den lebenden Zellen gelöst vorkommt; der Körper ist nach seinen Rkk. mit Vor-

behalt als aromatische Verb. phenolartiger Natur anzusehen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 35. 591—602. 21/12. [18/9.] 1917. Pharmakognost. Univ.-Inst. Wien.) JUNG.

A. W. Schorger und **D. F. Smith**, *Das Galaktan von Larix occidentalis.* Nach kurzer Besprechung der bisher schon natürlich vorgefundenen Galaktane (vgl. v. LIPPMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20.** 1001; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **38.** 1252) und natürlicher Vorkommen von Galaktose (vgl. v. LIPPMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43.** 3611; C. **1911.** I. 238, und HÄGGLUND, Biochem. Ztschr. **70.** 416; C. **1915.** II. 747) erörtern die Vff. die Darstellung des *ε-Galaktans*, $(C_6H_{10}O_5)_n$, aus Larix occidentalis, auf das sie geführt wurden durch die beträchtliche Menge in W. l. Stoffe dieses Baumes, die zwischen 8 und 17%, schwankten. 500 g Sägespäne des Holzes wurden mit 2 l W. auf dem Wasserbade in einer Flasche 24 Stdn. digeriert. Dann wurde die goldgelbe Lsg. abfiltriert und mit neuen Mengen W. ausgezogen. Der Auszug wurde dann durch Zusatz von 15 bis 20 ccm gesättigter Tanninlsg. und anschließend eines geringen Überschusses einer Lsg. von Pb-Acetat entfärbt. Nach dem Dekantieren und Filtrieren wurde dann das überschüssige Pb mittels H_2S entfernt, filtriert, die Essigsäure mit Na_2CO_3 neutralisiert und zu einem dünnen Sirup bei vermindertem Drucke eingeengt, um Verkohlung zu vermeiden. Durch langsames Eintragen dieses Sirups in einen großen Überschuß 95%ig. A. wurde das Galaktan gefällt. Sollte dabei nur eine milchige kolloidale Lsg. entstehen, so kann Ausflockung durch Zusatz einer geringen Menge eines Elektrolyten, z. B. HCl, herbeigeführt werden. Das Galaktan ist eine weiße, gummiartige M., die in dem Maße, wie die Entwässerung fortschreitet, hart und körnig wird. Die Reinigung des Galaktans erfolgt zunächst durch fraktionierte Fällung des dünnen, wss. Sirups mit 50%ig. A., Ausschleudern bis zur Klärung der milchigen Fl. und Wiederholen der Ausfällung des Nd. so oft als nötig. Schließlich wird das Galaktan noch mit absol. A. verrieben, mit Ä. gewaschen und bei 105° getrocknet.

ε-Galaktan ist ein weißes, amorphes, körniges Pulver, klar in k. und h. W. l. ohne zu gelatinieren, wl. in Essigsäure und 95%ig. A. Bei etwa 250° tritt ohne Schmelzen Zers. ein. 1 g einer sehr reinen Probe gab nur eine Spur Asche. Eine 10%ig. Lsg. des Galaktans in W. gab $[\alpha]_D^{20} = +12,11°$. 25 ccm einer Lsg., enthaltend 2,5 g Galaktan, reduzierten nach ALLIHN 0,1554 g Cu. Beim Destillieren mit 12%ig. HCl gab das Galaktan 6,18% Furfurol, entsprechend 10,54% Pentosan. Aus dem Galaktan dargestellte Galaktose gab dabei eine 0,55% Furfurol entsprechende Menge Phloroglucid. V. von Pentosanen konnte aber nicht nachgewiesen werden, so daß anzunehmen ist, daß die B. von Furfurol auf die besondere Struktur des Galaktanmoleküls zurückzuführen ist, ähnlich wie die Cellulose aus Larix occidentalis (western larch) 5,5% und von der gelben Birke 17,0% Furfurol bei der Dest. mit 12%ig. HCl gibt. Die Hydrolyse des ε-Galaktans ergab nur Galaktose; sie geschah mit 2,5%ig. H_2SO_4 bei 105—110°. Die dazu benötigte Zeit schwankte je nach der Konzentration der Lsg. Bei Verwendung von 57 g Galaktan in 1,5 l 2,5%ig. H_2SO_4 war sie in 40 Stdn. beendet. Die M. war dabei etwas verkohlt. Nach Neutralisieren der S. mit $BaCO_3$ und Entfärben des Filtrats mit Tierkohle wurde bei vermindertem Drucke zu einem schwach gefärbten Sirup eingeengt. Der Sirup wurde in 95%ig. A. aufgenommen, über Nacht stehen gelassen, von einem geringen Nd. abdekantiert und die klare Lsg. wieder zum Sirup eingedampft. Dieser wurde mit wenig absol. Methylalkohol behandelt und durch Abkühlen in einer Kältemischung u. Rühren zum Krystallisieren gebracht. Die 57 g Galaktan ergaben 35 g Galaktose, die, wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert, F. 155—157°, bei schnellem Erhitzen 159—160° besaßen. Der Zucker besitzt Mutarotation; die endgültige Drehung war $[\alpha]_D^{20} = +83,54°$. F. des Hydrazons

war 155—156°, des Phenylosazons 189°, des Pentacetats 141°. Die aus dem Zucker und dem Galaktan selbst bereitete Schleimsäure hatte F. 215°. Das Verf. zur Best. des Gehaltes an Galaktan durch Oxydation zu Schleimsäure nach TOLLENS hat sich unter verschiedenen Versuchsbedingungen als völlig unzuverlässig erwiesen; es wurden danach höchstens 6—9% Galaktan nachgewiesen, während bis zu 17% durch direkte Darst. aus dem Holze gewonnen werden konnten.

Acetylderivate des ε-Galaktans wurden dargestellt mittels Essigsäureanhydrid und krystallisiertem oder wasserfreiem Na-Acetat. Die nach beiden Verff. erhaltenen Verbb. erwiesen sich als verschieden. a) Mit wasserfreiem Na-Acetat. 4 g dieses Salzes wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, allmählich, innerhalb 10 Minuten, 7 g Galaktan eingetragen und dann noch 20 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen auf etwa 50° wurde die Fl. in 600 ccm k. W. gegossen, wobei sich die Acetylverb. als ölige, schnell hart und körnig werdende M. ausschied. Sie wurde durch wiederholtes Auflösen in wenig Eg. und Ausfällen mit W. (1 l) gereinigt, darauf in wenig 95%ig. A. gel. und mit 1 l W. ausgefällt; die Koagulation der erhaltenen milchigen Fl. wurde durch wenig NaCl bewirkt. Schließlich wurde die Verb. noch mit W. gewaschen und bei 105° getrocknet (3 Stdn.). F. 165—173°. Die Verb. war sehr beständig gegen Hydrolyse; durch Einw. von $^1/_4$-n. H_2SO_4 unter Druck und Titration zeigte sich, daß ein Gemisch eines Triacetylderivats mit einem niedrigeren Derivat vorlag. — b) Mit krystallisiertem Na-Acetat. Es wurden 10 g Galaktan verwendet und im übrigen wie bei a) angegeben verfahren. F. 185—192°. Die Hydrolyse erfolgte glatt durch Erhitzen mit $^1/_4$-n. H_2SO_4 am Rückflußkühler; es lag ein annähernd reines Diacetylderivat vor. Auch in anderen Coniferen (Pinus palustris, serotina, heterophylla, taeda und Pseudotsuga taxifolia) sind Galaktane nachgewiesen worden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 494—99. Juni [1/3.] 1916. Madison, Wis. Forest Products Lab.) RÜHLE.

Otto Baumgärtel, *Die Farbstoffzellen von Ricinus communis L.* Der rote Farbstoff, der in Stengeln, Blättern und Blüten von Ricinus communis L. auftritt, erwies sich als rote Modifikation eines Gerbstoffs; eine Trennung von Farb- und Gerbstoff ließ sich nicht erzielen. Mit Basen färbt sich die Lsg. blau bis gelb; in A. und Formalinwasser wird der Farbstoff entfärbt; die Lsgg. färben sich ebenso wie verblaßte wss. Lsgg. mit SS. rot, mit Alkali gelb. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 35. 603—11. 21/12. [23/9.] 1917. Bot. Inst. d. K. K. deutschen Univ. Prag.) JUNG.

T. F. Hanausek, *Die Gewinnung des Vogelleims aus der Rinde des Mistelstengels.* Eine Beschreibung der Gewinnung des Vogelleims aus der Mistel, wie sie 1894 am Kremsflusse in der Nähe von Senftenberg betrieben wurde. (Pharm. Post 51. 37—38. 16/1.) DÜSTERBEHN.

H. Kappen, *Untersuchungen an Wurzelsäften.* Die Unters. der durch Auspressen gewonnenen Wurzelsäfte von Lupinen, Buschbohnen, Puffbohnen, Luzernen, Weizen, Hafer, Gerste, Roggen, Buchweizen und Senf ergaben folgende Resultate: Die Gramineen lieferten die niedersten Titrationsaciditäten, sie weisen gegen Lackmus keine Rk. auf. Bei den Leguminosen zeigten die Wurzeln der Buschbohne höhere Acidität als die der Gramineen, Lackmusprobe war negativ; Pferdebohne zeigte höhere Acidität und rötete Lackmuspapier; der Wurzelsaft der Lupine war noch saurer; Senf ergab eine hohe Acidität. Die oberirdischen Teile der Pflanzen ergaben eine höhere Acidität als die Wurzeln. Die Wasserstoffionenkonzentration, nach der Gaskettenmethode gemessen, war niedriger, als der Titrationsacidität entspricht. Es handelt sich nach Meinung des Vfs. daher um ein Gemisch von freien organischen SS. mit ihren Alkali- oder Erdalkalisalzen. Der Vf. beschreibt im

Anschluß Verss. über die Löslichkeit von Phosphaten mit Citronen- u. Essigsäure. (Landw. Vers.-Stat. **91**. 1—40. 22/1. 1918. [23/2. 1917.] Agrikulturchem. Inst. d. Univ. Jena.) JUNG.

Wilhelm Kinzel, *Teleologie der Wirkungen von Frost, Dunkelheit und Licht auf die Keimung der Samen.* Schlußbetrachtungen über die früheren Ergebnisse der Unterss. des Vfs. (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 269; C. **1907**. II. 926.) (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **35**. 581—85. 21/12. [19/8.] 1917.) JUNG.

Richard Harder, *Über die Beziehung der Keimung von Cyanophyceensporen zum Licht.* Bei Cyanophyceensporen, typischen Lichtkeimern, läßt sich die Lichtwirkung durch künstliche Ernährung mit organischen Substanzen (Rohrzucker) ersetzen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **35**. I. Generalversammlungsheft 58—64. 8/1. [5/8.] 1917. Würzburg.) JUNG.

Arthur Meyer, *Das während des Assimilationsprozesses in den Chloroplasten entstehende Sekret.* Während des Assimilationsprozesses entsteht in den Chloroplasten ein Sekret, das sich in Tropfenform ausscheidet. Die zur Darst. des Assimilationsvorganges gebrauchte Formel ist daher abzuändern in:

$$m\,CO_2 + n\,H_2O = p\,C_6H_{12}O_6 + x\ \text{Assimilationssekret} + (m + y)\,O_2.$$

Die Tropfen enthalten nach ihrem Verhalten gegen Kalilauge, Alkohol und rauchende HNO_3 kein fettes Öl. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **35**. 586—91. 12/12. [7/9.] 1917.) JUNG.

T. R. Parsons, *Über die Reaktion des Blutes im Körper.* Die $H^{\cdot}$-Konzentration des Blutes im Gleichgewichtszustande ergab sich nach der elektrometrischen Methode gleich derjenigen seines Plasmas; p_H von völlig mit O_2 gesättigtem Blute ist bei gegebener CO_2-Spannung um 0,038 g niedriger als von völlig reduziertem Blute bei der gleichen Spannung, und dieser Unterschied bleibt für alle CO_2-Spannungen bestehen; er stimmt überein mit dem aus den Dissoziationskurven nach HASSELBALCH (Biochem. Ztschr. **78**. 112; C. **1917**. I. 249) berechneten Werte. Der Unterschied im p_H zwischen arteriellem und venösem Blute im Körper ist annähernd 0,02. Vermehrung der CO_2-Spannung ruft viel größere Änderungen in der Rk. des Plasmas als in derjenigen des Gesamtblutes hervor. Vermehrung der relativen Zahl der roten Blutkörperchen in dem Maße, das unter pathologischen Verhältnissen beobachtet ist, übt einen merklichen Einfluß auf die Rk. des Blutes im Körper und damit auf das Atmungsgleichgewicht aus. Die Wrkg. des O_2 bei der Austreibung von CO_2 beruht auf der dadurch herbeigeführten Steigerung der Acidität; *CO* wirkt in gleicher Weise. (Journ. of Physiol. **51**. 440—59. 6/12. 1917. Cambridge. Physiol. Lab.) SPIEGEL.

Rössle, *Über Anaphylaxie.* Auf Grund von Unterss. über die Gebärparese des Rindes und der vorliegenden Literaturangaben ist Vf. zu folgenden Schlüssen gelangt: Bei der parenteralen Eiweißverdauung (Anaphylaxie, Peptonvergiftung) kommt es infolge chemisch-physikalischer Vorgänge zu Zustandsänderungen an den Kolloiden des Blutes; dadurch wird die Viscosität des Blutes erhöht, und auf die vasomotorischen Zentren ein Reiz ausgeübt, welcher nun seinerseits eine CO_2-Stauung im Blute hervorruft; bei Fortdauer dieser kommt es zum Schluß zur CO_2-Vergiftung (anaphylaktischer Shock). Ferner wird dargelegt, daß auch die Eklampsie zu derartigen Vergiftungen gehört. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie. I. Teil. **26**. 589—601. 28/12. [20/3.] 1917. Ulm.) SPIEGEL.

John Mellanby, *Der Betrag der Bildung von Fibrinferment aus Prothrombin durch die Einwirkung von Thrombokinase und Calciumchlorid.* Diese B. verläuft in ganz ähnlicher Weise wie die Aktivierung von Trypsinogen durch Enterokinase (vgl. MELLANBY und WOOLLEY, Journ. of Physiol. **45.** 370; C. **1913.** I. 823). Die Geschwindigkeit ist klein, am Beginn des Prozesses und verläuft mit ständig wachsender Beschleunigung. Thrombokinase u. Ca-Ion scheinen in einem wechselseitigen Verhältnis zueinander zu stehen; keines von ihnen vermag für sich das Prothrombin zu aktivieren, doch kann in einer aktivierenden Mischung die Vermehrung des einen oder des anderen Bestandteils die Menge des gebildeten Fibrinferments steigern. Als eigentliches aktivierendes Mittel wird das Ca-Ion angenommen. Reines Prothrombin wird dadurch nicht aktiviert, wie auch die Konzentration sei, aber ein solches, an das Thrombokinase adsorbiert ist, wird unbeständig in Ggw. von Ca-Salzen im Verhältnis zu der Zahl der im Komplex vorhandenen Kinaseelemente. — Die durch Aktivierung von Prothrombin in 0,5%ig. Lsg. von NaCl erhaltene Lsg. des Fibrinferments ist wirksamer als die auf anderen Wegen gewonnene. (Journ. of Physiol. **51.** 396—403. 6/12. 1917. London S. E. Physiol. Lab. von St. THOMAS's Hospital.) SPIEGEL.

F. A. Bainbridge und **J. W. Trevan**, *Einige Wirkungen des Adrenalins auf die Leber.* Vff. haben kürzlich mitgeteilt (Brit. Med. Journ. **1.** 381), daß Adrenalin, langsam und ständig in den Blutstrom eingeführt, die Strömung des Blutes durch die Leber behindert und daß, wenn diese Wirkung lange anhält, der allgemeine Kreislauf weitgehend geändert wird und das Versuchstier in die Bedingungen des „Shocks" gerät. Die unmittelbare Einw. auf die Blutdurchströmung der Leber wurde näher verfolgt. In Übereinstimmung mit anderen Forschern wird festgestellt, daß die Injektion von Adrenalin in eine Vene eine Steigerung des Druckes und eine Volumvergrößerung der Leber bedingt, ferner einen vermehrten Ausfluß von Lymphe aus dem Ductus thoracicus. Der Druck in der Vena cava zeigt nur geringe oder gar keine Änderung. Diese Wrkgg. treten in gleicher Weise mit oder ohne Abbindung der Leberarterie auf. Sie werden einem Widerstande gegen den Ausfluß des Blutes aus der Leber in das Hauptsystem des Kreislaufes zugeschrieben. Möglicherweise trägt eine Verengerung von Zweigen der Portalvene zum Steigen des Druckes in dieser bei. Als wahrscheinlichste Ursache des Widerstandes wird eine Verengerung der capillaren Kanäle durch Schwellung der Leberzellen angesehen. (Journ. of Physiol. **51.** 460—68. 6/12. 1917. London. St. Bartholomew's Hospital. Physiol. Dep.) SPIEGEL.

E. Herzfeld und **R. Klinger**, *Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie.* II. *Die Immunitätsreaktionen.* Auf Grund der in der I. Mitteilung (Biochem. Ztschr. **83.** 42; C. **1917.** II. 750) dargelegten eiweißchemischen Vorstellungen begründen Vff. folgende Anschauung über die B. von Antikörpern, die sie aber nicht als abschließende betrachten: „Alle Antikörper sind vom Antigen selbst abzuleiten und entstehen dadurch, daß das Antigen im Organismus eine teilweise Aufspaltung erfährt; die hierdurch gebildeten höheren und noch spezifisch gebauten Abbauprodd. werden an gewisse Eiweißteilchen des Blutes [„Globulin"stufe, aus frisch zerfallenden Zellen (Leukocyten u. ähnl.) stammend] adsorbiert. Diese erlangen dadurch die Fähigkeit, neues Antigen, wenn sie mit solchem zusammentreffen, in spezifischer Weise zu absorbieren, wodurch die bekannten Immunitätsreaktionen [Entgiftung, Fällungen („Amboceptor"wirkung, anaphylaktischer Shock usw.)] zustande kommen." Von diesem Standpunkte aus werden die zeitlichen und quantitativen Verhältnisse der B. von Antikörpern, die Erscheinungen der Allergie, des anaphylaktischen Shocks und der Infektionskrankheiten erörtert. (Biochem. Ztschr.

85. 1—44. 12/1. 1918. [14/8. 1917.] Zürich. Chem. Lab. d. med. Klinik u. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Alfred N. Cook und **Sylvanna Elliott**, *Relative Giftigkeit von in Nahrungsmitteln vorkommenden Stoffen.* Die Verss. wurden mit einer Anzahl von Frischhaltungsmitteln und anderen Stoffen an Fröschen und Fischen angestellt, derart, daß die Konzentration derjenigen Lsg. bestimmt wurde, in der das betreffende Tier nicht weniger als 5 Tage u. nicht mehr als 7 Tage lebte. Die dabei gewonnene Konzentration für Na-Benzoat wurde = 1 gesetzt, und die übrigen Konzentrationswerte durch Division in 1 als Grad der Giftigkeit bezogen auf Na-Benzoat = 1 ausgedrückt. Es wurde auf diese Weise gefunden:

Frösche:		Fische:	
K-Nitrit	0,25	NaCl	nicht giftig
Na-Sulfit	0,7	Rohrzucker	0,004
Na-Benzoat	1,0	Rochellesalz	0,057
Borax	1,0	Glucose	0,114
NaCl	1,1	Alkohol	0,16
Na-Salicylat	2,0	K-Oxalat	0,428
Glucose	2,0	Na-Benzoat	1,0
Alkohol	2,0	Kaffein	2,80
Rochellesalz	3,0	Saccharin	2,85
K-Oxalat	5,0	Citronensäure	6,00
Citronensäure	6,0	Alaun	8,00
Rohrzucker	6,5	Essigsäure	8,57
Äpfelsäure	9,0	Carbolsäure	10,7
Saccharin	10,0	Äpfelsäure	12,8
Benzoesäure	13,3	Weinsäure	14,0
Weinsäure	15,0	Benzoesäure	20,0
Alaun	20,0	p-Kresol	24,0
Essigsäure	25,0	m-Kresol	24,0
Kaffein	42,0	o-Kresol	30,0
Guajacol	150,0		
o-Kresol	175,0		
Carbolsäure	220,0		
m-Kresol	250,0		
p-Kresol	300,0		

Vff. bemerken noch, daß Verss. mit den Menschen so fernstehenden Tieren keine bündigen Schlüsse über die Giftigkeit der untersuchten Stoffe für den menschlichen Körper zulassen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 503—4. Juni [7/2.] 1916. Vermillon S. D. Univ. of South Dakota.) RÜHLE.

W. E. Thompson, *Der Stoffwechsel des Arginins.* 4. Mitteilung. *Die Wirkungen auf die Ausscheidung von Gesamtkreatinin im Harn a) von Arginin in Verbindung mit Methyl- und Methylaminoverbindungen, b) von gewissen Substanzen, die erfahrungsgemäß im Tierkörper methyliert werden.* (3. Mitteilung vgl. Journ. of Physiol. 51. 111; C. 1917. II. 689.) Bei Hunden unter fleischfreier Kost verursachte gemeinsame Darreichung von Arginin und *Methylcitrat* in der Nahrung keine größere Veränderung des Gesamtkreatinins im Harn, als früher durch Arginin allein gefunden wurde. Wurden beide Substanzen aber gemeinsam subcutan ver-

abfolgt, so erfuhr das Gesamtkreatinin eine erhebliche weitere Steigerung; an dieser ist, wie Kontrollvers. mit Methylcitrat allein zeigten, dieses teilweise schuld; aber auch nach Abzug der hierauf zurückzuführenden Zunahme bleibt eine erhebliche Steigerung des vermutlich der Methylierung von im Arginin enthaltenen Guanidin zuzuschreibenden Anteiles gegenüber dem nach Einspritzung von Arginin allein, 7% des Guanidinkerns gegenüber 4,5%. Auf das präformierte Kreatinin entfällt nur eine geringe Zunahme, weniger als 10% des Gesamtkreatinins und nicht mehr als mit Methylcitrat oder Arginin je für sich. — Wurde Arginin mit *Methylbenzoat* subcutan gegeben, so wurde das Gesamtkreatinin nur um 3,1% des Guanidinkerns vermehrt, also weniger als durch Arginin allein, wobei noch 70% des Zuwachses als präformiertes Kreatinin erschienen. Die gesamte Menge des Säureradikals kam im Harn als Hippursäure zum Vorschein. — *Betain* und *Cholin* vermehrten in der Kombination mit Arginin die Kreatininausscheidung nicht.

Guanidincarbonat, mit der Nahrung gegeben, verminderte eher die Kreatininausscheidung. Zusatz von *Glycin* neutralisierte diese Wrkg. in einigen Fällen, aber nicht immer, ein Zusatz von *Sarcosin* führte in einem Vers. zu weiterer Verminderung. Dagegen steigerte das Guanidinsalz, subcutan gegeben, die Kreatininausscheidung bei Hunden in einem Betrage, der der Methylierung von 10,8% des Guanidinkerns entsprach, bei einer Ente entsprechend der von ca. 5%. Es wurde aber bei diesen Verss. viel mehr N ausgeschieden, als in Form von Guanidin verabreicht war, daher ist wahrscheinlich auch das ausgeschiedene Kreatin nicht auf das Guanidin zurückzuführen, vielleicht mit Ausnahme bei den Vögeln. Von der Gesamtzunahme des Kreatinins in den Guanidinverss. entfielen 28% auf präformiertes. — *Pyridin* zeigte bei mit Fleisch gefütterten Hunden keine deutliche Beeinflussung der Kreatininausscheidung, *Natriumnucleinat* bewirkte darin eine ausgesprochene Verminderung, die wesentlich das präformierte Kreatinin betraf. (Journ. of Physiol. 51. 347—76. 6/12. 1917.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Heuß, *Neuere Desinfektionsmittel.* Bichlorin (vgl. BLÖCH und ZIKES, Allgem. Ztschr. f. Bierbr. u. Malzfabr. 43. 369 [1915]) besitzt einen höheren Gehalt an Hypochloriten u. freiem Alkali, die Zus. ist dem Antiformin ähnlich, aber stärker; es ist überall da zur Reinigung zu empfehlen, wo in Brauereien gründliche Reinigung nötig ist. — Radaform besitzt im wesentlichen die gleiche Zus.; es ist für Brauereien ebenfalls sehr geeignet, zur Reinigung von Geräten aus Fe u. Al aber nicht anwendbar. Ähnliche Zus. hat auch das Mikroformin. Die Arbeit von STOCKHAUSEN u. v. KALCKSTEIN (Wchschr. f. Brauerei 33. 369; C. 1917. I. 1022) wird besprochen. Im allgemeinen muß die Anwendung aller solcher Desinfektionsmittel zur Reinigung von Metallgefäßen und Geräten auf das kürzeste Zeitmaß beschränkt werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 40. 401—5. 22/12. 1917.) RÜHLE.

F. Neufeld und Luise Karlbaum, *Vergleichende Desinfektionsversuche mit Fawestol, Betalysol und Kresotinkresol.* Vf. gelangen bezüglich der Desinfektionskraft von Fawestol zu weniger günstigen Ergebnissen als DITTHORN (vgl. Dtsch. med. Wchschr. 43. 1260; C. 1917. II. 699). Betalysol ist dem Kresotinkresol überlegen. Die Zus. des letzteren ist insofern wenig glücklich, als die zu seiner Herst. erforderlichen Kresotinsalze aus dem zurzeit sehr knappen Kresol gewonnen werden. Von den geprüften Ersatzmitteln für Kresolseife erscheint das Betalysol als das zweckmäßigste. (Dtsch. med. Wchschr. 44. 113—14. 31/1. Aus dem Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH". Berlin.) BORINSKI.

Lassar-Cohn, *Margarine.* Zusammenfassende Darst. der Entw. der Margarineindustrie von den Anfängen bis zum gegenwärtigen Stand. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 144—46. 11/10. 1917. Königsberg i. Pr.) RÜHLE.

Th. Sabalitschka, *Das Backpulver in der Kriegszeit.* Eine Schilderung der gegenwärtigen, wenig erfreulichen Zustände auf dem Backpulvermarkte. (Pharmaz. Ztg. 63. 41—42. 23/1.) DÜSTERBEHN.

Rühl, *Die Verwertung der Getreidekeime.* Entsprechend der im Großen ausgeführten Trennung des Keims vom Mehlkörper in Mais in Nordamerika und neuerdings auch in Ungarn ist zum Zwecke der Herst. von Fett die Keimgewinnung auch auf das Brotgetreide, Roggen und Weizen, ausgedehnt worden, und es sind Verss. in gleicher Richtung auch bei Gerste u. selbst bei Hafer angestellt worden. Vf. bespricht zusammenfassend kurz die technischen Vorgänge bei der Entkeimung und Keimgewinnung, die ständig Fortschritte macht. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 183—85. 1/11. 1917. Berlin-Schöneberg.) RÜHLE.

Henry R. Kraybill, *Einige chemische Änderungen bei der Nachgärung von Samenblattabak (Seedleaf Tobacco).* Nach Besprechung der Anschauungen über die für die Gärung von Tabak in Frage kommenden Ursachen (Bakterien, Enzyme und chemische Vorgänge) geht Vf. auf die Bereitung des Tabaks, insbesondere die Einleitung und Durchführung der Gärung, ein, und erörtert seine Verss., die die chemische Unters. eines Tabaks (Pennylvania Seedleaf variety) aus Lancaster je nach Vollendung der Haupt- (sweating process) u. Nachgärung (resweating process) betrafen. Es wurden dabei die Blattspreiten von den Mittelrippen getrennt u. beide Teile für sich untersucht. Es zeigte sich dabei, daß der größte Verlust an Trockensubstanz bei den Eiweißstoffen, dem Nicotin, Ätherauszug und N-freiem Auszug, eintrat, während der Gehalt an Gesamt-N, NH_3, HNO_3 und Rohfaser nur geringe Verluste ergab. Amide und reduzierende Stoffe zeigten eine Zunahme. Die Vorgänge bei der Nachgärung sind denen der Hauptgärung ganz ähnlich, so daß jene nur eine Fortsetzung dieser zu sein scheint; allerdings scheinen die chemischen Vorgänge bei jener infolge der dabei eingehaltenen Bedingungen ausgeprägter und weitgehender zu sein. Der Verlust an Eiweiß-N, abzüglich des Gewinnes an Amid-N, beträgt 0,06%; dies vermehrt um den Verlust an NH_4-Stickstoff (0,09%) und an HNO_3-Stickstoff (0,18%) gibt 0,33%. Der Gesamtverlust an N ist 0,61%. Der Unterschied beider Werte (0,28%) entspricht etwa dem Verlust an Nicotin-N, der somit, in Übereinstimmung mit GARNER (Bull. 141, Part I, B. P. I., U. S. Dep. of Agric.), in der Hauptsache durch Verflüchtigung von N zu entstehen scheint. Es ist sicher, daß eine Spaltung von Eiweißstoffen in Amide eintritt, so daß man auf die Einw. eines Enzyms schließen muß, und zwar scheint dieses Aminosäuren zu spalten. Der Gesamtverlust an organischen Stoffen beträgt 11,11% in den Blattspreiten und 2,32% in den Mittelrippen. BEHRENS (Landw. Vers.-Stat. 43. 293; C. 94. I. 429) fand einen Verlust von 5,6%. Die Änderungen in den Mittelrippen sind ähnlich, aber nicht so groß wie in den Blattspreiten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 336—39. April 1916. [4/11. 1915.] Pennsylvania State College. Dep. of Agric. Chemistry.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

A. Felix, *Serologische Untersuchungen an Fleckfieberkranken aus der asiatischen Türkei.* In Fällen, die sicher in keinem Zusammenhange mit der Epidemie des

Winters 1915/16 auf dem galizisch-russischen Kriegsschauplatze standen, wurde stets die von WEIL und Vf. bei dieser ausgearbeitete Agglutinationsprobe mit Proteusstämmen X_{19} erhalten, während heterologe Krankensera auch dort die Normalagglutination bei 1 : 25, selten 1 : 50, nur in etwa 10% der Fälle gaben. Auch die früher beschriebenen zwei Typen der Agglutinationskurve wurden wieder in gleicher Weise festgestellt. Nur im häufigeren Ausbleiben der Agglutination mit dem Stamme X_2 und häufigem Auftreten der Hemmung der Agglutination zeigten sich Abweichungen gegenüber den früheren Beobachtungen. Die Ansicht mancher Autoren, daß die Agglutinationsreaktion mit X_{19} auf die „polyagglutinatorische" Eigenschaft des Fleckfieberserums oder auf Paragglutination zurückzuführen sei, wird als auf irrtümlicher Bewertung der beschriebenen agglutinatorischen Beziehungen des Fleckfieberserums zu den verschiedenen „Fleckfiebererregern" beruhend zurückgewiesen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. Teil **26.** 602—19. 28/12. [26/3.] 1917.) SPIEGEL.

Eicke und W. Mascher, *Komplementschwund bei unbehandelter Spätsyphilis.* Das bei gewissen pathologischen Seren beobachtete Fehlen des Lösungsvermögens für Hammelblutkörper wird in Übereinstimmung mit MANDELBAUM als erst außerhalb des Körpers auftretende Erscheinung erwiesen, da fast alle Sera, frisch untersucht, gleichen Komplementgehalt zeigten, die mitunter bemerkbare geringe Herabsetzung vielleicht auf Fehler der Technik zurückzuführen ist. Dem innerhalb 24 Stdn. oder besser noch kürzere Zeit nach der Entnahme des Serums festgestellten Komplementschwund kommt diagnostische Bedeutung zu, da er sich überwiegend bei Lues (cerebrale Affektion?) findet, und zwar in erster Linie bei veralteten Fällen, die gar nicht oder nur ungenügend behandelt sind. Gleichzeitig ist fast immer die WASSERMANNsche Rk. positiv und dann, auch bei spezifischer Behandlung, ungemein hartnäckig, so daß danach dem Komplementschwund auch prognostische Bedeutung zuzuschreiben ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. Teil **26.** 620—30. 28/12. [1/5.] 1917.) SPIEGEL.

Pierre Masson, *Anormale Überhäutung nach Baden mit Hypochloriten.* Nach verlängerter Behandlung gewisser Wunden mit Hypochloriten beobachtet man langdauernden oder selbst endgültigen Stillstand in der B. des Randsaums, während die Unters. nicht, wie sonst bei Auftreten derartiger Erscheinungen, Keimentw. erkennen läßt. Bei weiterer Fortsetzung der Hypochloritbehandlung heben sich zuweilen die Ränder der Epithelschicht polsterartig ab. Histologische Unterss. einer Anzahl von so in der Vernarbung aufgehaltenen Wunden zeigten Bilder, die den dem Krebs vorangehenden charakteristischen Veränderungen glichen und deshalb bedenklich erscheinen. Es wird deshalb empfohlen, die Behandlung mit Hypochloriten zu verkürzen, sobald der bakteriologische Zustand der Wunde es gestattet, nach möglichster Entfernung des Randsaumes oder besser noch der ganzen neugebildeten Haut die Wunde zu vernähen und, wo dies nicht möglich ist, das ganze Narbengewebe zu entfernen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **166.** 85—88. 14/1.) SPIEGEL.

S. Neuschlosz, *Über die künstliche Ausschwemmung der Malariaparasiten ins Blut.* Durch Einverleibung der wirksamen Bestandteile des Mutterkorns, der Nebenniere und der Hypophyse läßt sich bei Fällen von latenter Malaria ein vorübergehendes Ausschwemmen der Parasiten ins Blut erzielen. (Münch. med. Wchschr. **65.** 98—99. 22/1. Aus d. Malarialab. d. K. K. Epidemiespitals Brsadin bei Vukovar.) BORINSKI.

D. J. Hulshoff Pol, *X-Säure als Heilmittel bei Polyneuritis und Beri-Beri.* Die Bohne *Katjang hidjoe* (Phaseolus radiatus) ist von GRIJN gegen Polyneuritis

gallinarum, von Vf. auch gegen Beri-Beri wirksam befunden worden. Es wurde versucht, den wirksamen Bestandteil zu isolieren, indem das Dekokt der Bohnen mit Bleiessig gefällt und der Nd. mit H_2S zerlegt wurde. Das durch Durchleiten von CO_2 vom H_2S befreite Filtrat lieferte beim Eindampfen Krystalle (in größerer Menge eine harte, zerfließliche M.) von saurer Rk., die, da die chemische Zus. nicht ermittelt wurde, als „X-Säure" bezeichnet wird. Es gelingt damit, bei den oben genannten Krankheiten Heilwirkungen zu erzielen, doch ist die gereinigte Substanz weniger wirksam, als eine entsprechende Menge der Bohnen. (Journ. of Physiol. 51. 432—39. 6/12. 1917. Utrecht.) SPIEGEL.

Belin, *Eine neue Methode allgemeiner Chemotherapie, die Oxydotherapie.* Wie früher verschiedene experimentelle Infektionen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 966; C. 1914. I. 1772), so konnte Vf. jetzt verschiedene infektiöse Erkrankungen von Pferden durch Injektionen von *$KMnO_4$-Lsgg.*, subcutan, intramuskulär und besonders intravenös beigebracht, erfolgreich behandeln. Die früheren Verss., bei denen gleiche Wrkgg. mit verschiedenen Oxydationsmitteln erreicht wurden, zeigen, daß das wirsame Agens der Sauerstoff ist, der wahrscheinlich auf die Toxine wirkt. Auch die *kolloidalen Metalle* wirken wahrscheinlich durch Oxydation, und *Pinen* ist als Autoxydationsmittel bekannt. Für die allgemeine Methode der Anwendung derartiger Mittel schlägt Vf. die Bezeichnung Oxydotherapie vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 1074—76. 24/12. [17/12.*] 1917.) SPIEGEL.

Paul v. Szily und **Alexander Vertes**, *Zur Chemotherapie der Ruhr.* Das heilende Prinzip der bisher zur Anwendung gebrachten antitoxischen Ruhrsera ist ein unspezifisches. Derselbe abortive Heileffekt läßt sich durch hierzu geeignete, parenteral applizierte Giftreize auslösen. Durch physikochemische Variationen der Zusammenstellung von anorganischen Protoplasmagiften kann dem Organismus gleichfalls ein adäquater Giftreiz zugeführt werden, mittels welchem unspezifische Abortivwrkgg. bei lokalen und allgemeinen Entzündungszuständen aller Art hervorgerufen werden können. (Wien. klin. Wchschr. 31. 95—97. 24/1. Aus d. K. K. stabilen bakter.-chem. Lab. in Kassa.) BORINSKI.

W. Kruse, *Die Friedmannsche Heil- und Schutzimpfung gegen Tuberkulose.* Das FRIEDMANNsche Mittel, dessen Verwendung Vf. warm befürwortet, wird jetzt von der Firma BRAM, Leipzig-Ölzschau, hergestellt. Der zur Herst. des Impfstoffs benutzte Stamm ist von FRIEDMANN im Jahre 1906 aus tuberkulösen Herden einer frisch gekauften Schildkröte gezüchtet und als Erreger der Schildkrötentuberkulose angesprochen worden, weil er bei diesen Tieren Tuberkulose zu erzeugen vermochte. Die vom Vf. untersuchte Kultur, welche ausschließlich zur Herst. des Impfstoffs dient, unterscheidet sich schon durch ihre Wachstumsweise von den für Menschen gefährlichen Tuberkelbacillen. Sie bildet schon nach einigen Tagen üppige Rasen, gedeiht auch bei niederer Temp. und kommt sogar auf glycerinfreien Nährböden ganz leidlich fort. Sie ist selbst in Mengen von 60 mg nicht imstande, Tuberkulose bei Meerschweinchen zu erzeugen oder diese durch Vergiftung zu töten. Die nach 3—6 Monaten sezierten Tiere zeigten keine Spuren von Tuberkulose oder sonstige Veränderungen, die auf die Wrkg. der FRIEDMANNschen Bacillen zurückzuführen wären. Sie reagierten auch lebend nicht auf die intracutane Tuberkulineinspritzung nach RÖMER. (Dtsch. med. Wchschr. 44. 147—48. 7/2. Aus d. Hygien. Inst. d. Univ. Leipzig.) BORINSKI.

Robert Goepel, *Vierjährige Erfahrung mit dem Friedmannschen Tuberkulosemittel.* Vf. gelangt auf Grund seiner in vier Jahren an ca. 100 Fällen gesammel-

ten Erfahungen zu einer durchaus günstigen Beurteilung des FRIEDMANNschen Mittels. Er hält es für ein streng spezifisches Heilmittel für die menschliche Tuberkulose und bei richtiger Anwendung für dauernd unschädlich. Die besten therapeutischen Erfolge neben den chirurgischen Tuberkulosen geben frische Fälle. Ein gleich günstiger Einfluß ist bei beginnender Lungentuberkulose und frischen Nachschüben älterer Lungenaffektionen zu beobachten. Langsamer und unvollkommener sind die Ergebnisse bei fortgeschrittenen und besonders narbig torpiden Krankheitsformen. Auszuschließen von der Behandlung sind kachektische Kranke, solche mit allgemeiner Tuberkulose (Meningitis) u. multiplen schweren tuberkulösen Herden. Die therapeutischen Erfolge in frischen Fällen, die Unschädlichkeit und lange Nachwrkg. berechtigen zu der Ansicht, daß das Mittel bei Neugeborenen eine Schutzwrkg. gegen Tuberkulose auszuüben vermag. Die seinerzeit von FRIEDMANN vorgenommenen Schutzimpfungen erscheinen daher berechtigt. Die früheren absprechenden Urteile über das FRIEDMANNsche Mittel waren unberechtigt. (Dtsch. med. Wchschr. 44. 148—50. 7/2. Aus GOEPELS chirurgischer Privatklinik und aus dem Kgl. sächs. Reservelazarett II 2. Leipzig.) BORINSKI.

M. G. Patein, *Beitrag zur Kenntnis pathologischer, milchsaftähnlicher Flüssigkeiten. Milchsaftähnliche Harne.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 268—71; C. 1917. I. 803.) In einem Falle von Chyluria nostras zeigte der Harn an den bezeichneten Tagen folgende Zus.:

	Reaktion	D.	‰ Fett	‰ Eiweiß
14/2. morgens	alkal.	1,021	16,00	7,50
14/2. vorm. 10 Uhr . . .	amphoter	1,021	—	—
23/2. morgens	„	—	13,50	5,10
23/2. mittags	„	—	0,27	—
26/2. morgens	„	—	9,90	7,25
11/3. morgens	sauer	1,023	3,25	3,50
20/3. morgens	—	—	3,50	Spur
29/4. morgens	—	—	4,60	3,90

Im Bodensatz überwiegend Fettkügelchen, daneben zahlreiche Leukocyten und Bakterien. Der Urin ist weiß bis schwach gelblich, enthält keinen Zucker u. nur in seltenen Fällen Spuren von Blut. Die Fettsubstanz besteht zum größten Teil aus Neutralfett, daneben Spuren von Seife und etwas freie Fettsäuren, in einem Falle 12%, F. teilweise 32°, der Rest 36°. Der Morgenharn vom 14/2. enthielt in 7,150% Trockensubstanz 6,150% organische Substanz und 3,450% Harnstoff. An Eiweißsubstanzen waren Fibrin, Serumglobulin und eine durch Essigsäure fällbare Substanz vorhanden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 16. 230—35. 16/10. 265—73. 1/11. 1917.) MANZ.

E. Herzfeld und R. Klinger, *Serologische Untersuchungen zur Frage der Krebsdisposition.* Es wurde das Abbauvermögen des Serums (als Ausdruck seiner größeren oder geringeren Fähigkeit zur Proteolyse) bei Krebskranken, sowie bei einer Anzahl von Kontrollfällen nach einer neuen, zuverlässigen Methode geprüft. Zur Ausführung derselben wurden 0,05 g des pulverförmigen Abbaumaterials (Tumoreiweiß oder reines Fibrin) mit 0,5 g Serum im Reagensglas unter Toluol bei 37° 16 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wurde durch Zugabe von ca. 20 ccm absol. A. das Eiweiß gefällt, im Wasserbade bis zum Sd. erwärmt und heiß filtriert. Der A. enthält dann alle niederen Abbauprodd., welche nach der von HERZFELD angegebenen Methode quantitativ bestimmt werden. Die Verss. ergaben ein deut-

lich herabgesetztes Abbauvermögen bei Krebskranken, ferner bei Wöchnerinnen unmittelbar nach der Geburt. Der erste dieser Befunde steht im Widerspruch mit den Angaben ABDERHALDENS, welcher das V. spezifischer Abwehrfermente gegen Tumoreiweiß, also ein gesteigertes Abbauvermögen bei Krebs, behauptet hatte. Diese Ergebnisse werden auf die Fehlerquellen der ABDERHALDENschen Methode zurückgeführt. Das Abbauvermögen des Serums kann zwar für diagnostische Zwecke benutzt werden, doch gestatten die bisherigen Ergebnisse, besonders das nicht seltene V. niederer Werte bei Nicht-Krebskranken, zunächst nur eine vorsichtige Verwertung. Die Rk. ist nach Ansicht der Vff. der Ausdruck einer bestehenden Tumordisposition, nicht aber der Beweis für das Vorhandensein eines Tumors. (Dtsch. med. Wchschr. 44. 118—21. 31/1. Aus dem chem. Lab. d. med. Klinik u. aus dem Hygieneinst. d. Univ. in Zürich.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

Oliver Chick, *Darstellung und Untersuchung von Extractum Chinonae liquidum.* Durch Maceration von Chinarinde mit HCl werden entgegen anderen Angaben nur 15, bis höchstens 40% des Gesamtalkaloidgehaltes der Rinde gewonnen. Die nach den Vorschriften der britischen Pharmakopöe eingestellte Lsg. enthält 5—6 mal so viel Glycerin als normal, welches jedoch auf die Lsg. der Alkaloide ohne Einfluß ist. Beim Eindampfen der verd. Lsg. fällt vermutlich infolge der mit der Konzentration der S. steigenden Spaltung des Chinovins und der Chinagerbsäure, in Mengen bis zu 10% der angewandten Substanz ein schwarzer, klebriger Nd. mit 5% Alkaloiden, hauptsächlich Chinin- und Chinonidinsulfat.

Für die Einstellung der Lsg. ist die Ausschüttlung der mittels KOH alkal. gemachten Fl. durch Bzl. und Amylalkohol der Anwendung von 90%ig. A. vorzuziehen, da erstere Methode genauere Resultate ergibt, u. die B. störender Schleimmassen durch die Verwendung h. Lösungsmittel vermieden werden kann. (Pharmaceutical Journ. [4] 45. 144. 29/9. 1917.) MANZ.

Em. J. Emmanuel, *Pharmazeutisch-chemische Untersuchung der Wurzel von Rumex Pulcher L.* Allgemeiner Teil. Ausführliche Übersicht über die Entw. der chemischen Kenntnisse der im Rhabarber, dem früher hiervon nicht unterschiedenen Ampfer u. ähnlichen Drogen nachgewiesenen Oxyanthrachinonderivate; Aufzählung von 25 in Griechenland wachsenden Varietäten der Gattung Rumex.

Experimenteller Teil. Zur Extraktion der Wurzel von Rumex Pulcher L. hat sich von verschiedenen Extraktionsmitteln (Bzl., Ä., PAe., Pyridin, Toluol, A. und W.) am besten 96%ig. A. bewährt. Die Wurzel enthält Glucoside, deren Spaltungsprodd., eine FEHLINGsche Lsg. reduzierende Zuckerart u. drei eingehend beschriebene Verbb., *Pulcheremodin*, *Chrysophansäure* und *Pulcherinsäure*, der Vf. nachzuweisen vermochte. Dagegen konnten auch nach dem von GILSON angegebenen Verf. krystallisierbare Glucoside nicht gewonnen werden. Der Eisengehalt der Asche wechselt mit dem Standort, er beträgt im Mittel dreier Bestst. 0,285%.

2 kg gut getrocknetes Pulver werden innerhalb 25 Tagen zweimal mit A. erschöpft, der Extrakt h. vom Ungelösten abfiltriert, am Wasserbade zum Sirup eingedickt und so lange mit W. versetzt, als noch ein flockiger, dunkelgelber Nd. entsteht. Dieser Nd. A wird von dem Filtrat B auf einem Filter getrennt, bei niederer Temp. getrocknet, gepulvert und im Soxhlet zunächst zur Entfernung der Fettsubstanz mit PAe., sodann nach völliger Vertreibung des PAe. mit Ä. erschöpft. *Pulcheremodin*, $C_{15}H_{10}O_5$. Die äth. Lsg. wird abgedunstet, der kastanienbraune, amorphe Rückstand mit 10%ig. Sodalsg. gelöst, aus absol. A. wiederholt umkry-

stallisiert und über H_2SO_4 getrocknet. Goldgelbe, nadelförmige Krystalle, F. 251°, ll. in Ä., Pyridin, l. in Chlf., Aceton, Essigsäure, teiweise l. in Methylalkohol, wl. in Bzl., Toluol, CCl_4. Hieraus das *Triacetylderivat*, $C_{15}H_7O_5(COCH_3)_3$; nadelförmige Krystalle, F. 194°, ll. in A., Toluol, Essigsäure und Bzl., ergeben mit Schwefelsäure und kaustischen Alkalien carmoisinrote Färbung.

Aus dem Filtrat B lassen sich durch Ausschütteln mit Ä. die Oxyanthrachinone nicht isolieren. Das Filtrat wird daher mit 5% H_2SO_4 versetzt, 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, der entstandene Nd. bis zum Verschwinden der sauren Rk. mit W. gewaschen, bei 70° getrocknet, fein gepulvert mit Ä. erschöpft, der Rückstand der äth. Lsg. h. mit 10%ig. Sodalsg. wie oben behandelt und filtriert. Aus der carmoisinroten Sodalsg. noch eine kleine Menge Pulcheremodin. — *Chrysophansäure*, $C_{15}H_{10}O_4$. Der in Soda unl. Anteil wird gewaschen, getrocknet, zuerst aus Chlf., dann mehrfach aus Bzl. umkrystallisiert; gelbe Krystalle, F. 189°, unl. in W., wl. in CCl_4, zl. in A., Aceton, CS_2, Eg., Methylalkohol, ll. in Chlf., Bzl., Toluol und Pyridin; enthält nach Methode ZEISEL keine Methoxylgruppe. — *Pulcherinsäure*, $C_{19}H_{18}O_4$. Das nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure erhaltene Filtrat wird mit Ä. ausgeschüttelt, der Rückstand der äth. Lsg. in W. aufgenommen, mit Bleiacetat gefällt, der Nd. gewaschen, bei mäßiger Temp. getrocknet, in Ä. suspendiert u. mittels H_2S zersetzt. Der Abdampfrückstand der äth. Lsg. ergibt umkrystallisiert kleine, dunkelgelbe, prismatische Krystalle, F. 168—169°, l. in W., Pyridin, Aceton, Ä., A., Methylalkohol, Bzl., wl. in Chlf., unl. in CS_2 u. Toluol. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **55**. 589—92. 25/10. 601—4. 1/11. 618—21. 8/11. 626—28. 15/11. 1917. Athen. Lab. de chimie pharmac. de l'Univ.) MANZ.

G. Arends, *Flüssiger Opodeldok. Kriegsvorschrift.* Man erhitzt 90 g Olein mit einer Lsg. von 20 g KOH in 500 g Wasser bis zur Verseifung, mischt 20 g Thymianöl, 40 g Rosmarinöl, 20 g Campher mit 2000 g A. u. 500 g Ammoniakfl., gibt zu dieser Mischung die Seifenlsg. und so viel W., daß das Ganze 5000 g beträgt. (Pharmaz. Ztg. **63**. 48. 26/1.) DÜSTERBEHN.

Gordon Sharp, *Indische Digitalis purpurea.* Die von Chinabaumplantagen Madras stammenden Blätter waren gröber im Gewebe und dunkler in der Farbe als die entsprechende heimische Droge; die Tinktur 1 + 8 ist gleichfalls dunkler u. bitterer infolge des höheren Alkaloidgehaltes, bei einer letalen Dosis von 0,6 ccm pro 100 g Froschgewicht. Die therapeutische Wrkg. entspricht der des Fingerhutes. (Pharmaceutical Journ. [4] **45**. 108—9. 8/9. 1917.) MANZ.

Agrikulturchemie.

Rich. Krzymowski, *Die Stellung und die Aufgaben der Landwirtschaftslehre.* (Journ. f. Landw. **65**. 189—200. 31/12. 1917. Rufach [Elsaß].) JUNG.

Sagawe, *Über die Entwicklung der Forschungsmethoden in der Wirtschaftslehre des Landbaues.* (Journ. f. Landw. **65**. 233—44. 31/12. 1917. Göttingen.) JUNG.

E. Blanck, *Über die chemische Zusammensetzung des nach der Schlämmethode von Atterberg erhaltenen Tons.* Die Unterss. des Vfs. an 6 aus sehr weit auseinanderliegenden Verbreitungsgebieten stammenden Böden führten zu dem Ergebnis, daß der nach der ATTERBERGschen Methode aus dem Boden abgesonderte Rohton eine erheblich einheitlichere Zus. in chemischer Beziehung besitzt als dasjenige Prod., das unter ähnlichen Verhältnissen nach SCHLOESING-GRANDEAUS Verf. (vgl.

Journ. f. Landw. 60. 75; C. 1912. I. 2066) erhalten wird. Die Zus. des Rohtons nach ATTERBERGS Methode kommt der chemischen Beschaffenheit des reinen Kaolins erheblich näher. (Landw. Vers.-Stat. 91. 85—91. 22/1. Landw. Versuchsstat. Rostock i. M.) JUNG.

W. H. Mac Intire, *Unmittelbares und dauerndes Kalkbedürfnis, bezw. aktive und latente Bodensäure.* Zu der Veröffentlichung von TRUOG (S. 468) bemerkt Vf., daß er bereits früher (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 864; C. 1915. II. 1309) die Unterscheidung in aktive und latente Bodensäure gemacht und dort nur als unmittelbares und dauerndes Kalkbedürfnis des Bodens bezeichnet hat, und daß er im Gegensatz zu TRUOG auf Grund seiner zweijährigen Verss. (Bulletin 107, Tennessee Station 1914) die Bodensäure auf die Wirksamkeit saurer Silicate u. hydratischer SiO_2 u. TiO_2 zurückführt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 572. Juni [13/4.] 1916. Ithaka, New York.) RÜHLE.

W. E. Tottingham, *Einige Wirkungen der Streu auf die Gärung von Dünger.* Vf. gibt einen Bericht über seine Unterss. über verschiedene chemische Umänderungen in Gemischen aus Dünger mit feinen Holzspänen im Vergleiche mit Gemischen aus Dünger mit Strohstreu und mit untermischtem Dünger beim Lagern. Der unvermischte Dünger bestand aus 1 Tl. Pferdedünger und 2 Tln. Kuhdünger. Zur Herst. der Gemische wurden je 25 Pfund dieses Düngers mit je 2 Pfund feiner Tannenspäne, Eichenspäne und Haferstroh gemischt. Diese 4 Düngeproben wurden in galvanisierten, eisernen, bedeckten Kübeln aufbewahrt. Das hauptsächliche Ergebnis ist in Bestätigung früherer Verss. Vfs. (Journ. of Biol. Ch. 24. 221; C. 1916. II. 765) eine Zunahme des N-Gehaltes im Anfange der Gärung, u. zwar ist diese Zunahme in den Gemischen mit Strohstreu größer, und der Verlust an N geringer als in den Gemischen mit Holzspänen. Im Zusammenhang damit zeigen die Strohstreugemische einen entschiedenen Gewinn an Wirksamkeit, während die Holzspangemische eine Abnahme der Wirksamkeit im Vergleiche mit den frischen Düngern zeigen. Der Gehalt an Gesamt-N nahm in allen Düngern bis zur vierten Woche zu, u. zwar von 8% (ursprünglicher Betrag) bis auf 20% im Strohdünger. Von der vierten zur achten Woche setzten mehr oder weniger schnell Verluste an N ein. Nach 12 Wochen war bei allen Düngern ein Verlust an N eingetreten von 3—13% des ursprünglichen Betrages; dieser Verlust war in den Strohstreudüngern geringer als in den anderen. Der wasserl. N nahm in allen Düngern während der ersten vier Wochen schnell ab, und zwar um größere Beträge als die anderen Bestandteile. Der in W. l. N betrug 41,4—48,4% des Gesamt-N, die Verluste 77 bis 90% der ursprünglichen Beträge; sie waren etwas größer bei den Holzspandüngern als bei den anderen. Der Verlust an gesamten organischen Stoffen betrug nach 12 Wochen 33—51%; er geschah am schnellsten und im größten Umfange in den Strohstreudüngern, in denen Bakterien am zahlreichsten vorkamen. Am größten war der Verlust an in W. l. organischen Stoffen, er betrug nach 12 Wochen 60—80% des ursprünglichen Betrages (10—13% der gesamten organischen Stoffe) und war am stärksten in den ersten 2 Wochen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 511—15. Juni [14/2.] 1916. Madison. Wisconsin Exp. Stat. Lab. of Agric. Chemistry.) RÜHLE.

G. Hager, *Die Umwandlung des Ätzkalkes im Boden und die Löslichkeit der gebildeten Kalkverbindungen in ihren Beziehungen zur Theorie der Kalkwirkung.* Die Verss. des Vfs. ergaben: Die Bindung des Ätzkalkes in feinerdereichen, kalkärmeren Böden erfolgt nicht quantitativ durch CO_2, sondern wird in überwiegendem Maße durch die kolloiden Bodenbestandteile gebunden. Freies $Ca(OH)_2$ ist auch

nach stärkerer Kalkdüngung schon in kürzester Zeit nicht mehr vorhanden. Die auftretende alkal. Rk. ist auf Abgabe von adsorbiertem $Ca(OH)_2$ bei Einw. von W. zurückzuführen. Der adsorbierte Kalk unterliegt bei Wechselwirkung mit Salzen anderer Basen dem Austausch. $CaCO_3$ steht in der Umsetzungsgeschwindigkeit dem gebrannten Kalk erheblich nach. Durch kohlensäurehaltiges Bodenwasser findet ein Auswaschen auch des vom Boden gebundenen Kalkes statt. Es ist anzunehmen, daß der vom Boden adsorbierte Kalk zu der Krümelstruktur in Beziehung steht. (Journ. f. Landw. 65. 245—311. 31/12. 1917. Landw. Versuchsstat. Kempen-Rhein.) JUNG.

Mineralogische und geologische Chemie.

B. Gossner, *Mineralogische und geologische Chemie.* Fortschrittsbericht, umfassend die Veröffentlichungen vom April 1916 bis September 1917. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 13. 107—23. 15/1.) PFLÜCKE.

G. Tammann, *Die anomale Molekülverteilung in Mischkrystallen als Ursache ihrer anomalen Doppelbrechung.* Man hat die anomalen optischen Eigenschaften gewisser Mischkrystalle auf innere Spannungen zurückzuführen gesucht. Vf. fragt nach der Ursache dieser inneren Spannungen selbst. Wenn ein Mischkrystall die optische Symmetrie der Krystalle seiner Komponenten zeigen soll, so müssen seine Molekülarten im Raumgitter in der Weise möglichst gut durchmischt sein, daß diese Durchmischung mit der Symmetrie des Gitters verträglich ist. Es ist aber wenig wahrscheinlich, daß sich bei schneller Krystallisation in jedem Moment sofort die richtige Verteilung an der Krystallisationsgrenze einstellt. Die Störung in der Molekülverteilung wird sich in einer starken Verminderung der linearen Krystallisationsgeschwindigkeit u. in einer Abweichung der Eigenschaften des Mischkrystalls von den seiner Symmetrie nach zu erwartenden geltend machen. Beide Wrkgg. sind häufig beobachtet worden. Sofern ein anomaler Mischkrystall ein instabiles Gebilde ist, sollte die Löslichkeit des n. Mischkrystalls die kleinste sein, was in der Tat mehrfach nachgewiesen wurde. Vf. berechnet die Änderung der Löslichkeit in einem Falle zu 0,3%, falls sie durch die Spannungen als solche bedingt wird. In Wahrheit aber sind Löslichkeitsunterschiede bis zu 50% beobachtet worden. Die abnorme Anordnung der Moleküle im Krystallgitter macht sich also direkt und nicht nur auf dem Umwege über die Spannungen bemerklich. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1917. 226—35. 3/3. 1917.) BYK.

F. Henrich, *Über radioaktive Mineralien in Bayern.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung: Sitzungsber. d. Physik.-Med. Societät in Erlangen 46. 1.) I. Über den Flußspat von Wölsenberg. Vf. hat früher auf die Möglichkeit hingewiesen, daß der genannte *Flußspat* seine Färbung und seinen Geruch dem Einfluß radioaktiver, ihn begleitender Mineralien (Uranglimmern) verdanken könne. Diese Frage hat Vf. jetzt experimentell geprüft. Ein Beweis für diese Annahme hat sich nicht erbringen lassen. Der beim Zerreiben des Minerals auftretende Geruch ist typisch derjenige von Fluor. Nach wenigen Sekunden verschwindet der Fluorgeruch, und an seine Stelle tritt, wohl infolge von Feuchtigkeit, derjenige von Ozon u. schließlich von Wasserstoffsuperoxyd. Vf. hält es nicht für ausgeschlossen, daß durch Entladung von Fluorionen freies Fluor gebildet wird. Cerium konnte im Wölsenberger Flußspat nicht nachgewiesen werden.

II. Über den Kupferuranit (Kupferuranglimmer, Chalkolith, Tobernit) vom Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge.

Für den *Kupferuranit* verschiedenen Herkommens ist auf Grund früherer Analysen die Formel $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2, 8H_2O$ aufgestellt worden. Vf. hat für den genannten Kupferuranit eine neue Analyse ausgeführt, auf deren Einzelheiten im Referat nicht eingegangen werden kann. Sie ergab nach Abzug der Kieselsäure folgende Zahlen:

	Cu	UO_2	PO_4	H_2O
Gefunden	6,22	54,17	19,52	20,30%
Ber. für $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 11,5H_2O$ . .	6,35	53,97	18,98	20,70 „ .

(Journ. f. prakt. Ch. [2] 96. 73—85. 12/11. 1917. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Carl C. Luedeking, *Geschichte und gegenwärtige Verfahren des Abbaues von Flußspat in Illinois.* Zusammenfassende Besprechung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 554. Juni 1916. Golcondo, Illinois. Laboratory, Fairview Fluorspar and Lead Company.) RÜHLE.

Clifford Richardson, *Gilsonit und Grahamit: das Ergebnis einer Umwandlung von Petroleum in besonderer Umgebung.* Beide Körper kommen in nahezu senkrechten Adern vor und sind in verschieden langen Zeiten unter Bedingungen entstanden, die der Umwandlung des Petroleums in verschiedenartige Kondensationsprodd., vom leichtesten, bereits in der Sonne schmelzenden Gilsonit bis zum härtesten, selbst bei hohen Tempp. nicht schmelzenden Grahamit, günstig war. Beide Körper zeigen von den weicheren zu den härteren Formen eine schrittweise Abnahme des Gehaltes an in Naphtha l. Bitumen und eine Zunahme an unl. Rückstand (coke); gleichzeitig nehmen F. u. D. zu. Von den Asphalten unterscheiden sich beide Körper scharf; während jene einen beträchtlichen Gehalt an gesättigten KW-stoffen enthalten, besitzen diese nur sehr wenig davon. Wenn auch sowohl Asphalte, als auch Gilsonit und Grahamit aus Petroleum entstanden sein mögen, so müssen doch die Bedingungen, unter denen dies geschah, sehr unähnlich gewesen sein; während diese in verhältnismäßig schmalen, fast senkrechten Adern vorkommen, breiten sich jene in wagerechter Richtung aus. Grahamit hat sich durch weitergehende Umwandlungen aus Gilsonit, dieser aus Petroleum unmittelbar gebildet. Beide haben ein beträchtliches geologisches Alter. Es wurde gefunden für:

	D.	% l. in Naphtha	% Rückstand
weichsten Gilsonit (Utah) . .	1,011	55,5	10,0
härtesten Gilsonit (Utah) . .	1,057	24,5	16,7
Grahamit (Cuba, Bahia) . . .	1,157	38,8	40,0
„ (West Va.)	1,130	9,4	36,8
„ (Oklohama)	1,184	0,4	51,4.

Der Gehalt an gesättigten KW-stoffen war für:

	D.	% l. in Naphtha	% gesättigte KW-stoffe
Bermudas Asphalt	1,082	62,2	24,4
Gilsonit (Utah)	1,044	47,7	5,5
Grahamit (Oklohama)	1,171	0,4	0,3.

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 493—94. Juni 1916. [29/12. 1915.] New York City. WOOLWORTH Building.) RÜHLE.

Friedrich Emich, *Über Siedepunktsbestimmung im Capillarröhrchen.* Es wird ein Verf. angegeben, im wesentlichen in Anlehnung an die SCHLEIERMACHER-

JONESsche Methode, das die *Best. des Kp. an kleinen Substanzmengen* gestattet. Gegenüber der SCHLEIERMACHER-JONESschen Methode wird die Substanzmenge vermindert, das Barometer fortgelassen, und das Röhrchen verkleinert u. aufrecht gestellt. Zur Aufnahme der Substanz dient ein 7—8 cm langes, zu einer etwa 2 cm langen, feinen Spitze ausgezogenes Röhrchen, vom äußeren Durchmesser 0,6—1,2 mm. Durch Eintauchen der Spitze in die zu untersuchende Fl. erreicht man, daß die Substanz in das Röhrchen aufsteigt. Wird die feine Spitze durch Berühren mit einer Flamme zugeschmolzen, so bildet sich in derselben ein Gasbläschen, welches aus Luft oder Zersetzungsprodd. der Substanz besteht und wesentlich zum Gelingen der Best. beiträgt. Das Erhitzen geschieht im Bade wie bei der Schmelzpunktsbest. Der Moment, wo der Substanztropfen durch die sich ausdehnende Gasblase bis zum Spiegel der Heizfl. gehoben wird, gibt den Kp. an. Eine Schmelzpunktsbest. kann mit der Siedepunktsbest. vereinigt werden. Belegbestst.: Äthyläther 34°, Äthylalkohol 77° und andere (vgl. Original). Die Methode gibt nicht über den Verlauf, sondern nur über den Beginn des Siedens Aufschluß, kann also nur für reine Substanzen verwendet werden und ist nur ausführbar bei gewöhnlichem Druck. (Monatshefte f. Chemie **38**. 219—23. 20/8. [26/4.*] 1917. Graz. Lab. f. allg. Chem. a. d. K. K. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

Analytische Chemie.

F. W. Bruckmiller und L. E. Jackson, *Eine Abänderung des Verfahrens von Whipple zur Bestimmung organischen Stickstoffs in Abwässern.* Für Abwässer aus Kansas wurde folgende Ausführungsart des WHIPPLEschen Verf. (vgl. San. Research Lab. **4**. 162) für brauchbar befunden: Man gibt zu 100 ccm des Abwassers 5 ccm konz. H_2SO_4 und 2 ccm 10%ig. $CuSO_4$-Lsg., digeriert bis zum Eintreten der Klärung und dann noch ½ Stde. Dann gibt man einen kleinen Krystall $KMnO_4$ zu, füllt nach dem Abkühlen auf 250 ccm auf, gibt 25 ccm davon mit 25 ccm 5%ig. NaOH in einen NESZLERschen Zylinder von 100 ccm und füllt mit W. zu 100 ccm auf. Nach 24 Stdn. Stehens des verschlossenen Zylinders werden 10 ccm davon auf 50 ccm verd. und in üblicher Weise darin nach NESZLER N bestimmt. Der erhaltene Wert mal 10 entspricht Tln. N in einer Million. Die Länge der Zeit, während welcher die alkal. Fl. steht, ist von Einw. auf die Genauigkeit der Ergebnisse; am besten erwies sich in dieser Hinsicht 24-stdg. Stehen. Eine Zunahme der Menge des verwendeten $KMnO_4$ oder $CuSO_4$ ist ohne Einw. auf die Ergebnisse. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 499—500. Juni 1916. [8/11. 1915.] Lawrence, Univ. of Kansas. Water and Sewage Laboratory.) RÜHLE.

Richard Lucas, *Über das capillaranalytische Verhalten von Filtrierpapieren.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. S. 41.) A. *Der capillare Aufstieg von Flüssigkeiten in geschlossenen und offenen Gefäßen.* Schon früher ist der erhebliche Einfluß der Verdunstung auf die zu erzielenden Werte hervorgehoben worden. Er wurde bei neuen Verss. dadurch ausgeschlossen, daß luftdicht verschlossene Gefäße benutzt wurden. Dabei blieb die Reihenfolge der verschiedenen Filtrierpapiere bzgl. der Aufsteiggeschwindigkeit die gleiche wie im offenen Gefäß, während die Werte für m in der Gleichung $\log s = m \log t + \log K$ durchweg größer, die für K durchweg kleiner wurden, die bei graphischer Darst. sich ergebenden Geraden also steiler verliefen. Berechnet man die Geschwindigkeit des capillaren Aufstieges nach Verlauf einer Minute ($m \cdot K$), so ergeben sich in beiden Fällen annähernd gleiche Werte, da in der kurzen Zeit der Verdunstungsfehler noch wenig ins Gewicht fällt.

B. *Die relativen Porenweiten von Filtrierpapieren.* Durch Steigverss. mit verschiedenen Fll. (Glycerin, Anilin, W., Ä., CS_2) an verschiedenen Papieren wurde festgestellt, daß die Quotienten aus den *K*-Werten je zwei aufeinander folgender Papiere für alle Fll. nahezu konstant sind, demnach den Porenweiten oder einer Potenz derselben proportional sein müssen. Bei den untersuchten Papieren ergibt sich danach, die kleinste Porenweite als 1 genommen, das Verhältnis der Porenweiten, wie folgt: Nr. 602 extra hart 1, Nr. 602 hart 1,3, Nr. 597 1,9, Nr. 598 2,2, Nr. 1450 3,2.

C. *Die Porengröße von Filtrierpapieren.* Nach den Unterss. von BECHHOLD (Ztschr. f. physik. Ch. **64.** 328; C. **1908.** II. 1556) kann die größte Porenweite des Papiers Nr. 602 extra hart zu 1,5 μ angenommen werden. Aus dem obigen Verhältnis berechnen sich dann für die anderen untersuchten Papiere die größten Porenweiten 2,2 (602 hart), 2,9 (597), 3,3 (598) und 4,8 μ (1450). Der Wert 3,3 μ deckt sich mit dem von BECHHOLD für „gewöhnliches dickes Filtrierpapier" (0,43 mm dick) ohne nähere Angaben gefundenen. (Kolloid-Zeitschrift **21.** 192 bis 197. Nov./Dez. [24/10.] 1917. Gera [Reuß].) SPIEGEL.

Robert F. Mc Cracken und **Mary D. Walsh**, *Beobachtungen über die jodometrische Methode von Mc Lean-van Slyke zur Titrierung kleiner Mengen von Halogeniden in ihrer Anwendung auf Chloride.* Wenn die Titration bei der genannten Methode (Journ. Americ. Chem. Soc. **37.** 1128; C. **1915.** II. 364) sehr langsam ausgeführt wird, kann sich schon vor Erreichung des Endpunktes eine Färbung entwickeln, die fälschlich als Endpunkt gedeutet werden könnte, die aber nach einigem Stehen oder auch bei weiterem Zusatz von Titrierfl. wieder verschwindet. Sie ist wahrscheinlich durch Okklusion von $AgNO_3$ durch sich ausscheidendes AgJ bedingt. Dies läßt sich vermeiden, wenn man der Fl. unmittelbar vor dem Titrieren 10 ccm einer 1%ig. Lsg. von l. Stärke zusetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **39.** 2501—6. Nov. [11/6.] 1917. Richmond, Va. Dep. of Chem. of the Medical College of Virginia.) SPIEGEL.

E. Rupp gemeinsam mit **E. Hollatz**, *Über ein Bestimmungsverfahren für Hypobromit-Bromat- und Hypojodit-Jodatgemische.* Das vom Vf. mitgeteilte Verf. zur Best. von Hypobromit und Hypojodit neben Bromat und Jodat beruht darauf, daß man das Hypohalogenit mit alkal. H_2O_2-Lsg. zerstört, das H_2O_2 verkocht und nach Zusatz von KJ und H_2SO_4 das Halogenat titriert. Durch direkte Titration findet man den Summenwert von Halogenat und Hypohalogenit. In einer am Licht stehenden Hypobromitlsg. stellte der Vf. nur ein allmähliches Steigen des Bromatgehaltes, aber ein beträchtliches Zurückgehen des Titers durch O-Abspaltung fest. Man bestimmt Bromat neben Br, indem man das Br mit Lauge in Hypobromit überführt und wie oben verfährt. In Bromwasser wurde eine ganz allmähliche Bromsäurebildung festgestellt. (Ztschr. f. anal. Ch. **57.** 16—19. 10/12. 1917. Pharmazeut.-chem. Univ.-Inst. Königsberg.) JUNG.

E. Rupp, *Eine Bestimmungsweise für Jodat neben Bromat.* Die Methode zur Best. von Jodat neben Bromat beruht darauf, daß man das Bromat durch einstündiges Stehenlassen mit verd. HCl-Lsg. und Verkochen mit alkal. H_2O_2-Lsg. zerstört und das Jodat mit KJ-H_2SO_4 titriert. Die Summe von Jodat und Bromat wird durch direkte Titration gefunden. (Ztschr. f. anal. Ch. **57.** 19—21. 10/12. 1917. Pharmazeut.-chem. Univ.-Inst. Königsberg.) JUNG.

Josef Ehrlich, *Die Einwirkung von Schwefelnatrium auf freies, festes Jod und Jod in wässeriger Lösung und Anwendung dieser Reaktion in der Analyse.* Zur

Best. von freiem J in Gemischen löst man das J mit Schwefelnatrium, filtriert ab, fällt den Überschuß mit Zinksulfat und fällt im Filtrat mit $AgNO_3$. (Ztschr. f. anal. Ch. 57. 21—22. 10/12. 1917. Wien.) JUNG.

F. G. Merkle, *Entfernung der Gase der Kjeldahlbestimmung.* Die Vorrichtung besteht in einem wagerecht aufgestellten kurzen Pb-Rohr ($^1/_2$ Zoll lichter Durchmesser), das in angemessenen Zwischenräumen 3 Zoll lange Pb-Stutzen ($^1/_8$ Zoll Durchmesser) trägt, an die die Kjeldahlkolben mittels Gummistopfens befestigt werden. Das Pb-Rohr ist auf der einen Seite mittels Gummistopfens verschlossen, auf der anderen mit einem rechtwinklig nach unten gebogenen Glasrohr in Verb., durch das die Gase abgeleitet und zur Absorption durch W. gebracht werden. Unter Umständen empfiehlt es sich auch, dem Pb-Rohr ein schwaches Gefälle nach dem Glasrohr zu geben. Die Vorrichtung hat sich bewährt; sie arbeitet ohne jede Wrkg. eines Saugers. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 521—22. Juni [30/3.] 1916. Amherst. Massachusetts Agric. College. Dep. of General and Agric. Chemistry.) RÜHLE.

Argeo Angiolani, *Neue volumetrische Methode zur Bestimmung der Phosphate in Harnen.* 25 ccm Harn werden mit 1 ccm 20%ig. HCl, 1 g NH_4Cl, 10 ccm Citronensäure-Magnesiamischung (260 g Citronensäure und 35 g MgO in W. zu 500 ccm gel., mit 400 ccm 10%ig. NH_3-Lsg. versetzt und ca. 2 Stdn. an mäßig warmem Orte stehen gelassen. Man sammelt dann den Nd. auf einem Filter, wäscht ihn mit schwach NH_3-haltigem W., trocknet kurze Zeit bei 30—40°, löst dann in 50 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4-Lsg. und titriert deren Überschuß mit $^1/_{10}$-n. NaOH-Lsg. unter Verwendung von Methylorange. 1 ccm der $^1/_{10}$-n. S. entspricht 3,55 mg P_2O_5. In n. Harn fanden sich 2—2,5‰ P_2O_5. (Giorn. Farm. Chim. 66. 251—52. Aug. 1917. Turin. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

A. W. Christie, *Bemerkung über die Bestimmung von Phosphor in Pflanzenstoffen.* Es wird die Verbrennung mit MgO als ein schnelles und genaues Mittel der Oxydation von Pflanzenstoffen zum Zwecke der Best. des Gesamt-P empfohlen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 511. Juni [14/2.] 1916. Berkeley. Division of Agric. Chemistry. Agric. Exp. Stat. Univ. of California.) RÜHLE.

J. B. Rather, *Die Bestimmung des Phytinphosphors in Pflanzenprodukten.* Die Titrierung von $FeCl_3$ nach HEUBNER u. STADLER (Biochem. Ztschr. 64. 422; C. 1914. II. 590) ist auch bei Pflanzenprodd., die zu diesem Zwecke 3 Stdn. mit 1,2%ig. HCl ausgezogen werden, anwendbar. Die Genauigkeit wird weder durch P-freie, noch durch andere P-haltige Substanzen in diesen Extrakten beeinträchtigt. Nur bei getrockneten Futterpflanzen scheinen die Ergebnisse nicht zu befriedigen. Das Verhältnis von Fe zu P ergab sich bei Titrierung von gereinigten Salzen der *Inositpentaphosphorsäure* aus Kefyr, Baumwollsamenmehl, Weizen- und Reiskleie, Korn und Reisschalen zu durchschnittlich 1,207, während die Theorie für Heptaferriinositpentaphosphat 1,191 fordert. Der Anteil des Phytin-P betrug in den untersuchten Objekten durchschnittlich 73% des Gesamt-P u. 86% des in 1,2%ig. HCl l. P. Er war am größten in Weizenkleie, Baumwollsamenmehl, kurzem Weizen (wheat shorts), Roiskleie, Reisschalen, am geringsten in Korn, Hafer, Sojabohnen, Kleesaat und Kefyr. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2506—15. Nov. [13/8.] 1917. Fayetteville, Ark. Arkansas Agricultural Experiment Station.) SPIEGEL.

J. Grossfeld, *Beitrag zur Phosphorsäurebestimmung. Eine Abänderung des Citratverfahrens.* Der Zusatz von Citronensäure bei der Phosphorsäurebest. kann

erheblich verringert werden, wenn man das Ca vorher mit Ammoniumoxalat ausfällt. Die Fällung muß in schwach essigsaurer Lsg. in der Kälte erfolgen. Der feinpulverige Nd. muß mit Kieselgurfiltrierpapier filtriert werden. (Ztschr. f. anal. Ch. **57**. 28—33. 10/12. 1917. Chem. Unters.-Amt Recklingshausen.) JUNG.

Julius v. Szilàgyi, *Beiträge zur Kenntnis des Antimondioxyds.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß man Antimondioxyd durch Dest. mit KJ und konz. HCl titrimetrisch genau bestimmen kann; das Verf. läßt sich nicht für die Sb-Best. in Lagermetallen anwenden, da man durch Ggw. von Cu zu hohe Werte erhält. (Ztschr. f. anal. Ch. **57**. 23—28. 10/12. 1917. Kgl. ung. chem. Unters.-Station Kolozsvàr.) JUNG.

Hugo Ditz, *Die für die Chlorkalkdarstellung in mechanischen Apparaten in Betracht kommenden besten Verhältnisse.* Erörterungen über die günstigsten Arbeitsbedingungen bei der Chlorkalkherst. in mechanischen Apparaten. (Ztschr. f. anorg. Ch. **102**. 66—80. 4/1. 1918. [17/7. 1917.] Lab. f. chem. Technol. anorg. Stoffe der Deutschen Techn. Hochschule Prag.) JUNG.

George S. Jamieson, *Über die maßanalytische Bestimmung von Zinn mit Kaliumjodat.* Das Jod- u. das $FeCl_3$-Verf. sind gewöhnlich im Gebrauch zur Best. von Sn, ersteres ist auch in Ggw. von Ferrosalz und metallischem Sb anwendbar. Bei dem Jodatverf. ist der Endpunkt außerordentlich scharf zu bestimmen, und es sind besondere Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung der Oxydation des Sn während des Titrierens nicht erforderlich, da die K-Jodatlsg. sehr schnell bis zum Auftreten von Jod in der Lsg. zugefügt werden kann; darauf kann das Titrieren ohne weitere Vorsicht so langsam als erforderlich erfolgen. Das Jodatverf. kann zur Titration von Sn oder $SnCl_2$ nicht verwendet werden in Ggw. von Cupro- und Ferrosalzen, von antimonigen Salzen oder präcipitierten Metallen. Nach den Gleichungen:

$$KJO_3 + Sn + 6HCl = SnCl_4 + KCl + JCl + 3H_2O$$
$$\text{und:}\quad KJO_3 + 2SnCl_2 + 6HCl = 2SnCl_4 + KCl + JCl + 3H_2O$$

entsprechen von einer Lsg., die 3,567 g KJO_3 in 1 l enthält, 1 ccm 0,001983 g Sn u. 0,003966 g Sn. Die Titrationen werden ausgeführt in Stöpselflaschen von 250 ccm in Ggw. einer gekühlten Mischung von 30 ccm konz. HCl, 20 ccm W. und 6 ccm Chlf. Man muß darauf achten, daß am Schlusse der Titration die Fl. zur Verhinderung der Hydrolyse des JCl noch wenigstens 10% freie HCl enthält. Die Übereinstimmung zwischen dem Jodatverf. und dem Jodverf. ist sehr gut. Das Jodatverf. ist sehr bequem zur Best. von $SnCl_2$ in Lsgg.; handelt es sich um erhebliche Beträge daran, so empfiehlt es sich, eine stärkere KJO_3-Lsg. zu verwenden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 500—2. Juni 1916. [29/12. 1915]. New Haven. YALE-Univ. SHEFFIELD Chemical Laboratory.) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Über den Nachweis und die Bestimmung des Methylalkohols, sein Vorkommen in den verschiedenen Nahrungsmitteln und das Verhalten der methylalkoholhaltigen Nahrungsmittel im Organismus.* Zusammenfassende Darst. mehrerer Arbeiten aus Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **4**. 122. 146; **5**. 172. 259; **6**. 1. 24; **7**. 42; **8**. 1; **C. 1913**. II. 309. 310; **1914**. II. 501. 943; **1915**. I. 765. 752; **1916**. I. 530; **1917**. I. 1154). Nachzutragen ist folgendes: Bei der Rk. von DENIGÈS zum *Nachweis* u. zur *Best. des Methylalkohols* mit fuchsinschwefliger S. gibt reiner *Äthylalkohol* nur schwach gelbliche Färbung, sehr geringe Mengen CH_3OH schiefergraue, etwas größere blaue und erst bedeutend größere Mengen fuchsinrote Färbungen. *Isobutylalkohol* und *Amylalkohol* geben leichte Färbungen, jener mehrfach

stärker als dieser, aber immer noch so schwache, daß der in Branntweinen natürlicherweise vorkommende keinen Anlaß zu Täuschungen geben kann. *Propylalkohol* gibt keine Färbung. Da die Stärke der Rk. viel schneller zunimmt, als der Gehalt an CH_3OH, muß für die colorimetrische Best. eine Anzahl Typen aufgestellt werden, deren Gehalt dem der zu prüfenden Lsg. sehr nahe kommen muß (vgl. C. **1915.** I. 765). Bei sehr alkoholarmen Mischungen ist dem Reaktionsgemisch von Anfang an ein Tropfen A. zuzufügen. (Biochem. Ztschr. **85.** 45—117. 12/1. 1918. [22/8. 1917.] Lab. des schweizerischen Gesundheitsamtes.) SPIEGEL.

H. Kappen, *Zur Bestimmung des Dicyandiamids in altem Kalkstickstoff.* Bei der Best. des Dicyandiamids in Kalkstickstoff erfahren die Werte bei dem Verf. nach HAGER (Ztschr. f. angew. Ch. **29.** 309; C. **1916.** II. 597) mit zunehmendem Harnstoffgehalt eine erhebliche Steigerung; auch die Methode von CARO (Ztschr. f. angew. Ch. **23.** 2405; C. **1911.** I. 875) wird, wenn auch nicht in demselben Maße, vom Harnstoffgehalt beeinflußt. (Ztschr. f. angew. Ch. **31.** 31—32. 5/2. [11/1.] Agrikulturchem. Inst. a. d. Univ. Jena.) JUNG.

Richard Kutscha, *Die Stärkebestimmung.* Geschichtliche Darst. der Verff. zur Stärkebest. (Wchschr. f. Brauerei **34.** 277—81. 25/8.; 290—91. 1/9.; 294—95. 8/9.; 304—6. 15/9.; 313—16. 29/9.; 323—25. 6/10.; 332—34. 13/10.; 339—41. 20/10; 350—52. 27/10.; 359—60. 3/11.; 368. 10/11.; 375—78. 17/11.; 381—84. 24/11.; 391 bis 392. 1/12.; 398—40. 8/12. und 406—8. 15/12. 1917.) JUNG.

Georg P. Meade und **Joseph B. Harris**, *Die gewichtsanalytische Bestimmung reduzierender Zucker in Zuckerrohrerzeugnissen.* Die Beobachtung, daß die Unters. derselben Probe an verschiedenen Stellen zu abweichenden Werten führte, ließ vermuten, da die Zuckerbest. mittels Cu-Lsg. und die Behandlung des Cu-Nd. überall nach genauer Vorschrift erfolgte, daß die Aufbereitung der Lsgg. zur Analyse die Quelle der Unterschiede sei. Vff. haben zu dem Zweck die Klärung mit Pb und die gebräuchlichen Entbleiungsmittel (Na_2CO_3, $K_2C_2O_4$, Na_2SO_4) eingehend bearbeitet und haben gefunden, daß bei Verwendung neutraler Pb-Lsg. innerhalb weiter Grenzen schwankende Werte erhalten werden, je nach der Menge des verwendeten Pb u. der Art des entbleienden Mittels. Weitere Verss. zeigten, daß durch *Kieselgur* allein, ohne Pb oder ein sonstiges Reagens, klare Filtrate und gleichmäßige Werte erhalten wurden; Kieselgur ist sowohl bei Rohzuckern als auch bei Endmelassen anwendbar. Carbonate, Sulfate u. Oxalate können einander nicht vertreten; Oxalate geben, bezogen auf das Gewicht des Cu, 4—5% höhere Werte als die anderen Entbleiungsmittel. Wenn man Cu_2O als solches wägt, so erhält man, bezogen auf Cu, etwa 5% höhere Werte als bei Überführung des Cu_2O in CuO. Bei genauen Vorschriften hinsichtlich Menge u. Art der Reagenzien gibt jedes Verf. zur Aufbereitung der Lsg. für die Analyse untereinander stimmende Werte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8.** 504—9. Juni [10/2.] 1916. Cardenas, Cuba. Central Control Laboratory. The Cuban-American Sugar Company.) RÜHLE.

C. K. Francis und **O. C. Smith**, *Die Bestimmung der Verkleisterungstemperatur von Sorghumstärke mittels eines Wärmekastens unter dem Mikroskope.* Vff. beschreiben an Hand einer Skizze die Herst. eines Wärmekastens, der von w. W. gespeist wird, im Innern die mit W. angerührte Stärkeprobe enthält, deren vollendete Verkleisterung u. Mk. an dem Aufhören der polarisierenden Eigenschaften sehr genau zu erkennen ist. Bei verschiedenen Sorten von Sorghumstärke schwankten die Mittel der Verkleisterungstemp. bei zehn Proben zwischen 72,2 und 78,0°, bei einer lag das Mittel bei 64,7°. Bei einem Vergleiche zwischen diesem Verf. (a)

und dem üblichen Wasserbadverf. (b, Erhitzen im Wasserbade und Entnahme von Proben von Zeit zu Zeit zur Prüfung u. Mk.) stimmten die nach beiden Verff. erhaltenen Werte überein; z. B. Stärke von:

	a	b
Arrow Root	74,6°	74,5°
Mais	70,9°	71,5°
Navy Bean	75,6°	75,5°
Süßer Kartoffel	82,5°	82,5°
Irischer Kartoffel	67,7°	67,5°
Weizen	62,2°	65,5°.

Das Verf. zu a kann aber viel schneller und einfacher ausgeführt werden, als das Verf. zu b und gibt genauere Werte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 509—11. Juni [17/1.] 1916. Stillwater, Oklahoma. Oklahoma Agric. Exp. Stat.) RÜHLE.

L. v. Wissell, *Zur Untersuchung von Futterzuckern (und Melassemischungen) auf ihren Zuckergehalt.* Die Verss. an Gemischen, die der Vf. mit reinem Zucker und mit Melasse hergestellt hat, ergaben, daß bei Überschreitung des normalen Wassergehaltes eine Inversion des Zuckers stattfindet, genau wie es der Vf. an Futterzuckern beobachtet hatte (vgl. Chem.-Ztg. **39**. 769; C. **1915**. II. 1314). (Journ. f. Landw. **65**. 201—18. 31/12. 1917. Landw. Versuchsstat. Danzig.) JUNG.

L. Berczeller, *Eine Mikromethode für serologische Reihenversuche.* Man bringt in einem Paraffinblöckchen mit Hilfe kleiner erhitzter Reagensgläser eine Reihe von Vertiefungen in regelmäßigen Abständen an. Will man dann z. B. die hämolytische Wrkg. von Menschenserum auf Hammelblutkörperchen im Reihenversuch austitrieren, so bringt man je einen kleinen Tropfen physiologischer NaCl-Lsg. in die zweite, dritte usw. Vertiefung. In die erste und zweite Vertiefung gibt man einen Tropfen des zu untersuchenden Menschenserums, aus der zweiten Vertiefung überträgt man nach erfolgtem Durchmischen einen Tropfen des Serum-NaCl-Gemisches in die dritte Vertiefung usf. Schließlich setzt man überall einen Tropfen 10%ig. Hammelblutes zu u. mischt abermals. Da die Hämolyse auf dem Paraffingrund schwer zu beobachten ist, und da im Thermostaten auch eine starke Verdunstung stattfinden würde, muß man Proben des Reaktionsgemisches in 3—4 cm lange Capillaren bringen, welche nicht zu dünn sein dürfen, um die Ablesung zu erschweren. Die Capillaren werden zweckmäßig so miteinander verbunden, daß das Aufsaugen der Tropfen mit einem Handgriff vorgenommen werden kann. (Wien. klin. Wchschr. **31**. 100—1. Aus dem bakt. Lab. des K. K. Militärsanitätskomitees.) BORINSKI.

Giovanni Issoglio, *Über die Oxydationszahl der Medizinalfette.* Die Anwendung der früher (Giorn. Farm. Chim. **65**. 241; C. **1917**. II. 83) beschriebenen Methode auf eine Anzahl medizinisch benutzter Fette ergab folgendes: 1. *Ricinusöl*, von dem man eine recht merkliche Säurezahl auf Grund seiner Trocknungsfähigkeit erwarten sollte, ist andererseits schwer spaltbar u. enthält daher immer in geringer Menge flüchtige reduzierende Verbb. von Keton- oder Aldehydcharakter, auch wenn es sich um sehr alte Öle handelt. — 2. Rötlicher oder gelbbrauner *Lebertran* sollte nicht medizinisch verwendet werden, da er fast stets Veränderung mit erhöhter Oxydationszahl zeigt. — 3. Die Oxydationszahl sollte neben der Säurezahl im Arzneibuch verzeichnet sein als diejenige, die dazu dient, den guten Zustand der medizinischen Öle klarzustellen. — 4. Für die medizinischen Fette und auch für *Adeps benzoatus* sollte man keine höhere Oxydationszahl als 10 zulassen. — 5. Bei

Hg-Salbe deutet eine erheblich erhöhte Oxydationszahl an, daß das Präparat mit ranzigem Fett hergestellt wurde, oder auch, wenn sie sehr hoch ist, die Ggw. von Terpentin, das dann zur Tötung des Hg benutzt wurde. — Bei Campher- u. Phosphorölen oder Präparaten, die gewisse Mengen A. oder Ä. enthalten, ist die Best. der Oxydationszahl natürlich wertlos. (Giorn. Farm. Chim. **66**. 245—50. 273—78. Aug.-Sept. 1917. Lab. chimico municipale.) SPIEGEL.

Marcel Duboux, *Neue Methoden zur Bestimmung der H'-Ionenkonzentrationen in sauren Flüssigkeiten. Anwendung auf Weine.* Die bisher angewendeten Methoden zur Best. des H-Ionengehaltes eines Weines sind allzu schwierig auszuführen und zu zeitraubend, um in den analytischen Laboratorien benutzt zu werden. Die von GÜNTHER u. PAUL (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **23**. 189; **29**. 218; C. **1906**. I. 96; **1908**. II. 1457) angewendete Methylacetatkatalyse muß bei höheren Tempp. vorgenommen werden, während die polarimetrische Methode auf Weißweine beschränkt ist. Die von DUTOIT und DUBOUX (Journ. suisse de Chim. et Pharm. **1910**. 133; C. **1910**. I. 1556) benutzte Diazoessigesterkatalyse nach BREDIG und FRAENKEL (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 202; C. **1907**. II. 1688) ist zu umständlich. Deshalb hat Vf. zwei Schnellmethoden von genügender Genauigkeit untersucht. Die graphische Methode beruht auf der Leitfähigkeitstitration des Weines mit NaOH. Aus der Leitfähigkeits-NaOH-Kurve ergibt sich dann die H-Ionenkonzentration, vor allem, wenn man nicht mit reinem, sondern mit verd. Weine arbeitet. Das Verf. wird an einem sehr und an einem weniger sauren Weine erläutert, bei denen die Verdünnung mit W. verschieden sein muß. Diese graphische Methode ist aber nicht allzu genau, weshalb die Methode der Berechnung der H-Ionenkonzentration vorzuziehen ist. Zu diesem Zwecke bestimmt man in einem Gemisch von 10 ccm des zu untersuchenden Weines mit 40 ccm W. die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_1$ bei 25°. Dann fügt man n ccm n. Natronlauge hinzu und bestimmt die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_2$. n ist die Anzahl ccm, die zur Neutralisation von 5—5,2 ccm Wein unter Anwendung von Lackmuspapier notwendig sind. Die Konzentration der H-Ionen in diesem verd. Wein berechnet sich nach der Gleichung:

$$[H'_1] = \frac{[c]\,(1{,}08 \cdot \alpha \cdot \mu_{\infty\,\text{Salze}} - 0{,}7) - 1000\,(\varkappa_2 - \varkappa_1)}{\mu_{\infty\,\text{Säure}}},$$

wo $[c] = n/50 + n$ ist. Der Dissoziationsgrad α der Salze im Wein muß aus einer Tabelle entnommen werden und hängt von n ab. Die Grenzleitfähigkeiten $\mu_{\infty\,\text{Salze}}$ und $\mu_{\infty\,\text{Säure}}$ sind ebenfalls aus Tabellen zu entnehmen und hängen von dem A.-Gehalte des Weines ab. Schließlich ergibt sich die H-Ionenkonzentration des reinen Weines aus der Beziehung $[H'] = \beta[H'_1]$, wo β wiederum aus einer Tabelle zu entnehmen ist und von dem Zahlenwerte von $[H'_1]$ abhängt.

Die Genauigkeit dieser Methode der Berechnung ergab sich bei 30 Verss. mit verschiedenen Weinen zu 5,1%, während bei der graphischen Methode Abweichungen bis zu 8,7% auftraten. (Journ. de Chim. physique **15**. 473—501. 31/12. 1917. Lausanne. Physik.-Chem. Lab. der Univ.) MEYER.

Traugott Baumgärtel, *Über die spektroskopisch-quantitative Bestimmung des Urochromogens.* Vf. bestimmt, fußend auf den Unterss. von WEISS (vgl. Biochem. Ztschr. **81**. 342; C. **1917**. II. 198), den Endpunkt bei der Titration des Harns mit $KMnO_4$ spektroskopisch. Es werden einmal bis zu 5 ccm vorbehandelten und filtrierten Harns mit $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$-Lsg. titriert, bis in dem Absorptionsspektrum eben die für MnO_4' charakteristischen fünf dunklen Streifen im Gelb u. Grün auftreten, dann umgekehrt zu einer der verbrauchten Menge gleichen Menge

der $KMnO_4$-Lsg. so viel von dem Harn zugesetzt, bis diese Streifen verschwinden. Aus beiden Verss. wird der Mittelwert berechnet nach der Formel:

$$d = \frac{x(y^{-1} + z^{-1})}{2},$$

worin y die beim ersten Vers. verwendete, z die beim zweiten verbrauchte Menge Harn, x die Menge $KMnO_4$-Lsg. angibt. Unter Umrechnung auf n. $KMnO_4$-Lsg. ergibt sich dann für die mit der Tagesmenge des Harns (T) ausgeschiedene Menge Urochromogen der Wert $D = \frac{T \cdot d}{10}$. Bei der Titrierung ist größte Sorgfalt erforderlich, da geringe Schwankungen im Zusatz des Reagenses verhältnismäßig große Fehler bedingen. — Mit Hilfe dieses Verf. wurden Menge und Dauer der Ausscheidung von Urochromogen im Verlaufe typhöser u. paratyphöser Erkrankungen untersucht, woraus sich folgende Schlüsse ergaben: Die $KMnO_4$-Werte lassen bei Typhus und Paratyphus einen Zusammenhang von Diazoreaktion und Temp. (WEISS), sowie von Milztumor und Erythrocytolyse (vergl. STALLING, Dtsch. med. Wochenschr. **42.** 661; C. **1916.** II. 157) vermuten. Bei Typhus abdominalis und der typhösen Form des Paratyphus B ist die $KMnO_4$-Kurve im allgemeinen, der Temp. entsprechend, staffelförmig auf- und absteigend, bei Paratyphus A steil und kurz. Bei enteritischen Formen von Paratyphus B konnte kein Urochromogen nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. **85.** 162—70. 12/1. 1918. [12/9. 1917.] Bakteriol. Lab. des beratenden Hygienikers einer Armee.) SPIEGEL.

Mac Y. Seaton und **G. B. Sawyer**, *Firnisanalyse und Firniskontrolle. I. Molekulargewichte pflanzlicher Öle.* Es sollten die Molekulargewichte bei der Herst. von Firnis verwendeter pflanzlicher Öle und einiger dabei erhaltener Erzeugnisse bestimmt werden. Da diese Öle keine einheitlichen Stoffe sind, können zwar auch ihre Molekulargewichte keine konstanten Größen sein, doch wird es immerhin möglich sein, daraus Anhaltspunkte für die Beurteilung der Zus. u. Eigenschaften

	% Konzentration	Mol.-Geww.
Rohes Leinöl, chemisch gereinigt	3,8	740
	7,4	735
	10,2	760
Raffiniertes Leinöl, 2 Stdn. auf 315,5° erhitzt . .	3,84	1250
	7,5	1220
	18,8	1240
Rohes chinesisches Holzöl	7,0	840
	13,5	825
	28,2	855
Polymerisiertes Holzöl, 3/4 Stdn. auf 232° erhitzt .	6,5	1700
	14,8	1760
	21,1	1740.

der untersuchten Stoffe zu gewinnen. Bisherige Unterss. hierüber zeigen erhebliche Unterschiede, wie NORMANN (Chem.-Ztg. **31.** 188; C. **1907.** I. 1207) gezeigt hat, infolge wechselnder Konzentrationen der Lsgg. Vff. haben diese Ergebnisse NORMANNs bestätigt, sowohl bei Unterss. nach dem Gefrierpunkts- (Bzl. und Nitrobenzol als Lösungsmittel), als auch nach dem Siedepunktsverf. (Bzl. und Chlf. als Lösungsmittel). Beiderlei Verff. geben unbefriedigende Werte (vgl. Original). Dagegen erhielten Vff. nach ersterem Verf. mit Stearinsäure als Lösungsmittel (nach BILTZ, Ztschr. f. physik. Ch. **19.** 385; C. **96.** I. 793. 950) und nach dessen Eigen-

schaft, an den Wänden und dem Rührer hochzukriechen, entsprechender Abänderung des App. befriedigende Werte. Die Einw. der Konzentration tritt hierbei sehr zurück und ist unregelmäßig. Die Stearinsäure des Handels, vorzüglich die dreifach gepreßte, ist geeignet für die Beststt.; es empfiehlt sich, sie zuvor einige Zeit unterhalb 100° zu trocknen. F. so behandelter S. war 42,5°, entsprechend BILTZ (l. c.). Keinesfalls sind die erhaltenen Gefrierpunkte genauer als auf 0,01° zu bestimmen; die Genauigkeit ist also nicht so groß wie bei Anwendung von Bzl., trotzdem ist das Verf. vergleichsweise sehr brauchbar. Es wurden danach die in der auf S. 576 stehenden Tabelle angegebenen Werte erhalten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 490—93. Juni [23/2.] 1916. Cleveland, Ohio. Research Lab., The ARCO Company.) RÜHLE.

F. Diénert, A. Guillerd und Antoine Legnen, *Aufsuchung der Eberthschen und der Paratyphusbacillen B in den Gewässern.* Das von DIÉNERT u. MATHIEU (C. r. d. l'Acad. des sciences **164**. 124; C. **1917**. II. 42) beschriebene Verf. wird jetzt bei der regelmäßigen Überwachung der Gewässer in Paris in verbesserter Form benutzt. Mehrere Liter W. werden durch eine mit Kollodium gedichtete Kerze filtriert, der an der Oberfläche gebildete Absatz in 50 ccm sterilem W. suspendiert u. eingesät in 50 ccm 6%ig. Peptonwasser mit Zusatz von 3 ccm steriler Galle und 2,5 ccm einer Lsg. von Malachitgrün 1 : 200. Nach 24- und 48-stdg. Bebrütung bei 37° taucht man einen Platindraht erst in diese Kultur, dann nacheinander ohne neue Beladung in 5 Röhren mit 25 ccm Agar, der frisch mit Pb (für je 10 ccm Agar 0,5 ccm Bleiessig 1 : 10) versetzt und bei 46° verflüssigt ist. Man gießt nach Verteilung der Keime durch Schütteln Platten in Petrischalen und übergießt sie, sobald der Agar erstarrt ist, mit je 40 ccm gewöhnlichem, bei 46° verflüssigtem Agar u. bebrütet wiederum bei 37°. EBERTHsche Bacillen u. Paratyphusbacillen B bilden braune Kolonien mit hellerem Hofe, *Bac. coli* kaum braune und hoffreie; ferner entwickelt sich *Bac. pyocyaneus* fast mit gleichem Aussehen wie Paratyphus B. Die braunen Hofkolonien werden isoliert u. differenziert durch Aussaat in Peptonbrühe (für Indol- und Agglutinationsprobe), Schrägagar (für GRAMsche Färbung), Neutralrotglucoseagar, Lactoselackmusagar, Lackmusmilch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **166**. 84—85. 14/1.) SPIEGEL.

H. Boruttau, *Neueres über die Wertbestimmung von Herzmitteln.* Vf. gibt eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschungen auf dem Gebiete der physiologischen Wertbest. der Herzmittel (Digitalis, Strophanthus, Convallaria) und berichtet nebenbei kurz über die Ergebnisse eigener Unterss. Zur Auswertung und Kennzeichnung eines noch unbekannten, bezw. neuartig bereiteten Herzmittels hält Vf. auch die hämodynamische und alle übrigen pharmakologischen Techniken berücksichtigende Prüfung am Warmblüter für ganz unerläßlich. Die ebenfalls sehr wichtige Best. der Wirksamkeit vom Magendarmkanal aus empfiehlt Vf., am Frosche vorzunehmen. Das Resorptionsverhältnis läßt sich annähernd durch die genaue Beobachtung der tonischen Verkleinerung, welche die Kammer stets zeigt, wenn ein Präparat überhaupt physiologisch wirkt, messen. Die Zeit, zu welcher diese Verkleinerung ihr Maximum erreicht hat, läßt sich bei einiger Übung auf wenige Minuten genau bestimmen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **27**. 482—98. [6/12.* 1917.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Zdzislaw Zawalkiewicz, *Identitätsreaktion für Aluminium aceticum solutum Ph. A. VIII.* Eine aus Alaun, Bleiacetat und W. im Verhältnis von 4 : 7 : 60 dargestellte Aluminiumacetatlsg. (Solutio Burowi) enthält kleine Mengen von Bleisulfat, die auf folgende Weise nachgewiesen werden können. Man versetzt eine

Probe der Fl. mit überschüssiger, 4%ig. Ammoniumoxalatlsg.; bei Ggw. von Bleisulfat entsteht ein weißer, in k. HNO_3 l. und auch beim Erwärmen der Probe sich lösender Nd. von Bleioxalat. Das offizielle, aus Calciumacetat u. Aluminiumsulfat zu bereitende Präparat gibt diese Rk. nicht. (Pharm. Post **51**. 38. 16/1.) DÜSTERB.

Ernst Nathan, *Über die Zerstörung der Extraktfunktion bei der Wassermannschen Reaktion durch Cobragift.* II. Mitteilung. *Der Einfluß des Calciumchlorids auf die Zerstörung der Extraktfunktion des Cobragiftes.* (I. Mitteilung vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. Teil. **26**. 154; C. **1917**. I. 919.) $CaCl_2$ vermag nicht nur die hämolytische, sondern auch die extraktzerstörende Wirkung des Cobragiftes erheblich zu verstärken, so daß sogar bei Verwendung von Seren, an denen Extraktzerstörung überhaupt nicht nachweisbar war, Zusatz von $CaCl_2$ zu solcher führte. Auch scheinen für das schon früher erwähnte Ausbleiben der Extraktzerstörung bei Verwendung gewisser Seren außer den früher erwähnten Momenten auch ihr verschiedener Gehalt an Ca-Salz, bezw. Verschiedenheiten in der Bindung des Ca eine Rolle zu spielen. Für die Wrkg. der Ca-Salze liegt die von KUDICKE und SACHS (Biochem. Ztschr. **76**. 359; C. **1916**. II. 932) für die hämolytische Lecithinspaltung angenommene Erklärung nahe, daß sie durch Entfernung der freiwerdenden Fettsäuren als unl. Kalkseifen aus dem Reaktionsgemisch die den Funktionsverlust des Extrakts bedingende Fettsäureabspaltung begünstigen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. Teil. **26**. 582—88. 28/12. [17/3.] 1917. Frankfurt a. M. Dermatolog. Universitätsklinik.) SPIEGEL.

W. Roth, *Die Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen.* Vf. erörtert die Grundlagen der Heizwertbest. mittels des Calorimeters u. die Handhabung dieser App. (Chem.-techn. Wchschr. **1**. 3—5. 1/8. 1917. Greifswald.) RÜHLE.

Technische Chemie.

J. Wenzl, *Leistungssteigerung und Verbesserung an vorhandenen Dampf- und Kühlmaschinen, unter spezieller Berücksichtigung des Brauereibetriebes.* (Ztschr. f. ges. Brauwesen **41**. 2—4. 5/1.; 11—13. 12/1.; 19—20. 19/1.; 30—31. 26/1. und 38—39. 2/2. Freiburg i. Baden.) JUNG.

H. K. Benson, *Laboratoriumsprobleme der industriellen Chemie.* Vf. empfiehlt, den Chemiestudierenden in Lehrkursen Gelegenheit zu geben, sich mit der Bearbeitung von Fragen u. Aufgaben, die den Erfordernissen der chemischen Industrie entnommen sind, befassen zu können, und gibt eine Reihe solcher Aufgaben an u. die Richtung, in der sich die Lsg. im allgemeinen zu bewegen haben wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 516—17. Juni. [23/3.] 1916. Seattle. Univ. of Washington. Lab. of Industrial Chemistry.) RÜHLE.

H. Noll, *Die Enthärtung des Wassers nach dem Kalk-Soda- und nach dem Kalk-Natriumhydroxydverfahren.* Das Kalk-Sodaverf. u. das Kalk-Natriumhydroxydverf. sind zur Enthärtung des W. sehr brauchbar. Das erstere kann bei allen Wässern, das letztere in der Hauptsache bei Wässern mit höherer Carbonathärte als Nichtcarbonathärte Verwendung finden. Die zur rationellen Ausnutzung der Verff. notwendige Best. der Härteverhältnisse kann mit Hilfe der BLACHERschen Methode auch in Betrieben ohne Chemiker erfolgen. Die Bestimmungsmethoden sind ausführlich beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. **31**. 5—6. 8/1. u. 9—11. 22/1. 1918. [17/12. 1917.] Staatl. Hygien. Inst. Hamburg.) JUNG.

A. Kolb, *Über die Reinigung des Kesselspeisewassers.* Vf. ergänzt die Ausführungen von B. PREU (S. 145) durch Hinweis auf das Permutitverf. (Ztschr. f. angew. Ch. 31. 12. 22/1. 1918. [13/12. 1917.] Charlottenburg.) JUNG.

Eberhard Zschimmer, *Krankheiten der Gläser.* Vf. erörtert an Hand zahlreicher mikrophotographischer Abbildungen die Veränderungen, die durch Einw. von H_2O auf die Glasmasse an der Oberfläche von Gläsern auftreten, und die als Hydrolyse des Glases bezeichnet werden. Diese findet nicht nur bei der Berührung mit fl. W. statt, sondern bereits durch die Einw. des Wasserdampfs der Luft. Dieser wird dabei noch von der CO_2 der Luft unterstützt, die sich mit den bei der Hydrolyse entstehenden Zersetzungsstoffen zu Carbonaten verbindet. Dieser Vorgang wird als Verwitterung der Gläser bezeichnet; er ist fast immer die Ursache der Krankheiten der Gläser. Wird die Oberfläche verwitterter Gläser u. Mk. betrachtet, so sieht man je nach der chemischen Zus. der Glasmasse und der Art des Angriffes die verschiedenartigsten Krankheitsbilder. Eine den Bleigläsern eigene Zersetzungserscheinung ist die B. brauner Flecken, die auf Abscheidung von Pb infolge reduzierender Wrkg. organischer Stoffe hindeuten. Die schweren Bleigläser sind auch außerordentlich empfindlich gegen H_2S und SO_2, die sich nicht selten in der Luft befinden. Leichte Zersetzlichkeit zeigen auch die stark alkal. Krongläser, die wegen ihrer wertvollen optischen Eigenschaften aber nicht entbehrt werden können. Andere optisch äußerst wertvolle, aber leicht zersetzliche Gläser sind die Borat- und Phosphatgläser. Mit den technisch wertvollen Borosilicatgläsern erreicht man bei passender Zus. den höchsten Grad von Haltbarkeit. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 131—35. 4/10. 146—48. 11/10. 186—88. 1/11. 1917. Jena.) RÜHLE.

Gabriel Zsilinsky, *Das Treiben des Zements.* Vf. bespricht die Ursachen dieser Erscheinung beim Portlandzement, die als Kalktreiben u. Gipstreiben unterschieden werden kann und entweder auf unrichtige chemische Zus. oder schlechte Aufbereitung zurückzuführen ist, und einige Prüfungsverss., die zum Nachweise treibender Eigenschaften, bezw. der Volumbeständigkeit eines Zementes dienen. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 217—18. 22/11. 1917. Hanzto. Portlandzementfabrik.) RÜHLE.

H. Hamburger, *Carborundanstriche für Kupol- und Stahlöfenausmauerungen.* Die Vorteile solcher Anstriche für die Erhaltung des Schamottemauerwerks u. ihre Zus. und Auftragung auf diesem wird erörtert. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 226—27. 29/11. 1917.) RÜHLE.

Rostschutz*mittel.* Die verschiedenen Verf. des Einfettens und des Überziehens des eisernen Gegenstandes mit einer rostschützenden Farbe werden als bekannt vorausgesetzt. Kurz besprochen werden die Verff. zur Herst. dauerhafter Schutzüberzüge, indem man entweder das Eisen selbst durch chemische Veränderung seiner Oberfläche widerstandsfähig gegen das Verrosten macht oder den Gegenstand mit einem Überzuge aus einem rostsicheren Metall oder Legierung versieht. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 77—78. 6/9. 1917.) RÜHLE.

E. Zander, *Die künstliche Metallfärbung.* (Nach GEORG BUCHNER: „Die Metallfärbung und deren Ausführung". Verlag M. KRAYN, Berlin 1914.) Sie beruht meist auf einem chemischen Vorgang; mechanische Verff. treten dagegen in den Hintergrund. Hierher gehört auch in gewissem Sinne die Herst. farbiger Legierungen, die als eine Färbung durch die ganze M. aufzufassen ist. Außer den roten, gelben und orangefarbenen Cu-Legierungen mit Zn u. Sn werden

bläuliche Farbentöne erzielt durch Legieren von 75 Tln. Au mit 25 Tln. Fe, graue 94 Tle. Au mit 6 Tln. Fe oder 60 Tln. Cu mit 40 Tln. Sn, hellgrün 60 Tle. Au mit 40 Tln. Ag, dunkelgrün 74,6 Tle. Au mit 11,4 Tln. Ag, 4,3 Tln. Cd und 9,7 Tln. Cu, braun 72,5 Tle. Cu mit 21,5 Tln. Ni u. 6 Tln. Al, violett 50 Tle. Au mit 50 Tln. Al. Den verschiedenen Metallen kommt dabei eine verschiedene Färbekraft zu, der etwa nachstehende nach abnehmender Färbekraft geordnete Reihenfolge entspricht: Sn, Ni, Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Pt, Ag und Au. Bei der eigentlichen Metallfärbung wird lediglich die Oberfläche in verschiedenster Weise und mit den verschiedensten Mitteln je nach den jeweiligen Erfordernissen gefärbt. Vorbedingung für das Gelingen ist eine sorgfältige Vorbehandlung durch mechanische und chemische Reinigung (Beizen) der Oberfläche. Man kann drei, nicht scharf voneinander zu trennende Gruppen der Metallfärbung unterscheiden: 1. Erzeugung einer äußerst dünnen, manchmal nur hauchdünnen Oberflächenschicht eines anderen Metalls oder einer Legierung. — 2. Chemische Veränderung der obersten Metallschicht zwecks B. entsprechend gefärbter Metallverbb. — 3. Ablagerung festhaftender, färbend wirkender Stoffteilchen auf elektrochemischem Wege. Gruppe 1 umfaßt das Eintauch-, Ansiede-, Anreibe- u. Kontaktverf. und ist nicht mit dem Verf. der Herst. starker Schutzschichten durch galvanischen Nd. zu verwechseln. Mit Gruppe 2 lassen sich mannigfachere und buntere Färbungen erzielen; einige Metalle, wie Fe, Al und Zn, die einer solchen Färbung nicht immer zugänglich sind, müssen dazu zunächst mit einem anderen Metalle, meistens Cu, überzogen werden. Die zahlreichsten und schönsten Anwendungsmöglichkeiten der künstlichen Metallfärbung bietet das Cu. Wenn man zu Gruppe 3 auch die durch den galvanischen Strom erzeugten Metallniederschläge auf einem die Kathode bildenden anderen Metalle (Galvanostegie) rechnen kann, versteht man doch als elektrochemische Metallfärbung im engeren Sinne stets die Niederschlagung nicht metallischer färbender Stoffe auf dem Gegenstande, der dann natürlich die Anode des galvanischen Bades bilden muß. Z. B. wird durch Elektrolyse eines beliebigen kohlensauren Salzes mit einer Anode aus Cu diese mit grüner Patina überzogen. Die mechanische Metallfärbung besteht im Bronzieren, Lackieren, Einlegearbeiten und Emaillieren. Von Bedeutung für das Gelingen der Färbung ist in jedem Falle eine zweckentsprechende Nachbehandlung. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 205—8. 15/11. 228—29. 29/11. 1917. Siemensstadt bei Berlin.) RÜHLE.

Hans Arnold, *Nochmals das Schoopsche Metallspritzverfahren.* Antwort auf die Einwendungen von v. KASPEROWICZ (S. 146). (Ztschr. f. angew. Ch. 31. 15—16. 29/1. 1918. [27/12. 1917].) JUNG.

Leonard Wickenden und **John W. Hassler**, *Ein schnelles Verfahren zur Vergleichung der entfärbenden Wirksamkeit von Holzkohle.* Vff. benutzen eine Lsg. von 0,25 g Anilinrot, Sudan III (öllöslich) in 1 l Kerosin. 100 ccm dieser Lsg. versetzt man in einem 150 ccm-Becherglase mit 5 g Holzkohle, bringt das Glas auf ein sd. Wasserbad, so daß es vollständig von Dampf umhüllt ist, ohne mit W. in Berührung zu kommen, und erwärmt 10 Minuten unter Umrühren. Dann filtriert man. Die Lsg. ist leicht und klar filtrierbar; ihre Färbung wird mit einer Farbenskala verglichen, die man derart erhält, daß man in genau gleicher Weise mit einer Holzkohle mittlerer Güte verfährt, nur daß man von der Kohle je 1, 2, 3 bis 10 g verwendet und die diesen Mengen entsprechenden gefärbten Lsgg. mit 10 bis 100 bezeichnet. Hat man z. B. bei Prüfung einer Kohle (5 g) eine Lsg. erhalten, die hinsichtlich ihrer Färbung der Vergleichslsg. 70 entspricht, so besitzt die geprüfte Kohle eine um 40% größere Wirksamkeit als die Vergleichskohle. Ein einfaches, von den Vff. selbst entworfenes Colorimeter zur schärferen Erfassung

der Farbunterschiede wird an Hand einer Skizze kurz beschrieben. Soweit Öle in Betracht kommen, ist die angegebene Prüfung völlig zuverlässig. Vff. haben aber Tierkohlen gefunden, die, auf wss. Lsgg. angewendet, eine höhere Wirksamkeit entfalteten, als nach der Kerosinprobe zu erwarten war. Andererseits gibt es auch viele solche Kohlen, die sich für Öle und andere Fll. sehr brauchbar erweisen, für Glycerin aber wertlos sind. Neuerdings haben Vff. Anilinrot, Sudan III nicht mehr erhalten können. An dessen Stelle haben sie mit Erfolg Ölrot RN von SCHOELLKOPF, HARTFORD u. HANNA Co., Buffalo, N. Y., verwendet (1 : 1000). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 518—19. Juni [18/2.] 1916. New York City, 521 West 23rd Str. Industrial Chemical Company Laboratories.) RÜHLE.

Foth, *Mangelhafte Ernährung der Hefe als Ursache der schlechten Vergärung der Maische und die Mittel zur Abhilfe* (vgl. S. 490). Der Vf. schlägt bei schlechter Vergärung infolge mangelhafter Ernährung der Hefe vor, der Maische Ammoniumsalze oder geklärte Schlempe und Superphosphat zuzusetzen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **41**. 25—26. 24/1.) JUNG.

H. Krumhaar, *Die Farberscheinungen bei Hopfensuden und ihre Beeinflussung durch die Wassersalze.* Zwischen $Mg(HCO_3)_2$ u. $Ca(HCO_3)_2$ ist beim Auftreten der Rotfärbung von Hopfensuden kein Unterschied festzustellen; der Zusatz von Gips zeigt keine Besserung. Das Abkochen des W. unter Zusatz von Gips vor dem Hopfensud verhindert das Auftreten der roten Färbung. (Wchschr. f. Brauerei **35**. 25—27. 2/2. Betriebslab. der V. L. B.) JUNG.

Wilhelm Wöllmer, *Über das Verhalten der Bitterstoffe des Hopfens beim Kochen mit Würze.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 780; C. **1916**. I. 1077.) Die Lsg. des Humulons schmeckt deutlich bitter, die des Lupulons nicht. Die Lsgg. trüben sich durch Zusatz einer S. Die Kräusenbildung ist auf die Erhöhung der H-Ionenkonzentration durch die Gärung zurückzuführen. Von der kochenden Würze wird viel weniger Lupulon aufgenommen als Humulon. Der O der Luft hat erheblichen Einfluß auf die Lsg. des Lupulons. Durch Kochen geht das Humulon in leichter l. Verbb. über; die Verbb. geben die Bleirk. nicht mehr, aber die Eisenchloridrk. Die Umwandlung verläuft rascher, je geringer der Säuregrad der Lsg. ist. Die mangelhafte Ausscheidung der Hopfenharze bei Carbonatbieren ist darauf zurückzuführen, daß die Bitterstoffe beim Hopfenkochen in löslichere Verbb. übergeführt worden sind. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **41**. 1—2. 5/1.; 9—11. 12/1.; 17—19. 19/1.; 26—28. 26/1. u. 33—36. 2/2. Wissensch. Station f. Brauerei. München [E. V.].) JUNG.

Georg Fries, *Neumalze der Ernte 1917.* Bericht über die Unters. verschiedener Malze des Jahres 1917. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **41**. 25—26. 26/1. Wissensch. Station f. Brauerei. München [E. V.].) JUNG.

A. Astruc und **J. Cambe**, *Zur Reinigung der Öle.* Das von C. CORDIER und A. LESURE (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] **15**. 369; C. **1917**. II. 142) angegebene Verf. zur raschen Darst. eines neutralen Olivenöles ist eine Anwendung der von COLLARD veröffentlichten Unterss. und kann durch Verwendung von Ä.-A. verbessert werden. Man gibt zu 1000 ccm des Öles nacheinander 500 ccm einer Mischung gleicher Teile von 95%ig. A. u. Ä., dann die nach der SZ. zur Neutralisation der freien Fettsäuren erforderliche Menge NaOH, auf 500 ccm verd., schüttelt 10 Min. durch, läßt absitzen, zieht die obere äth. Schicht ab, vertreibt den Ä. zuerst auf dem Wasserbad, dann durch Erhitzen auf freier Flamme bis 115° und filtriert zur Entfernung der letzten Spuren Seife. Bei Verwendung von KOH kann

erst nach völligem Erkalten filtriert werden. Ohne Anwendung von Maßflüssigkeiten kann man bei Ggw. eines Indicators verd. Lauge bis zur bleibenden alkal. Rk. der wss.-alkoh. Schicht zusetzen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **16**. 241—43. 16/10. 1917.) MANZ.

P. Le Naour, *Bemerkung zur Neutralisation der Öle, im besonderen des Olivenöles nach Rouhaud.* Das von ROUHAUD (Archive de médecine navale 1895) angegebene Verfahren, Ausschütteln des Olivenöles bei 40° mit einer dem durch Titration ermittelten Gehalte an freier S., berechnet als Ölsäure, gleichen Menge krystallisierter Soda, im 10. Teile w. W. (40°) gelöst, ergibt bei Zusatz einer gewissen Menge Seesalz, welche das Absitzen befördert, befriedigende Resultate. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **16**. 243—46. 16/10. 1917. Lab. de pharmacie de la Marine à Brest.) MANZ.

P. Sisley, *Unveröffentlichte Beobachtung über die lösenden Eigenschaften von Emulsionen. Theorie der Färberei im verschnittenen Bade.* Vf. hat folgende Beobachtung gemacht, welche die Anhäufung von Farbstoff in einem mit dem Farbbade nicht mischbaren, emulgierten Lösungsmittel zeigt und mit der Anhäufung der Kolloide im Schaum vergleichbar ist. Geeignet für den Vers. sind die Azoderivate der Safranine, die leicht Pseudolsgg. geben. Wenn man z. B. eine Lsg. von 0,02 g reinen *Indoinblaues* im Liter W. mit 1 ccm Eg. versetzt und unter Vermeidung von Emulsion vorsichtig mit Chlf. schüttelt, so geht ein Teil des Farbstoffs in das Chlf., und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Wenn man dann aber heftig unter *Emulsionsbildung* schüttelt, wird die wss. Lsg. fast entfärbt, und der Farbstoff häuft sich in dem emulgierten Chlf. an. Beim Absetzen der Emulsion geht dann der Farbstoff zunächst in die dicht über dem Chlf. befindliche Wasserschicht, und schließlich verteilt sich der Farbstoff wieder gleichmäßig. Vf. zieht hieraus Schlüsse für die Seidenfärberei im angesäuerten Seifenbade u. für andere Färbevorgänge. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **21**. 155—57. August. [20/6.] 1917. Lyon.) POSNER.

Felix Formstecher, *Der Färbeprozeß vom Standpunkt der Kolloidchemie.* Vf. behandelt das Färben der Gespinstfasern an Hand der darüber vorliegenden Unterss., insbesondere derjenigen HALLERS (Kolloid-Zeitschrift **20**. 127; C. **1917**. I. 1165). Er gelangt zu dem Schlusse, daß der Färbvorgang — wenigstens bei der Baumwolle — rein physikalischer Art ist und sich durch die kolloiden Eigenschaften des Farbstoffs einerseits und die anatomische Struktur der Faser andererseits vollkommen aufklären läßt. (Chem.-techn. Wchschr. **1**. 260—62. 27/12. 1917. Berlin-Friedenau. Wissenschaftl. Lab. der Fabrik photogr. Papiere Dr. C. SCHLEUSZNER-A.-G.) RÜHLE.

E. Zander, *Elektrolytische Bleiche.* Wegen der mancherlei unangenehmen Eigenschaften des Chlorkalks, insbesondere seiner zerstörenden Wrkg. auf die Pflanzenfaser, werden an dessen Stelle auch Natriumsuperoxyd, Perborat und Natriumhypochlorit, NaOCl, verwendet. Vf. beschreibt an Hand zweier Abbildungen eine Apparatur zur Selbsterzeugung von NaOCl durch den Verbraucher, beruhend auf der elektrolytischen Zers. einer NaCl-Lsg. unter Weglassung des Diaphragmas; es entsteht dabei NaOCl nach der Gleichung: $2NaOH + Cl_2 = NaCl + H_2O + NaOCl$. Die Einrichtung und Arbeitsweise des App. (Elektrolyseur) wird eingehend erörtert. Ein zweites, auch auf der elektrolytischen Zers. einer NaCl-Lsg. beruhendes Verf., bei dem NaOH und Cl gesondert aufgefangen und dann in besonderen Apparaten gemischt werden, ist nur für größere Betriebe wirtschaftlich. (Chem.-techn. Wchschr. **1**. 244—46. 13/12. 1917. Siemensstadt bei Berlin.) RÜHLE.

Richard Kißling, *Die chemisch-physikalischen Grundlagen der Leimindustrie.* Zusammenfassende Besprechung der Darst. der Gelatine (Glutin) aus dem Kollagen der Knochen und der Haut, der chemischen Eigenschaften der Gelatine und der Darst. des Leims. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 90—92. 13/9. 1917. Bremen.) RÜHLE.

Felix Formstecher, *Die photochemische Industrie vom chemisch-technischen Standpunkt.* Vf. erörtert im allgemeinen die Frage, warum auf dem gesamten Gebiete der Herst. lichtempfindlicher Präparate und sämtlicher Hilfsstoffe zu deren Weiterverarbeitung auf fertige photographische Bilder die moderne Chemie noch so geringe Dienste leistet, daß hier ohne grob empirische Praxis keine wesentlichen Fortschritte erzielt werden können. Die Beantwortung findet Vf. darin, daß alle hier in Betracht kommenden Industrien Kolloidindustrien sind, und daß die Kolloidchemie selbst noch eine junge Wissenschaft ist, deren Gesetze noch nicht fertig abgeschlossen, unmittelbar für einen Kolloidbetrieb verwendbar vorliegen. Auf die Bedeutung der Kolloidchemie für die photographisch-chemische Technik hat zuerst LÜPPO-CRAMER (Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1908) aufmerksam gemacht. Die in den letzten Jahren auch hier in erhöhtem Maße eingetretene Wechselwirkung zwischen Theorie und Praxis wird einen unaufhaltsamen industriellen Fortschritt erzeugen. (Vgl. nachf. Ref.) (Chem.-techn. Wchschr. 1. 10—11. 1/8. 1917. Berlin-Friedenau. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSZNER-A.-G., Zweigwerk f. photographische Papiere.) RÜHLE.

Felix Formstecher, *Der Lehrbegriff der Kolloidchemie.* Zusammenfassende Darst. und Hinweis auf den Zusammenhang zwischen angewandter Kolloidchemie und photographischer Chemie. (Vgl. vorst. und nachfolg. Ref.) (Chem.-techn. Wchschr. 1. 94—95. 13/9. 1917. Berlin-Friedenau. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSZNER-A.-G., Zweigwerk f. photographische Papiere.) RÜHLE.

Erich Lehmann, *Die neueren Fortschritte der photographischen Chemie.* Kurze Zusammenstellung der wichtigsten Erscheinungen. Als außerordentlich fruchtbar hat sich die Einführung der Isocyaninfarbstoffe als Sensibilisatoren durch MIETHE erwiesen, mittels deren es gelungen ist, das gesamte sichtbare Spektrum auf photographischem Wege zu registrieren. (Vgl. vorsteh. Reff.) (Chem.-techn. Wchschr. 1. 104—6. 20/9. 1917. Berlin.) RÜHLE.

K. A. Weniger, *Die Asbestpappenfabrikation.* Zusammenfassende Besprechung der Aufbereitung des rohen Asbestes zur Weiterverarbeitung und der Darst. von Asbestpappe. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 34—37. 16/8. 1917. Schweinfurt a. M.) RÜHLE.

A. Binz, *Die Holzbestände und ihre chemische Konservierung.* Da uns eine Vermehrung der mit Wald bestandenen Bodenfläche und damit eine Herabminderung unserer Abhängigkeit vom Auslande hinsichtlich unseres Holzbedarfes nicht möglich ist, empfiehlt Vf. die Imprägnierung des Nutzholzes mit Stoffen, die die Fäulnis verhindern und damit die Haltbarkeit erhöhen. Die wichtigsten Verff. der Imprägnierung von Holz und ihre Einw. auf dessen Haltbarkeit werden kurz erwähnt. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 75—76. 6/9. 1917.) RÜHLE.

H. Hamburger, *Die wichtigsten Grundbedingungen zum Trocknen von Holz.* Es werden zusammenfassend die der Technik heute zur Verfügung stehenden Mittel, das Trocknen von Holz zu erreichen, besprochen, sowie die Grundsätze, nach denen dabei zu verfahren ist. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 171—74. 25/10. 1917.) RÜHLE.

Giovani Sani, *Untersuchung von fossilen Brennmaterialien Italiens.* Der in zahlreichen Proben bekannter Herkunft nachgewiesene Gehalt an Methoxylgruppen, bezogen auf die in einer Kohlensäureatmosphäre bei 110° getrocknete Substanz nach der durch Einschaltung einer gesättigten Kupfersulfatlsg. modifizierten Methode von ZEISEL, beträgt bei:

Holz von Quercus robur	3,98%	Ligniten	5,70—7,06%
Holz von Pinus rigida	4,26 „	Pechkohlen	0,10—2,58 „
Torf	2,68—3,12 „	Sardinischen Braunkohlen	0,00 „.

Bei den sardinischen Braunkohlen treten umgekehrt gesteigerte Ausbeuten an Methylalkohol, Essigsäure und Teer auf. Vf. empfiehlt obige Methode, um raschen Aufschluß über das Ergebnis der Dest. zu erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. II. 64—68. 28/7. 1917.) MANZ.

Alfred Eckert und Sophie Loria, *Über zwei neue Basen aus dem Steinkohlenteer.* Nach den Unterss. von HANS MEYER u. ALICE HOFMANN (vgl. Monatshefte f. Chemie 37. 681; C. 1917. I. 391) ist es als unwahrscheinlich anzusehen, daß bei hohen Temp. der Teerdest. mehr als Spuren von höher alkylierten Verbb. der Zers. entgehen sollten. Die Vff. prüfen oberhalb die Angaben über das *Vorkommen von derartigen Derivaten im Teer* nach, wobei sie sich, da zurzeit das sog. Tieröl, auf welches sich die Angaben beziehen, nicht mehr erhältlich ist, des *Teeröls*, welches in seinem Gehalt an Pyridinbasen mit dem Tieröl große Übereinstimmung zeigt, als Untersuchungsmaterial bedienen. Da gezeigt worden ist, daß in der Lutidinfraktion keine solche Basen sich vorfinden, unterziehen die Autoren die Kollidinfraktion einer eingehenden Prüfung. Äthylierte Basen werden jedoch nicht gefunden, im Gegensatz zu WEIDEL und PICK (Monatshefte f. Chemie 5. 656; C. 85. 119), welche ein *Methyläthylpyridin*, mit den Substituenten in α- und γ-Stellung, isoliert zu haben glaubten. Zum Zwecke der Vergleichung werden die beiden möglichen α,γ-Methyläthylpyridine synthetisch hergestellt. Aus den Eigenschaften derselben ergibt sich die Nichtidentität mit der Base von WEIDEL und PICK, und damit die Irrtümlichkeit der Annahme der letzteren, ein α,γ-Methyläthylpyridin unter den Händen gehabt zu haben. Dagegen gelang der Nachweis des Vorkommens von zwei neuen Kollidinen, des noch nicht bekannten *α,β,α'-Trimethylpyridins* u. des *α,β,γ-Trimethylpyridins.* Außerdem wurden noch gefunden: *symm. Trimethylpyridin*, *β,β'-Dimethylpyridin*, sehr kleine Mengen eines *Kollidins* vom Kp. 165—168° und einer Base, deren Pikrat bei 114—116° schmilzt. Trotzdem dies nahezu der F. (115—116°) des γ-Methyl-α-äthylpyridinpikrats ist, liegt Identität nicht vor.

Experimentelles. *α-Methyl-α'-äthylpyridin:* B. aus α-Picolin und Äthyljodid bei 280—300° (1½ Stde.). Das Reaktionsprod. wird mit konz. HCl versetzt, filtriert, die Lsg. ausgeäthert, die wss. Schicht neutralisiert und mit H_2O-Dampf destilliert. Aus dem Destillat gewinnt man in üblicher Weise die Basen, welche fraktioniert werden. Die Fraktion von 140—165° enthält das α-Methyl-α'-äthylpyridin, welches über das $SnCl_4$-Salz gereinigt wird. $Kp._{747}$ 160°. $SnCl_4$-Doppelsalz; wl. in W., Rhomboeder, F. 206—207°. Pt-Salz; Krystalle, 188—190° unter Zersetzung. — *α-Methyl-γ-äthylpyridin* (vgl. SCHULTZ, Diss., Kiel 1888; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2720; C. 87. 1464) ist in der Mutterlauge von der Krystallisation des $SnCl_4$-α-Methyl-γ-äthylpyridindoppelsalzes und in der Fraktion von 165—180° enthalten. Reinigung über das Pt-Salz. $Kp._{751}$ 177—179°. Pt-Salz, Würfel, ll. in W. und verd. HCl, F. 203°. Pikrat, Blättchen, wl. in k. W., zl. in h. W., l. in A., F. 141—142° (aus A.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht *α,γ-Pyridindicarbonsäure*, F. 235° unter Zers. *Methylester*, F. 58° (Nadeln aus PAe.). —

α-Methyl-α-äthyl-γ-äthylpyridin findet sich in der Fraktion von 190—210°. Reinigung durch weiteres Fraktionieren u. über das $SnCl_4$-Salz. Kp. 200—210°. $SnCl_4$-Doppelsalz, F. 222—223°. Pt-Salz, Krystalle, F. 209°. Das Pikrat ist zuerst ölig und erstarrt nach längerer Zeit. Krystalle aus A., F. 82°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht *symm. Pyridintricarbonsäure. Äthylester*, F. 126°. — *γ-Methyl-α-äthylpyridin.* B. aus γ-Picolin und Äthyljodid bei 280—300° (1 Stunde). Der Röhreninhalt wird durch alkoh. HCl herausgespült und aus saurer Lsg. mit H_2O-Dampf destilliert. Dann werden aus alkal. Lsg. die freien Basen übergetrieben und durch wiederholtes Fraktionieren in eine Fraktion bis 166° und in eine von 166—170° (741,5 mm) zerlegt. Reinigung der Fraktion von 166—170°, welche das γ-Methyl-α-äthylpyridin enthält, erst über das Hg-Salz und dann über das Pikrat. $Kp._{748}$ 173—175°. Hg-Salz, F. 94—96°. Pikrat, Nadeln aus W., F. 115—116°. Pt-Salz, F. 239° (aus verd. HCl). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht *α,γ-Lutidinsäure. Dimethylester*, Krystalle aus PAe., F. 53°.

Unters. der basischen Teeröle, K. 170—195°. Englisches „Hochpyridin" wird nach dem Trocknen durch Filtration von harzigen Ausscheidungen befreit und die Basen unter Anwendung eines SYDNEY YOUNGschen Fraktionieraufsatzes mit drei Kolonnen destilliert. Aus der Fraktion von 170—200° wird die Hauptmenge des Anilins mittels des Oxalats und der Rest durch Überführung in Benzanilid entfernt. Hierauf werden die Fraktionen von 170—175, 175—180, 180—185 und 185—190° gesammelt. In der Fraktion von 170—175° befinden sich *symm. Trimethylpyridin*, Kp. 171°. $SnCl_4$-Doppelsalz, F. 273°, und *β,β'-Dimethylpyridin*, $Kp._{740}$ 172—172,5°. $SnCl_4$-Doppelsalz, F. 205°. Ersteres liefert bei der Oxydation *symm. Pyridintricarbonsäure*, F. 227° u. Zers. — *Triäthylester*, Nadeln aus A., F. 126—127°. Letzteres gibt beim Oxydieren *Dinicotinsäure;* Krystalle aus Wasser, F. 323°. — Die wieder vereinigten Fraktionen von 175—190° wurden in die Pikrate verwandelt. Nach sorgfältigem Krystallisieren aus W., A. und Essigester wurden 5 verschiedene Pikrate erhalten. — *α,α',β-Trimethylpyridin* wird aus dem Pikrat vom F. 143—144° erhalten; riecht angenehm; leichter l. in k. W. als in h. $Kp._{784}$ 173—174°. Pt-Salz, Krystalle, F. 250—252° u. Zers. Au-Salz, Nadeln aus W., F. 106°. Bei der Oxydation entsteht *α,α',β-Pyridintricarbonsäure*, $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$. F. (im Krystallwasser) ca. 130°, nach CO_2-Verlust unter B. von *α,β-Pyridindicarbonsäure (Isocinchomeronsäure)*, F. 245—250°. *Dimethylester* der letzteren: F. 162—163° (aus CH_3OH). — *α,β,γ-Trimethylpyridin* aus dem Pikrat vom F. 179°. $Kp._{738}$ 182—183°. Pt-Salz, Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 211—212°. Au-Salz, Nadeln aus W., F. 144°. Bei der Oxydation entsteht *α,β,γ-Pyridintricarbonsäure (α-Carbocinchomeronsäure)*, F. 237—239°. *Trimethylester*, F. 101—102° (aus CH_3OH). Vergleich der Eigenschaften der Base mit synthetisch dargestelltem α,β,γ-Kollidin s. Original. (Monatshefte f. Chemie 38. 225—47. 20/8. [2/5.*] 1917. Prag. Chem. Lab. d. K. K. Deutschen Univ.) FÖRSTER.

Floyd E. Rowland, *Eine ungewöhnliche Explosion in Verbindung mit Kaliumchlorat.* Ein Porzellanmörser, in dem Bimsstein zerkleinert wurde, war durch eine heftige Explosion samt dem Pistill zertrümmert worden. In dem Mörser war einige Tage zuvor $KClO_3$ zerkleinert, der Möser danach aber sorgfältig gereinigt worden. Der hölzerne Stiel des Pistills war mittels Schwefel in dem Porzellanteil befestigt worden. Augenscheinlich war eine geringe Menge des $KClO_3$ mit dem S in Verb. gekommen, durch die Reinigung nicht entfernt worden und hatte nun durch einen scharfen Stoß die Explosion veranlaßt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 517 bis 518. Juni. [3/5.] 1916. Urbana. Univ. of Illinois.) RÜHLE.

Josef Patek, *Der Wert der mitteleuropäischen Gerbstoffe im Vergleich zu tropischen Gerbstoffen.* Es werden zusammenfassend die verschiedenen, hauptsächlich von

der Lederindustrie aufgenommenen Gerbstoffe u. ihre Verarbeitung besprochen, zu dem Zwecke, zu zeigen, daß, wenn auch infolge des Krieges durch das Ausbleiben der überseeischen Gerbstoffe sich die Kombinationsmöglichkeiten verschiedener Gerbstoffe miteinander verringert haben, dadurch die Güte des Leders nicht beeinflußt wird, da noch eine ganze Anzahl Gerbstoffe zur Verfügung stehen, die den ausgebliebenen völlig gleichwertig sind. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 20—23. 8/8. 1917. Almissa [Dalmatien].) RÜHLE.

R. Lauffmann, *Die Bedeutung unserer Kolonien für die Gerbstoffversorgung unserer Lederindustrie.* Betrachtungen hierüber auf Grund statistischer Erhebungen. Es ergibt sich, daß Deutschland wegen seiner vom Auslande möglichst unabhängigen Gerbstoffversorgung auf den Besitz seiner Kolonien nicht verzichten kann und darf. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 235—38. 6/12. 1917. Freiberg i. Sa.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 304438 vom 26/8. 1915. [14/3. 1918].

Carl W. Naumann, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zum Abläutern von Maische* mittels mechanischer Einrichtungen. Es werden die neben der Vorderwürze gleichzeitig und getrennt voneinander gewonnenen Nachgüsse und das Glattwasser bei demselben Sud zum Auswaschen der den Apparat durchlaufenden Treber im Gegenstrom benutzt.

Kl. 12a. Nr. 304129 vom 7/12. 1916. [4/3. 1918].
(Zus.-Pat. zu Nr. 297495; C. 1917. I. 1037.)

Paul Schultes, Cöln-Lindenthal, *Einrichtung zur Rektifizierung von flüchtige Bestandteile enthaltender Flüssigkeit durch Behandlung mit Dampf.* Die Pfannen sind nicht kegelförmig ausgebildet, sondern bestehen aus abwechselnd schräg zueinander angeordneten, geraden Platten deren Neigung in dem oberen Kolonnenteile einen größeren Winkel mit der Horizontalen bildet als in dem unteren Teile der Kolonne.

Kl. 12e. Nr. 304087 vom 27/4. 1917. [19/2. 1918].

Elektrochemische Werke G. m. b. H., Berlin, und **Dreibrodt**, Bitterfeld, *Verfahren zur Herstellung in Wasser leicht löslicher krystallinischer Körper* von *Ammoniumnitrat, Natriumnitrat, Calciumnitrat, Glykolsäure* usw., dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Krystallisation entweder den noch verd. oder den bereits konz. Lsgg. eine ausreichende Menge Gelatine, Eiweiß, Casein oder Dextrin oder eines anderen zur B. eines kolloidalen Überzuges geeigneten Stoffes zusetzt. Die Verhinderung oder Verminderung der Hygroskopizität scheint darauf zu beruhen, daß die entstehenden Kryställchen in jeder Wachstumschicht mit dünnen, kolloidalen Überzügen versehen werden. Verascht man bei geringer Temp. ein solches Kryställchen von Glykolsäure oder Ammoniumnitrat, so verbleibt im Tiegel ein schwacher Hauch von Kohlenstoff, wenn man als Zusatz Gelatine benutzte.

Kl. 12g. Nr. 304043 vom 18/8. 1912. [16/2. 1918].

Bremen-Besigheimer Ölfabriken, Bremen, *Verfahren zur Herstellung einer Kontaktmasse unter Verwendung von Metallsalzen.* Es wird die nach dem Niederschlagen des Metallsalzes auf einem anorganischen Träger erhaltene M. nach dem Trocknen mit dem Stoff, für den die Kontaktmasse verwendet werden soll, oder

mit einem indifferenten Lösungsmittel angerieben u. dann derart erhitzt, daß alles W. und der Teil der flüchtigen S. des Salzes, welcher sonst bei dem Reduktionsprozeß frei wird und störend wirkt, entfernt wird. Für die *Hydrogenierung* von ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden ist als Katalysator *Nickelacetat* angeführt.

Kl. 12i. Nr. 304002 vom 18/7. 1915. [8/2. 1918].

Josef Straub, Bochum, *Verfahren zur Verhinderung vorzeitiger Bildung von Salpetersäure innerhalb der Einrichtung zum Kühlen stickoxydhaltiger Ofengase*, gekennzeichnet durch die Einführung von SO_2 oder SO_3 oder von Stoffen, welche diese Verbb. unter dem Einfluß von Wärme abgeben, wie z. B. Schwefelkies. Die an den Kühlflächen sich niederschlagende Schwefelsäure hat (im Gegensatz zu Salpetersäure) in der Kälte auf Metalle, z. B. auf Schmiedeeisen, wenig Einfluß. Sie kann aus der Apparatur andauernd abgelassen werden oder auch innerhalb der Apparatur an eingebrachte Basen gebunden werden.

Kl. 12i. Nr. 304076 vom 23/12. 1916. [18/2. 1918].

Ludwig Kern, Hamburg, *Verfahren zur Erhöhung der Entfärbungskraft von Bleicherde*, dadurch gekennzeichnet, daß man anstatt verd. Salzsäure solche verd. S. anwendet, die bei oder unterhalb 100° verdampfen, die Rohbleicherde damit zu einer teigigen M. verrührt u. die M. hierauf bei einer Temp. trocknet, bei welcher das Kieselsäurehydrat, sowie die Porosität und das niedrige spezifische Gewicht nicht vermindert werden.

Kl. 12i. Nr. 304107 vom 6/6. 1914. [22/2. 1918].

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Reduktionsprodukten der schwefligen Säure.* Bei der technischen Herst. der Reduktionsprodd. der schwefligen S. kann man sich des Eisens vorteilhaft bedienen, wenn man das sogen. Ferrum reductum der Pharmakopöe, ein durch Reduktion von gefälltem Eisenoxyd erhaltenes Eisenpulver, anwendet, welches sich durch seine Armut an Kohlenstoffgehalt auszeichnet. Statt dieses Ferrum reductum kann man auch auf andere Weise, z. B. durch mechanisches Zerkleinern, erhaltenes Eisenpulver anwenden, vorausgesetzt, daß es frei von, oder arm an Kohlenstoff ist. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von Natriumhydrosulfit; bei Ggw. von Formaldehyd erhält man Formaldehydverbindungen.

Kl. 12i. Nr. 304130 vom 7/2. 1917. [4/3. 1918].

Jacob Lütjens und **Wilhelm Ludewig**, Hannover, *Bleikammeraufhängung*, dadurch gekennzeichnet, daß an den Konstruktionseisen des Gebäudes drehbare und in der Lotrechten verstellbare Träger angebracht sind, welche die Hänger für die Bleilaschen der Kammerwände oder Decke oder diese Bleilaschen selbst tragen.

Kl. 12k. Nr. 302583 vom 29/10. 1916. [14/3. 1918].

(Die Priorität der norwegischen Anmeldung vom 29/11. 1915 ist beansprucht.)

Victor Thrane, Kristiania, Norwegen, *Vorrichtung zur Herstellung von Stickstoffverbindungen aus Metallcarbiden und Stickstoff.* An derjenigen Stelle der Vorrichtung, an der die in Gefäßen oder auf Unterlagen ruhende Reaktionsmasse die Umsetzungstemp. annimmt, ist eine schräge Ebene angeordnet, auf die die Gefäße oder Unterlagen mit der Reaktionsmasse gebracht werden können, damit sie durch ihr Eigengewicht schnell in einen kühleren Teil der Vorrichtung geführt werden.

Kl. 12i. Nr. 304600 vom 15/10. 1915. [14/3. 1918].

von Essen & Lindenbaum, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Denaturierung*

von Steinsalz, gekennzeichnet durch die Verwendung von *Bauxiterde* oder Bauxitrückständen.

Kl. 12m. Nr. 299072 vom 8/6. 1915. [23/2. 1918].

Albert Prager, Leipzig, *Verfahren zur Vorbereitung von, insbesondere ungarischen, Bauxiten, Kaolinen und anderen tonerdehaltigen Mineralien, welche sich nach dem Bayerschen Verfahren schwer aufschließen lassen.* Diese Bauxite, Kaoline o. dgl. werden durch vorheriges Glühen und unmittelbares Abschrecken in Natron-Kalklauge in höhere Hydrate des Eisens und Aluminiums übergeführt und hierdurch zum schnelleren und vollständigeren Aufschließen geeignet gemacht. Hierbei wurde beobachtet, daß auch der der Natronlauge zugesetzte Kalk, wenn er im äquivalenten Verhältnis zur Kieselsäure sich befindet, die Hydratbildung der vorhandenen Oxyde des Eisens und Aluminiums befördert.

Kl. 12r. Nr. 304459 vom 4/4. 1915. [15/3. 1918].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Teer aus Generatorgasen, wie beispielsweise Braunkohlengeneratorgasen, in zwei für die Entwässerung besonders geeigneten Anteilen*, darin bestehend, daß man das h. Generatorgas einen durch Waschung wirkenden Entteerer passieren läßt und darauf der Behandlung im Einspritzventilator unterwirft. Man kann die Unterschiede der spezifischen Gewichte der gewonnenen Teeranteile in der Weise erhöhen, daß man entweder die einzelnen Schichten dieser Teere auf verschiedenartige Tempp. erhitzt, oder daß man die Teere evakuiert.

Kl. 16. Nr. 304184 vom 6/10. 1916. [23/2. 1918].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung dauernd streufähig bleibender Düngemittel.* Der aus Kalkstickstoff durch Umwandlung des Cyanamids mittels Katalysatoren dargestellte *Harnstoff* enthält in ungereinigtem Zustand immer geringe Mengen von Ammoniumsalzen, die wegen der Hygroskopizität der Harnstoff-Ammoniumdoppelsalze die Streufähigkeit des Prod. beeinträchtigen. Dieser Übelstand kann dadurch beseitigt werden, daß man den Harnstoff mit gepulvertem Calciumcarbonat mischt. Zweckmäßig kann man hierzu die getrockneten Filterrückstände verwenden, die man bei der Darst. der Cyanamidlsg. durch Absättigen des in W. angerührten Kalkstickstoffs mit Kohlensäure erhält.

Kl. 17r. Nr. 304078 vom 15/8. 1915. [22/2. 1918].

Walther Billig, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Erhöhung der Kühlwirkung von Kühlwasser in Oberflächenkühlvorrichtungen.* Vor den Kühlvorrichtungen werden dem Kühlwasser die darin enthaltenen Gase entzogen. Hierdurch wird das Auftreten von Gasblasen, die die Wirksamkeit der Kühlflächen verringern, vermieden.

Kl. 18b. Nr. 304126 vom 18/10. 1912. [22/2. 1918].

Clemens Pasel, Essen, Ruhr, *Herstellung von Gegenständen (Schußwaffenläufen, Turbinenschaufeln usw.), die hohe Widerstandskraft gegen Korrosion erfordern, nebst thermischem Behandlungsverfahren.* Es werden Stahllegierungen verwendet, die 6 bis 25% Chrom, 20—½% Nickel und bis zu 1% Kohlenstoff enthalten.

Kl. 18b. Nr. 304159 vom 21/12. 1912. [23/2. 1918].

Clemens Pasel, Essen, Ruhr, *Herstellung von Gegenständen, die hohe Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff durch Säuren und hohe Festigkeit erfordern (Gefäße, Rohre, Maschinenteile usw.), nebst thermischem Behandlungsverfahren.* Es wird eine Stahllegierung mit 15—40% Chrom, 20—4% Nickel und bis 1% Kohlenstoff

verwendet. Zwecks Erzielung einer guten mechanischen Bearbeitbarkeit werden die Legierungen einer Erhitzung auf 1100—1200° mit nachfolgender (rascher oder langsamer) Abkühlung unterworfen.

Kl. 22h. Nr. 302742 vom 7/4. 1916. [22/12. 1917].

Stefan Langguth, Dortmund, *Schellackersatz*, bestehend aus rohem oder gereinigtem *Naphtholharz*.

Kl. 23e. Nr. 304093 vom 24/5. 1916. [22/2. 1918].

Carl G. Schwalbe, Eberswalde, *Verfahren zum Füllen von Seifen* mit Pflanzenstoffen, wie Holz, Stroh oder dergl., in Schleimform, dadurch gekennzeichnet, daß Holz, Pflanzenstengel jeder Art, Müllereiabfälle (Spelzen, Kleie), Prodd. u. Abfälle der Pflanzenfasern verarbeitenden Industrien (Werg, Sägespäne, Altpapier, Holzzellstoff) nach einer Behandlung mit S., sauren Salzen oder S. abspaltenden Salzen in Ggw. von W. durch mechanische Bearbeitung zur Quellung und Schleimbildung gebracht werden, worauf der so entstehende Brei dem Seifengut zugesetzt wird.

Kl. 26a. Nr. 299546 vom 24/12. 1915. [7/3. 1918].

Albert Birkholz, Zürich, Schweiz, *Verfahren und Ofen zur Erzeugung von Leuchtgas in stehenden Retorten oder Kammern* mit ununterbrochener Vergasung. Behufs Erzielung einer lebhaft fortschreitenden Vordest. und einer darauffolgenden schwächeren Nachdest. wird zuerst der obere Teil der Retorte von unten nach oben und daran anschließend der untere Teil von oben nach unten beheizt.

Kl. 30h. Nr. 304574 vom 12/1. 1917. [9/3. 1918].

Johann A. Wülfing, Chemische Fabrik, Berlin, *Verfahren zur Herstellung haltbarer, leicht zerfallender Tabletten aus acetylsalicylsaurem Lithium*, dadurch gekennzeichnet, daß man das *acetylsalicylsaure Lithium* mit Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumbicarbonat, gemischt tablettiert.

Kl. 30i. Nr. 304127 vom 20/2. 1914. [23/2. 1918].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Nitroverbindungen der Phenole enthaltende, nicht explosive Desinfektions- und Konservierungsmittel in trockener oder leicht eintrocknender teigiger Form.* Die stark explosiven Eigenschaften der Nitroverbb., im besonderen der Dinitro- u. Polynitroverbb. der Phenole, z. B. Dinitrokresolkalium, lassen sich dadurch wesentlich herabsetzen, daß man sie mit den Alkalisalzen der nach den Patentschriften 163446 u. 171379 (C. 1905. II. 1207 u. 1906. II. 574) hergestellten Erzeugnisse aus Holzteeren innig vermischt. Diese Erzeugnisse werden erhalten, wenn man die Holzteere unter Erwärmen auf etwa 120—150° so lange mit Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft behandelt, bis das Zurückbleibende sich in verd. Alkalilsgg. auflöst. Die neuen Mittel sollen hauptsächlich für die Zwecke der Pilz- u. Insektenvertilgung, sowie für die der Konservierung und Desinfektion dienen.

Kl. 30i. Nr. 304187 vom 17/9. 1915. [12/3. 1918].

Charles Christiansen, Gelsenkirchen, *Verfahren und Vorrichtung zur Absorption von Kohlensäure aus Luft mittels einer Batterie von Regeneratoren.* Um die Ingebrauchnahme eines Teils der Regeneratoren der Batterie zu gestatten, ohne daß die sichere Ablesung der jeweils durchströmenden Luftmengen beeinträchtigt wird, werden statt eines oder mehrerer Regeneratoren der Batterie Einsatzstücke mit etwa gleicher Luftdurchlässigkeit, wie sie die Regeneratoren selbst besitzen, eingespannt.

Kl. 31c. Nr. 304405 vom 14/3. 1916. [27/2. 1918].

Heinrich Hanemann, Charlottenburg, u. **Wilhelm Stockmeyer**, Minden i. W., *Verfahren zum Herstellen von Gegenständen aus Blei-Natriumlegierungen*, denen auch kleine Mengen Zinn, Cadmium oder Kupfer zugesetzt sein können. Die Gußstücke werden zur Erzielung der nötigen Zähigkeit schnell abgekühlt, bevor ihre Temp. unter 100° gesunken ist.

Kl. 39b. Nr. 304096 vom 3/12. 1916. [19/2. 1918].

Carl Jung-Reinhart, Aggsbach-Markt, Nied.-Österr., *Verfahren zur Herstellung eines Lederersatzes*, dadurch gekennzeichnet, daß mit geschwefelten Ölen getränktes Fasermaterial mit Caseinalkali, Schwefel, Schellack und Balata auf Misch- u. Walzapparaten zu einer homogenen M. vermengt u. hierauf in Plattenform gewalzt wird.

Kl. 45i. Nr. 304506 vom 27/2. 1917. [9/3. 1918].

Erwin Naefe, Berlin-Britz, *Verfahren zum Schützen von Wollstoffen gegen Mottenfraß*. Die Stoffe werden mit den l. Salzen der *Algensäure*, z. B. laminarsaurem Natrium, imprägniert u. dann in einem Bad von Antimonsalzen behandelt.

Kl. 48b. Nr. 302816 vom 23/6. 1916. [29/12. 1917].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf Metallen, insbesondere auf Eisen, Kupfer und Messing*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalle durch Tauch- Anreibe- oder Spritzprozesse oder in irgend einer anderen, dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßten Weise mit einer Lsg. von Wismutjodid oder -bromid in Jod-, bezw. Bromalkalien und SS. behandelt.

Kl. 53c. Nr. 304445 vom 11/4. 1915. [27/2. 1918].

(Die Priorität der schweizerischen Anmeldung vom 12/6. 1914 ist beansprucht.)

Blockmilch Patentverwertungs-Ges. m. b. H., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer haltbaren fetthaltigen Trockenmilch*. Es wird möglichst fettarmes, weitgehend entwässertes Magermilchpulver mit wasserfreiem Fett, insbesondere solchem Butterfett, und zwar am besten auf warmem Wege gemischt und das Gemisch in Formstücke übergeführt.

Kl. 55c. Nr. 302632 vom 5/12. 1916. [11/12. 1917].

Georg Muth, München, *Verfahren zur Herstellung von Emulgierungen für die Papierleimung*. Es werden Steinkohlenteerharze, wie *Cumaron-* und *Indenharze* mit anderen Teerprodd., wie Braunkohlenteeren und dergl., insbesondere mit Holzteerprodd. unmittelbar oder in alkal. Lsg. emulgiert.

Kl. 55e. Nr. 303497 vom 13/6. 1917. [26/1. 1918].

Georg Lenohs, Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung geleimten Holzschliffs*. Es wird der gemahlene Stoff unmittelbar nach dem Mahlen und nach Verharzung oder Entfernung der flüchtigen Harzbestandteile durch Wärme, bezw. Dampf mit einer zur Lsg. des in ihm enthaltenen Harzes ausreichenden Menge alkal. Lauge und hierauf mit einer zur Fällung dieser Lsg. im Stoff genügenden Menge von Tonerdesalz versetzt.

Kl. 55e. Nr. 303498 vom 24/5. 1916. [26/1. 1918].

Carl G. Schwalbe, Eberswalde, *Verfahren zur Herstellung von dichten, festen Papieren*. Dem Papierbrei werden schleimige oder Schleim bildende Stoffe zuge-

setzt, die aus chemisch sauer vorbehandeltem Abfallstoff (Altpapier, Zellstoffabfall, Holzabfall) durch kurze Mahlung desselben in einem Holländer erhalten werden.

Kl. 55f. Nr. 302999 vom 12/6. 1917. [9/1. 1918].
(Zus.-Pat. zu Nr. 293775; C. 1916. II. 534.)

Carl G. Schwalbe, Eberswalde, *Verfahren zur Vernichtung von Wertpapieren.* Das Papier wird in einer Kohlensäureatmosphäre mit Chlorgas behandelt um es zerreiblich zu machen.

Kl. 57a. Nr. 303136 vom 25/5. 1916. [18/1. 1918].
(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 1/4. 1914 ist beansprucht.)

Paul Ritter von Schrott, Wien, *Verfahren zur Herstellung ätzfähiger Kopien unter Verwendung von Bromsilbergelatine*, bei dem die entwickelte und gegerbte Gelatineschicht auf den Metallgrund übertragen wird zwecks Herstellung der ätzfähigen Kopie durch Entw. in warmem Wasser nach Art eines Pigmentbildes. Die Gerbung der Schicht erfolgt erst nach der Entw. des photographischen Silberbildes durch ein geeignetes Gerbebad, wie eine Lsg. von Chromaten und Ferricyanverb. oder Chromaten mit Kupfersalzen.

Kl. 64c. Nr. 302882 vom 21/3. 1916. [8/1. 1918].

Ernst Wirts, Opladen, Rhld., *Verfahren und Einrichtung zum gleichzeitigen Ausnutzen von Gas als Druck- und Sättigungsmittel.* Der Überschuß des in einem Gefäß zum Sättigen der darin enthaltenen Fl. verwendeten Gases wird zum Empordrücken dieser Fl. an die Verbrauchsstelle u. außerdem nach Überleiten in andere Gefäße zum Empordrücken der Fl. aus diesen Gefäßen an die betreffenden Verbrauchsstellen benutzt.

Kl. 75a. Nr. 304410 vom 31/8. 1917. [27/2. 1918].
(Zus.-Pat. zu Nr. 277724; C. 1914. II. 903.)

Isidor Traube, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung marmor- oder porzellanähnlicher Gegenstände.* Die nach dem Hauptpat. hergestellten MM., die an den Berührungsstellen Ndd. bildende Stoffe enthalten, werden auf Glasflächen gegossen oder gestrichen.

Kl. 80b. Nr. 303115 vom 12/6. 1917. [14/1. 1918].
(Zus.-Pat. zu Nr. 298332; C. 1917. II. 360.)

Oscar Herzfeld, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Kunststeinmasse unter Benutzung von Fremdstoffen als Füllmittel und als Einlage zwecks Verwendung der Steine als Schiffsbaumaterial.* Die M. besteht aus Beton, besonders aus Zement oder einem anderen unter W. abbindenden hydraulischen Bindemittel, unter Hinzugabe von Bimskies, Traß und Bitumen, wobei als Füllmittel und als Einlage Jutefasern und Jutegewebe oder auch Espartofasern, Nesselfasern, Ramiefasern oder dergl. verwendet werden. Das Prod. besitzt große Elastizität, Druck- und Zugfestigkeit sowie Undurchlässigkeit.

Kl. 80b. Nr. 303490 vom 13/8. 1916. [25/1. 1918].

Gustav Pommerhanz, Pilsen, und Adolf Fischer, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines Abdeckungs- oder Verkleidungsmaterials.* Es wird auf die Außenfläche einer noch nicht abgebundenen Kunststeingrundmasse eine aus Glas, Glasfäden oder Glasstoff bestehende Schicht aufgetragen u. diese Glasschicht mit dem Grundkörper zu einem festen Gefüge verbunden.

Kl. 80b. Nr. 304080 vom 9/4. 1914. [19/2. 1918].

Fried. Krupp Akt.-Ges. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Verfahren zur Aufschließung alkalihaltiger Gesteine.* Es erfolgt beim Aufschließen alkalihaltiger Gesteine, die von Natur eisenoxydhaltig sind, der an sich bekannte Zusatz von Kalksalzen bestimmter Art neben kohlensaurem Kalk nur in der theoretisch zur Bindung des Alkalis erforderlichen Menge. Und zwar wird ein Teil dieses Kalkes ebenfalls als kohlensaurer Kalk oder als solche Kalkverb. zugesetzt, die beim Glühen Ätzkalk ergibt, während der andere Teil des erforderlichen Kalkzusatzes durch Erdalkalisalze anderer SS. als der Kohlensäure ersetzt wird. Auf diese Weise wird, weil der Eisenoxydgehalt das wirksame Agens bei der Zementherstellung aus diesen Gesteinen ist, nicht nur das Alkali gewonnen, sondern auch ein normengemäßer Portlandzement hergestellt, gegebenenfalls unter Zusatz notwendiger Korrekturmittel, z. B. von SiO_2. Bei eisenarmen Gesteinen wird der Eisenoxydgehalt so weit erhöht, daß der gesamte Eisenoxydgehalt etwa ein Viertel der Sesquioxyde beträgt.

Kl. 85c. Nr. 302938 vom 7/7. 1914. [11/1. 1918].

Carl Francke, Bremen, *Verfahren zum Vermischen im Faulraum befindlichen Schlammes mit wahlweise wechselnden Mengen Frischwassers aus dem Absitzbehälter von Wasserkläranlagen*, dadurch gekennzeichnet, daß man Frischwasser durch einen Flüssigkeitsüberdruck im Absitzraum stoßweise unmittelbar auf den Boden des Faulraumes führt.

Bibliographie.

Bang, J., Laerebok i Urinanalyse. Kjöbenhavn 1917. 8. 156 pg. mit 1 Tafel.

Brown, W. A., The Portland Cement Industry. Practical treatise on the building, equipping and economical running of a Portland Cement Plant. New York 1917. 8. with illustrations. cloth.

Dana, J. D., System of Mineralogy. 6. edition, by **E. S. Dana.** 3. appendix (completing the work to 1915), by W. E. Ford. New York 1915. roy. 8. XIV and 87 pg. with 18 figures. cloth.

System of Mineralogy. 6. edition with 1. and 2. appendix. 1892—1909. 1300 pg. with numerous fig. cloth.

Georgievics, G. v., Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinstfasern. (2 Tle.) Tl. II: Gespinstfasern, Wäscherei und Bleicherei, Färberei, Druckerei und Appretur. 3. Auflage, bearbeitet von **F. Erban.** Wien 1917. gr. 8. XIII und 504 SS. mit 50 Figuren. Mark 16.

Teil I (Lehrbuch der Farbenchemie). 4. Aufl., bearbeitet von E. Grandmougin. 1913. 583 SS. Mark 15.

Offermann, H., Das Nordwestdeutsche Erdölvorkommen. Chemisch-physikalisch-geologisch. Braunschweig 1917. gr. 8. IV u. 58 SS. Mark 4.

Ramsay, W., The Gases of the Atmosphere. History of their discovery. 4. edition. London 1915. 8. XIII and 306 pg. with plates and figures. cloth.

Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie. (2 Bände.) Bd. II. Quantitative Analyse. 7., vermehrte Auflage. Wien 1917. 8. IV u. 754 SS. mit 131 Figuren. Mark 16.

Band I (Qualitative Analyse). 8. Aufl. 1914. 537 SS. mit 3 farbigen Tafeln und 25 Figuren. Mark 10.

Schluß der Redaktion: den 18. März 1918.

Klasse:

Adolf Steiner von Eltenberg, Wien und Paul Hahn, Prag. 22/12. 1916.

55 f, 4. D. 33493. **Mellerte Papiergarne**, Verfahren zur Herstellung —. Bogumil Zarnowiecki und Conrad Daubinet, Frankfurt a. O. 2/6. 1917.

84 c, 2. M. 58836. **Betonpfahl**, Im Erdreich herzustellender —, bei dem die in dem Pfahlloch stehende, flüssige Betonsäule in das umschliessende Erdreich gepreßt wird. Wilhelm Michaelis. Charlottenburg. 30/11. 1915.

84 c, 2. M. 59943. **Betonpfähle**, Verfahren zur Füllung eines Vortreibrohres mit Beton bei Herstellung von — im Erdreich. Wilhelm Michaelis, Charlottenburg. 26/7. 1916.

25. Februar 1918.

5 c. 4. B. 83065. **Schachtauskleidung aus Eisenbeton**, Verfahren zum Herstellen einer — mit gitterartigen Eiseneinlagen und außerdem Blechmantel für Gefrierschächte. Wilhelm Breil, Essen-Ruhr. 29/12. 1916.

5 b, 10. M. 61641. **Kohle**, Verfahren und Vorrichtung zur Hereingewinnung von — mittels Druckwasser. Hermann Mack, Hamm i. Westf. 28/7. 1917.

12 a, 3. R. 89329. **Leidenfrostsche Erscheinung**, Einrichtung zur Verhinderung der schädlichen Folgen der —. Arnold Irinyi, Altrahlstedt b. Hamburg. 27/11. 1913.

12 d, 16. F. 41816. **Filtertrommel** für Flüssigkeiten mit kolloidalen Niederschlägen. Carl Heinrich Fischer, Charlottenburg 10/4. 1917.

12 m, 8. W. 49176. **Säureteer**, Verfahren zur Nutzbarmachung des bei der Reinigung von Mineralölen mit Schwefelsäure abfallenden —. Dr.-Ing. Albert Wolff, Hamburg. 10/4. 1917.

12 p, 15. L. 41313. **Die Blutgerinnung bewirkende und hemmende Stoffe**, Verfahren zur Gewinnung und Trennung der —. Luitpold-Werk, Chemisch-pharmazeutische Fabrik, München. 13/7. 1916.

30 g, 6. A. 29764. **Keimfreie Flüssigkeiten**, Behälter zur Aufbewahrung —. Aktiengesellschaft für pharmazeutische Bedarfsartikel vorm. Georg Wenderoth, Cassel. 4/10. 1917.

42 l, 10. E. 22528. **Prüfen von Eiern**, Verfahren und Vorrichtung zum — durch Einführen in einen mit Salzlösung gefüllten Behälter. 13/8. 1917.

53 d, 4. S. 46541. **Kaffee-Ersatzmittel**, Verfahren zur Herstellung eines — aus Körnerfrüchten; Zus. z. Pat. 297474. Max Simon jr., Chemische Fabrik, Hamburg. 14/4. 1917.

55 b, 3. A. 27098. **Sulfit-Celluloseablaugen**, Verfahren zur Reinigung von — durch Behandlung mit Feuergasen. Heinrich Achenbach, Nußdorf bei Ueberlingen am Bodensee. 16/6. 1915.

28. Februar 1918.

5 b, 12. Sch. 51965. **Gewinnungsverfahren in Bergwerken**. Johann Wennemar Scherrer, Heerlen (Holland). 26/9. 1917.

18 b, 21. A. 28117. **Eisenpulver**, Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus reinem — oder aus Pulver reiner Eisenlegierungen. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 23/5. 1916.

22 f, 7. N. 16715. **Weiße Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung —. Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Kristiania. 2/3. 1917.

22 h, 1. B. 83096. **Schellack und Leim**, Ersatzmittel für —. Fa. C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh. 5/1. 1917.

22 h, 4. C. 22833. **Nitrocellulose**, Verfahren zur Herstellung von Lösungen bzw. Lacken aus —, celluloidartigen Massen und Harzen; Zus. z. Anm. C. 23460. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin NW. 7. 23/1. 13.

28 a, 3. R. 42891. **Gerben**, Verfahren zum —. Dr. Otto Röhm, Darmstadt. 15/2. 1916.

28 a, 8. W. 44522. **Ersatz für Leder**, Verfahren zur Herstellung eines —. Engelhard Wagner, Berlin. 26/2. 1914.

40 c, 16. B. 84064. **Zinkdämpfe**, Verfahren zur Kondensierung von — bei der elektrothermischen Gewinnung von Zink. Edward Salomon Berglund, Trollhättan, Schweden. 25/6. 1917.

Klasse:

76 b, 6. F. 41551. **Schmelzmittel für Spinnzwecke**. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15/1. 1917.

80 a, 57. H. 71269. **Steinoberflächencharakter**, Verfahren zur Herstellung von — auf Verblendsteinen und dergl. Johanna Margarete Hermann geb. Wucherer u. Jakob Adolf Hermann, Offenbach a. M. 14/11. 1916.

4. März 1918.

12 d, 1. B. 83854. **Entwässerung**, Einrichtung für die — mittels Elektroosmose. Bergmann-Elektrizitäts-Werke, Akt.-Ges. Berlin. 15/5. 1917.

12 i. 32. C. 27030. **Graphit**, Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von — im elektrischen Ofen. Fa. C. Conradty, Nürnberg. 1/11. 1917.

15 i, 2. L. 45847. **Galvanos**, Herstellung von —. Langbein-Pfanhauser-Werke Akt.-Ges., Leipzig-S. 19/11. 1917.

24 e, 3. B. 80683. **Steinkohlen**, Verfahren zur Regelung der Vergasung von —, Braunkohlen, Torf u. dergl. für den Betrieb elektrischer Kraftwerke. Bergmann-Elektrizitäts-Werke, A.-G., Berlin. 2/12. 1915.

28 a, 10. H. 71260. **Lackleder**, Verfahren zum Trocknen von — unter Anwendung ultravioletter Strahlen. Fa. Cornelius Heyl, Worms. 14/11. 1916.

80 b, 7. H. 69109. **Gesinterte Gegenstände**, Verfahren zur Herstellung von — aus keramischen Gießmassen. Dr. Hermann Harkort, Velten i. M. 18/10. 1915.

80 b, 8. B. 83158. **Carborundum**, Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus —. George Adam Balz, Rahway, V. St. A. 17/11. 1917.

7. März 1918.

4 f, 1. B. 85193. **Glühkörper**, Verfahren zur Herstellung von — aus Papierstoff. Julius Braun, Lüttringhausen, Rhld. 12/12. 1917.

6 f, 5. R. 44463. **Einführen von Gas**, Vorrichtung zum — oder mit Gas imprägnierten Flüssigkeiten in Transport- oder Lagergefäße. Carl Roß, Flensburg. 26/4. 1917.

12 a, 3. F. 42330. **Kochen und Destillieren**, Verfahren beim —. Hermann Frischer, Cöln a. Rh. 21/9. 1917.

12 i, 3. B. 82106. **Speisesalz**, Verfahren, um — sowie Zucker trocken und glattfließend zu erhalten. Karl Böhm, Rheinzabern, Pfalz. 26/7. 1916.

12 o, 2. L. 42392. **Methylchlorid**, Verfahren zur Darstellung von —. Burrit S. Lacy, Perth Amboy, Middlesex, New Jersey, 3/7. 1914.

23 a, 4. D. 32957. **Gebrauchte Öle**, Verfahren zum Reinigen von —. Patentierte Ölreinigungs-Fabrik Akt-Ges., Budapest. 10/10. 1916.

38 h, 2. M. 57320. **Holzkonservierungsmittel**, Verfahren zur Herstellung eines —. Dr. Friedrich Moll, Berlin-Südende. 23/11. 1914.

39 a, 14. M. 61878. **Celluloid**, Verfahren zur Herstellung von Messerschalen aus —. Ernst Mandewirth, Solingen. 25/9. 1917.

42 c, 25. C. 26740. **Strömende Gase**, Registriervorrichtung an Meßapparaten für —; Zus. z. Pat. 304890. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 24/5. 1917.

59 a, 11. L. 45617. **Schwimmerventil** für Flüssigkeitsbehälter. Marta Lapp, geb. Gardischke, Bad Tölz. 10/9. 1917.

75 c, 5. M. 61631. **Metallüberzüge**, Vorrichtung zur Herstellung von — nach dem Spritzverfahren innerhalb eines die in Bewegung versetzten Werkstücke enthaltenden Behälters. „Metallatom" G. m. b. H., Berlin-Tempelhof. 26/7. 1917.

75 c, 5. M. 62264. **Metallüberzüge**, Verfahren zur Herstellung von — durch Aufschleudern fein zerteilten flüssigen Metalles auf das in einem Behälter befindliche Werkstück. „Metallatom" G. m. b. H., Berlin-Tempelhof. 13/12. 1917.

85 b, 1. R. 43801. **Erhöhung der Basenaustauschfähigkeit**, Verfahren zur — des Niederschlages, den Wasserglas mit in Lösung befindlichen Eisensalzen erzeugt. Hans Reisert G. m. b. H., Cöln-Braunsfeld. 11/10. 1916.

Eichenrindenpulver (828)

in größeren Posten laufend abzugeben.

Karl Thain, Hofheim, Ufr.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnis der Ptomaine und verwandter Körper.

R. Friedländer & Sohn in Berlin. NW. 6, Karlstr.

Es erschien:

Le Collage et la Nature du Papie

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. in gr. 8. — Prix 2 Mark.

---

(824)

In 4 Jahrzehnten

ist Deutschlands

Roheisenerzeugung — um das 4fache,

Stahlerzeugung — um das 30fache,

Steinkohlenförderung — um das 6fache,

Bevölkerungszahl — um über 25 Millionen

gestiegen

Ein Volk, das solchen Aufschwung genommen, das über solche Wirtschaftskräfte verfügt, das eine solch arbeitsame Bevölkerung hat, ist der sicherste Schuldner. – Wer Kriegsanleihe zeichnet, zeichnet daher die sicherste Kapitalsanlage der Welt!

Kunstleder oder ähnl. Ersatzstoff

Verfahren, praktisch erprobt,

zu welchem Material heute noch hinreichend zu bekommen i

von einer bedeutenden Fabrik mit den nötigen Einrichtungen und gros

Kapitalkraft zu erwerben gesucht. Offerten erbeten unter S. W. 8397

Rudolf Mosse, Stuttgart.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien ferner:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besond

der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 2 Mark.

... in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Prof. Dr. Hesse, Berl