

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.

Stellvert. Bedakteur: 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 Leipzig. — 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 Adlershof b. Berlin. — Dr. M. KEMPE in Berlin-Wilmersdorf. — Reg.-Rat Dr. MAI in Berlin. — Prof. Dr. J. MEYER in Breslau. — 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. — Dr. P. RONA in Berlin. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Bentheim (Hanover). — 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.

88. Jahrgang (5. Folge. 21. Jahrgang) 1917. II.

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

Inhalt.

Apparate.

- Thoms (H.), Schüttelapp. und ihre Verwendbarkeit 517.
Borlinetto (O.), App. zur feinen Verteilung von Kalomel in Ampullen für hypoderm. Injektionen 517.
Moreau (E.), Colorimeter 517.
Fenby (A. V. C.), App. zur Reduktion der Gasvolumina auf Normaltemperatur und -druck 517.
Block (W.), Die Mohr-Westphalsche Wage zur Dichtebest. von Flüss. 517.
Thoms (H.), Vorrichtung zur Beschleunigung der Dialyse 518.
Gray (H. H.), App. zum Waschen von Gasen 518.
Balarew (D.), Thermoregulator für Spirituslampen 518.

Bottomley (F.), Geschmolzene Kieselsäure 518.

Allgemeine und physikalische Chemie.

- Stein (R.), Sprachlogik bei chemischen Namen 519.
Fraenkel (W.), Physikalische Chemie und Hüttenkunde 519.
Kunz-Krause (H.), Cumarine von Dr. H. Simonis etc. 519.
Wöhler (L.), Knallgasexplosion in der Stahlflasche 519.
Kubierschky, Explosionsgefahren v. Dampf-Luftgemischen 519.
Aurén (T. E.), Absorption der X-Strahlen 519.
Bräuer (P.), Thermochem. Messungen als Schülerübungen 520.

Anorganische Chemie.

- Angeli (A.), Analogien zwischen Deriv. des O und des N 520.
Kellner (G.), Die binären Systeme aus den Bromiden der Alkali- und Erdalkalimetalle 521.
Astruc (A.), Unters. der calcinierten Magnesia 522.
Smalley (O.), Wrkg. von Arsen in Messing 522.

Organische Chemie.

- Bakunin (M.), Kolloidale Lsgg. und organische Synthesen 523.
Schulz (Ferd.), Opt. Isomerie der Abietinsäuren 523.
Auwers (K. v.) u. Auffenberg (E.), Konstitution der Mono- und Diacylmalonsäureester und des Diacetylacetons 523.
Bergell (P.), Verbb. von Aminosäuren 526.
Wieland (H.) und Sorge (H.), Strukturelle Beziehungen zwischen Cholsäure und Desoxycholsäure 526.
Maggi (H.) und Woker (G.), Osazone aus Formaldehyd-Stärkegemischen 527.
Seyler (C. A.) und Lloyd (P. V.), Über die Carbonate. Hydrolyse des Natriumcarbonats und -dicarbonats und die Ionisationskonstanten der Kohlensäure 527.
Arndt (F.) und Rosenau (B.), Über cyclische Azoxyverbb. 527.
Fabinyi (R.) und Széki (T.), Einw. von Organo-magnesiumverbb. auf Aldehyd 530.
Lindenbaum (S.), Über β -methylierte Zimtsäuren 530.
Simonis (H.), Perjodide in der Cumarinreihe 531.
Thoms (H.) u. Runze (P.), Über Salze und Ester der d-Campfersäure 532.
Thoms (H.) und Zehrfeld (G. K. W.), Ermittlung von Spaltungen organisch-saurer Salze in wässrigen Lösungen mit Hilfe von Leitfähigkeitsbest. 532.
Thoms (H.) und Sabalitschka (T.), Spaltung saurer Salze in Neutralsalze und freie Säuren in wss. Lsgg. 533.
Windaus (A.) u. Bernthsen-Buchner (D.), Synthese des 4-Oxy-1-[β -amino-äthyl]-naphthalins 534.
Bourquelot (E.), Bridel (M.) u. Aubry (A.), Krystallisation und Eigenschaften eines früher durch biochemische Synthese erhaltenen Glycerin- β -monoglucosids 534.
Fischer (Emil) u. Bergmann (M.), Synthese des Mandelnitrilglucosids, Sambunigrins und ähnlicher Stoffe 534.
Cusmano (G.), Das Chlorophyll 539.
Fischer (Hans), Konstitution des Kotporphyrins 539. — Konstitution des Urinoporphyrins. Gewinnung einer carboxyliert. Hämatsäure aus Urinoporphyrin 539.
Schumm (O.), Urinoporphyrin u. a. 540.
Sonn (A.), Über Oxy-cumarone 540. — Über β -Oxy-cumarine 541.

- Reich (S.) und Turkus (B.), Ringschlüsse unter Abspaltung einer Nitrogruppe 545.
Reich (S.), Ringschluß unter Abspaltung einer Nitrogruppe 545.
Reich (S.), Gaigallian (G.) und Chaskelis (P.), Über das 2,6-Dinitrobenzylphenylhydrazin 546.
Reich (S.) u. Oganessian (A.), Über einige 2,6-Dinitrobenzyllderivate 546.
Oesterle (O. A.) u. Kueny (R.), Zur Kenntnis des Homoeriodictyols 546.
Simonis (H.) und Schuhmann (H.), Über den Aufbau halogener Chromone 547.
Ley (H.), Ficken (K.) u. Hegge, Isomerie u. Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen 549.
Wischo (F.), Über die Veränderlichkeit der Lsgg. von Morphinhydrochlorid durch die Sterilisation in Ampullen 551.

Physiologische Chemie.

- Woker (G.) u. Maggi (H.), Formaldehyd als Hydrogenasemodell u. einige Bemerkungen zur Formaldehydkondensation 551. — Zur Theorie des Schardingerschen Enzyms und über wechselseitige Beeinflussung von Reduktoren bei einigen lichtchemischen Versuchen 551. — Formaldehyd als negativer Katalysator von Zuckerreaktionen 553.
Madelung (W.), Theorie d. Benzidinoxidation in ihrer Bedeutung für Peroxydaseuntersuchungen 553.
Hempel (J.), Puffervorgänge im Stoffwechselfähiger Pflanzen 554.
Lusk (G.), Nährwerte 555.
Schrumpf, Über Nährhefe 555.
Modrakowski (G.) und Orator (V.), Über positive und negative Fibrinogenschwankungen im Blute, abhängig von Erst- und Wiederinjektion von Pepton und Eiweißsubstanzen 555.
Blumenthal (F.), Wrkg. von Röntgenstrahlen auf Trypanosoma Brucei 556.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

- Frickhinger (H. W.), Blausäureräucherung im Kampf gegen die Mehlschädlinge 556.
Braun (H.) und Schaeffer (H.), Desinfektionswirkung der Chininderivate gegenüber Diphtheriebacillen 556.
Ickert (F.), Ersatzverfahren für die Formalin-Raumdesinfektion 557.
Stalbohm (W.), Schalen und Kerne der Apfelsine 557.
Berg (R.), Schalen und Kerne der Apfelsine 557.
Sérger (H.), Schalen und Kerne der Apfelsine 557.
Berg (R.), Einfluß des Zuckers beim Einkochen von Früchten 557.
Thoms (H.), Herst. haltbarer Fruchtextrakte, welche die Aromastoffe und Fermente von Fruchtsäften in unzersetzter Form enthalten 558.

Medizinische Chemie.

- Müller (Wilhelm) u. Mol (C.), Erzeugung experimenteller Sklerose mit den Albuminen des Tuberkelbacillus 558.
Bruck (C.), Weitere serochem. Unterss. bei Syphilis 558.
Habermann (R.), Krätzebehandlung mit Bemerkungen über Glycerinersatz 559.
Mühlens (P.), Arsalytbehandlung, besonders bei Rückfallfieber 559.
Kostoff (K. H.), Arsalytbehandlung beim Rückfallfieber 559.
Hofmann (W.), Anwendung des Eucupus in der urologischen Therapie 559.

Agrikulturchemie.

- Filaudeau (G.), Hautnudeln 559.
Blanck (E.), Umwandlung der Milcheiweißstoffe im Boden und ihre Wirkung als Stickstoffdünger 559.
Lathrop (E. C.), Organ. Stickstoffverb. in Böden und Düngemitteln 560.
Gerlach (M.) u. Gropp (G.), Bewässerungsverss. auf leichtem und besserem Boden 561.

Mineralogische und geologische Chemie.

- Niggl (P.), Krystalsymmetrielehre des Diskontinuums 561.
Leitmeier (H.), Pisanit vom Lading in Kärnten 561.
Lacroix (A.), Körnige Gesteine eines leucitischen Magmas, untersucht an holokrySTALLINEN Blöcken der Somma 561.
Gonsalves (M.), Der Simplontunnel. Eine petrographische Studie 562.
Frauenfelder (H.), Bayrischer Graphit 562.
Ponte (G.), Fumarole mit Tenorit u. Alkalichlorüren in der Lava des Stromboli 562.
Brun (A.), Zur Kenntnis der vulkanischen Auswürfe 562.

Analytische Chemie.

- Respondek (G.), Durchstrahlung von Metallen mittels Röntgenstrahlen 563.
Clarens (J.), Titration von Gemischen von Bicarbonat und Carbonat ohne Wägung und ohne titrierte Lösungen 563.
Smith (J. H.), Best. von Phosphorsäure und Phosphaten durch alkalimetrische Verf. 564. — Saures Natriumphosphat und seine Einw. auf Gefäße aus Glas etc. 564. — Zus. der Alkaliphosphate und einiger neuen Doppelphosphate 564.
Hollins (C.), Verwendung der Gutzeitischen Probe zur Best. von Arsen in der Fabrik 564.
Lehmann (F.), Zur quantitativen Ausmittlung des Arsens. In Anwendung auf Eisenarsenpillen 565.
Vermeidung von Fehlerquellen bei der volumet. Kohlenstoffbest. in Eisen und Stahl und deren Legierung 566.
Döring (T.), Metallanalyse 566.
Auwers (K. v.), Darst. des α -Benzildioxims 566.

- Hahn (F. L.), Best. des Kupfers als Sulfür und durch Elektrolyse 566.
Heise (G. W.) u. Clemente (A.), Entzinnen und Analyse verzinnter Gegenstände 566.
Löffl (K.), Best. von Glycerin, Rohglycerin und Glycerinunterlaugen im wissenschaftlichen Laboratorium und in der Technik 567.
Besson (A. A.), Nachw. geringer Mengen von Oxalsäure im Wein 567.
Czajkowski (v.), Extraktbest. in den Trebern 567.
Waele (A. de) und Smith (F.) Best. der flüchtigen Bestandteile von Ölfirnissen 567.
Gregor (G.), Prüfung der officinellen Narkosemittel 567.
Spielmann (P. E.) u. Jones (F. B.), Best. von Xylol in Solventnaphtha 567.
Hamburger (R.) u. Bauch (R.), Über die Weyl-Felixsche Rk. 568.
Kuhn (P.), Verwendung der Tierkohle zum Nachw. von Typhusbacillen 568.
Jennicke (E.), Absinken der Typhus-, Paratyphus- und Colibacillen und Kuhnsches Verf. des Typhusnachw. im Stuhl 568.
Freiberger (M.), Best. des Holzgummis in unvollständig gereinigter Baumwolle 568.
Kinberg (W.), Prüfungsmethode für Holzkonservierungsmittel 569.

Technische Chemie.

- Brieger (W.), Das Laboratorium Glauberianum 569.
Holgen (H. J.), Über das Zeitalter der beiden Alchemisten J. I. und Isaak Hollandus 569.
Goldberg (A.) u. Barth (A.), Zur Kenntnis der verschiedenen festen Abscheidungsprodd. aus einem Dampfessel 569.
Flack (E. V.), Umstände, die die Löslichkeit der Phosphorsäure in gemischten, Superphosphat enthaltenden Düngemitteln beeinflussen 569.
Podszus (E.) und Masing (G.), Herst. von keram. Körpern aus Borstickstoff 569.
Leuenberger (E.), Einfluß des Si und der Glühdauer auf die mechan.-physikal. Eigenschaften des schmiedbaren Gusses 569.
Chevenard (P.), Registrierendes Differentialdilatometer 570. — Anomalie des Zemeutits in mit Kohle erhitzten, gehärteten u. halbgehärteten Stählen 571.
Brownson (H. W.), Verwendung von techn. saurem Natriumsulfat (nitre cake) zur Behandlung angelassenen Messings als Ersatz für Schwefelsäure 571.
Ellrodt (G.), Alkoholausbeute aus Melasse 571.
Herst. u. Verwendung von Zellon 572.
Will (H.), Einfluß von Schüttelbewegung auf die Haltbarkeit des Bieres in biolog. Hinsicht 572.
Chapman (A. C.), Natürliches Vork. großer Mengen von KW-Stoffen in gewissen Fischleberölen 572.
Stadtlin (W.), Eigentümlicher Fall des Über-

ganges eines Ölfarbenanstriches in I. Form bei einem Bahnhofneubau 572.

Moeller (W.), Chem. und kolloidehem. Umwandlungen in Celluloseextrakten 572.

Coste (J. H.), Entzündbarkeit von Petroleumspiritus bei niedrigen Temp. 573.

Haack (E.), Verfeuern von Koks im Dampfkessel 573.

Markgraf (H.), Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen 573.

K., Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen 573.

Höfinghoff (W.), Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen 573.

Hoffmann (F.), Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen 573.

Bernhardt (F.), Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen 574.

Simmersbach (O.), Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen 574.

K., Wärmetechn. Bedeutung der Gewinnung der Nebenerzeugnisse aus Generatorgas 574.

Simmersbach (O.), Koksverbrauch im Hochofen 574.

Espenhahn (E. V.), Ammoniumsulfat-Polythionatlösungen. Reinigung von Kohlen gas auf flüssigem Wege 575.

Foxwell (G. E.), Entwicklung der Koks bereitung 575.

Trenkler (H. R.), Heizungs- und Stickstoffproblem nach dem Kriege 575.

Moeller (W.), Theorie über die Ursachen der Salzflecken 575.

Patente.

Schwarz (L.) & Co., Überzüge im Innern von metallenen Transportgefäßen 576*.

Reich (O.), Wiedergewinnung der in nicht mehr verwendungsfähigen Bleichbädern etc. enthaltenen Oxalate 576*.

Möhring (E.), Seifenersatz 576*.

Brauns (W.), Waschen tierischer Gewebe 576*.

Thieme (C.), Waschverfahren 576*. 577*.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Erzeugung wasch- und lichtechter, blauer und blaugrüner Drucke und Färbungen 577*.

Koch (C. F. R. v.), Ausscheidung v. Schwebekörpern aus Gasen 577*.

Aktiebolaget Kväveindustri, Ammoniak 577*.

Kottmann (K.), Schwermetallverb. von Eiveißenstoffen etc. 577*.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Kondensationsprodd. aus aromat. Oxysulfosäuren 578*.

Claessen (C.), Verwertung von Abfällen der Fabrikation von rauchschwachem Pulver als Düngemittel 578*. — Reinigung des bei der Herst. von Kunstseide, Nitrocellulosepulvern etc. erhaltenen Abfallsprits 581*.

Mewes (R.), Verflüssigung und Trennung schwer kondensierbarer Gasgemische 578*.

Mathesius (W.), Brikettieren von Eisenerzen, Gichtstaub u. dgl. 575*.

Bell Telephone Manufacturing Company, Elektronea aussendend. Glühkathoden 578*.

Allgem. Deutsche Aluminium-Kochgeschirr-Fabrik Guido Gnüchtel, Elektrisches Widerstandsschweißen 579*.

Saccharinfabrik Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., Azoderivv. der Quecksilbersäure 579*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Violette Säurefarbstoffe der Triarylmethanreihe 579*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Basische Farbstoffe der Oxazingruppe 579*.

Genthiner Kartonpapierfabrik, Farb- oder Bronzefolien 579*.

Gesellschaft f. Lindes Eismaschinen Akt.-Ges., Aufspeicherung ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen 580*.

Aktien-Gesellschaft der Chemischen Produktfabrik Pommerendorf u. Siegler (R.), Ammoniumsulfat u. Schwefel aus Kohlendestillations-, Generator- u. ähnlichen Gasen 580*.

Kautsch (A.), Gespinnstfaser aus Holz 580*.

Schmid (Gebrüder), Erzeugung von Schaumbädern zwecks Veredlung von Gespiestfasern und Textilwaren 580*.

Wagner (H.), Zwirn- u. spinnfähiger Faserstoff aus der Brennessel 580*.

Marcus (R.), Herst. entfärbiger u. dentifizierender Präparate 581*.

Kraft (E. O.), Kraft (E. K.), Kraft (H. G.) u. Kraft (M. C.), Gewinnung eines neuen therapeut. wirksamen Präparats aus Digitalisblättern 581*.

Flemming (P.) u. Schülke & Mayr A.-G., Desinfektionsmittel 581*.

Erichsen (A. M.), Gießen von Eisen 582*.

Radium- & Strombolitwerke Dr. Bantlin & Schmidt, Zur Verarbeitung auf Furniere, Schulwandtafeln, Cameras u. dgl. brauchbare Masse 582*.

Biltz (K.), Kautschukähnliche Masse 582*.

„Kohle und Erz“ G. m. b. H., Vorbereitung des Reduktionsgemisches für die Zinkreduktion 582*.

Hassler (C.), Antimonfreie Lagerweißmetalle 582*.

Hybinette (N. V.), Trennung des Kupfers von Nickel in Stein 582*.

Falk (R.), Bereitung eines keimfreien Zwischenstrats für die Kultur eßbarer Pilze aus Stroh 582*.

Paetow (C.) u. Lippmann (H.), Einseitiges Verzinnen von Blechen 582*.

Le Claire (J.), Margarine 583*.

Napp (G.), Leimen von Papier u. Pappe 583*.

Roth (P. M. R.), Entölen von Filmen 583*.
 Lampe (A.), Glasierte Betonkörper 583*.
 Hambloch (A.) und Mordziol (C.), Entkeimung von Trinkwasser mittels Filtrierung 583*.
 Radermacher (W.), Erzielung einer einheitlichen Schlammfäulung in Schlammfäulräumen 583*.

Geue (W.), Entfernen und Förderung von in Gebrauchs- oder Abwässern enthaltenem Schmutz 584*.
 Imhoff (K.) u. Blunk (H.), Trocknung von Abwässerschlamm 584*.

Bibliographie 584.

Namenregister.

- Aktiebolaget Kväve-industri 577.
 Aktien-Gesellschaft d. Chem. Produkt-fabrik Pommerensdorf 580.
 Allg. Deutsche Aluminium-Kochgeschirrfabrik G. Gnüchtel 579.
 Angeli, A. 520.
 Arndt, F. 527.
 Astruc, A. 522.
 Aubry, A. 534.
 Außenberg, E. 523.
 Aurén, T. E. 519.
 Auwers, K. v. 523. 566.
 Badische Anilin- & Soda-Fabrik 511. 578.
 Bakunin, M. 523.
 Balarew, D. 518.
 Barth, A. 569.
 Bauch, R. 568.
 Bell Telephone Manufacturing Company 578.
 Berg, R. 557.
 Bergell, P. 526.
 Bergmann, M. 534.
 Bernhardt, F. 574
 Bernthsen-Büchner, D. 534.
 Besson, A. A. 567.
 Biltz, K. 582.
 Blanck, E. 559.
 Block, W. 517.
 Blumenthal, F. 556.
 Blunk, H. 584.
 Borlinetto, O. 517.
 Bottomley, F. 518.
 Bourquelot, E. 534.
 Bräuer, P. 520.
 Braun, H. 556.
 Brauns, W. G. m. b. H. 576.
 Bridel, M. 534.
 Brieger, W. 569.
 Brownsdon, H. W. 571
 Bruck, C. 558.
 Brun, A. 562.
 Chapman, A. C. 572.
 Chaskelis, P. 546.
 Chevenard, P. 570. 571..
 Claessen, C. 578. 581
 Clarens, J. 563.
 Clemente, A. 566.
 Coste, J. H. 573.
 Cusmano, G. 539.
 Czajkowski, v. 567.
 Döring, T. 566.
 Ellrodt, G. 571.
 Erichsen, A. M. 582.
 Espenhahn, E. V. 575.
 Fabinyi, R. 530.
 Falk, R. 582.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 579.
 Farb. vorm. Meister Lucius & Brüning 579.
 Fenby, A. V. C. 517.
 Fieken, K. 549.
 Filaudeau, G. 559.
 Fischer, E. 534.
 Fischer, H. 539.
 Flack, E. V. 569.
 Flemming, P. 581.
 Foxwell, G. E. 575.
 Fraenkel, W. 519.
 Frauenfelder, H. 562.
 Freiburger, M. 568.
 Frickhinger, H. W. 556.
 Gaigallian, G. 546.
 Genthin. Kartonpapier-fabrik G. m. b. H. 579.
 Gerlach, M. 561.
 Ges. f. chem. Industrie in Basel 577.
 Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. 580.
 Geue, W. 584.
 Goldberg, A. 569.
 Gonsalves, M. 562.
 Gray, H. H. 518.
 Gregor, G. 567.
 Gropp, G. 561.
 Haack, E. 573.
 Habermann, R. 559.
 Hahn, F. L. 566.
 Hambloch, A. 583.
 Hamburger, R. 568.
 Hassler, C. 582.
 Heise, G. W. 566.
 Hempel, J. 554.
 Höfninghoff, W. 573.
 Hoffmann, F. 573.
 Hofmann, W. 559.
 Holgen, H. J. 569.
 Hollins, C. 564.
 Hybinette, N. V. 582.
 Ickert, F. 557.
 Imhoff, K. 584.
 Jennicke, E. 568.
 Jones, F. B. 567.
 K. 573. 574.
 Kautsch, A. 580.
 Kellner, G. 521.
 Kinberg, W. 569.
 Koch, C. F. R. v. 577.
 Kohle u. Erz. G. m. b. H. 582.
 Kostoff, K. H. 559.
 Kottmann, K. 577.
 Kraft, E. K. 581.
 Kraft, E. O. 581.
 Kraft, H. G. 581.
 Kraft, M. C. 581.
 Kubierschky 519.
 Kueny, R. 546.
 Kuhn, P. 568.
 Kunz-Krause, H. 519.
 Lacroix, A. 561.
 Radermacher, W. 583.
 Lampe, A. 583.
 Lathrop, E. C. 560.
 Le Claire, J. 583.
 Lehmann, F. 565.
 Leitmeier, H. 561.
 Leuenberger, E. 569.
 Ley, H. 549.
 Lindenbaum, S. 530.
 Lippmann, H. 582.
 Lloyd, P. V. 527.
 Löffl, K. 567.
 Lusk, G. 555.
 Madelung, W. 553.
 Maggi, H. 527. 551. 553.
 Marcus, R. 581.
 Markgraf, H. 573.
 Masing, G. 569.
 Matheius, W. 578.
 Mordziol, C. 583.
 Mewes, R. 578.
 Modrakowski, G. 555.
 Möhring, E. 576.
 Moeller, W. 572. 575.
 Mol, C. 558.
 Moreau, E. 517.
 Mühlens, P. 559.
 Müller, Wilhelm 558.
 Napp, G. 583.
 Niggli, P. 561.
 Oesterle, O. A. 546.
 Oganesian, A. 546.
 Orator, V. 555.
 Paetow, C. 582.
 Podszus, E. 569.
 Ponte, G. 562.
 Radium- & Strombolitwerke Dr. Bantlin & Schmidt, Akt.-Ges. 582.
 Reich, S. 545. 546.
 Reich, O. 576.
 Respondek, G. 563.
 Rosenau, B. 527.
 Roth, P. M. R. 583.
 Runze, P. 532.
 Sabalitschka, T. 533.
 Saccharinfabrik Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co. 579.
 Schaeffer, H. 556.
 Schmid, Gebr. 580.
 Schrupf 555.
 Schülke & Mayr Akt.-Ges. 581.
 Schuhmann, H. 547.
 Schulz, F. 523.
 Schumm, O. 540.
 Schwarz (L.) & Co. 576.
 Serger, H. 557.
 Seyler, C. A. 527.
 Siegler, R. 580.
 Simmersbach, O. 574.
 Simonis, H. 531. 547.
 Smalley, O. 522.
 Smith, F. 567.
 Smith, J. H. 564.
 Sonn, A. 540. 541.
 Sorge, H. 526.
 Spielmann, P. E. 567.
 Städlin, W. 572.
 Stalbohm, W. 557.
 Stein, R. 519.

S—t. 572.	Trenkler, H. R.	Wieland, H. 526	Woker, G. 527. 551.
Széki, T. 530.	575.	Will, H. 572.	553.
Thieme, C. 576. 577.	Turkus, B. 545.	Windaus, A. 534.	Zehrfeld, G. K. W.
Thoms, H. 517. 518.	Waele, A. de 567.	Wischo, F. 551.	532.
532. 533. 558.	Wagner, H. 580.	Wöhler, L. 519.	

Patent-Anmeldungen.

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

Klasse:

17. September 1917.

- 81, 5. P. 35315. Seifenersatz; Zus. z. Anm. P. 34863. Dr. J. Perl & Co., G. m. b. H., Berlin-Tempelhof. 30/9. 1916.
- 10b, 3. R. 43141. Kohle, Briquetierverfahren für —, Futtermittel und dergleichen unter Verwendung Stärke und Öl enthaltender Abfallprodukte als Bindemittel. Rudolf Richter, Dresden. 20/4. 1916.
- 12c, 1. M. 61207. Auslaugungsverfahren. P. Meyer, Berlin. 19/4. 1917.
- 12f, 2. H. 68450. Verschlusskörper für mit verflüchtigtem Gas gefüllte Behälter. Hanseatische Apparatebau-Gesellschaft vorm. L. von Bremen & Co. m. b. H., Kiel. 15/5. 1915.
- 121, 3. J. 18006. Kochsatz, Verfahren um — und andere Gewürze oder Stoffe trocken oder streufähig zu machen resp. zu erhalten. Dr. Paul Immerwahr, Berlin. 31/11. 1916.
- 12u, 9. K. 62276. Zinnoxid, Verfahren zur Herstellung von — aus Stannatlauge. Georg A. Krause, München. 5/6. 1916.
- 12o, 11. R. 44174. Bromisovaleriansäureester des Bromäthylenhydrats, Verfahren zur Darstellung des —. Emil Rath, Frankfurt a. M. 7/9. 1916.
- 12o, 19. K. 63234. Butadiene, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Ludwig Klappert, Commern, Bez. Köln. 1/11. 1916.
- 12o, 23. B. 62747. Dialdehydsulfoxylsäuren, Verfahren zur Darstellung von —. Arthur Binz, Berlin. 2/11. 1916.
- 80, 23. S. 46642. Zement- bzw. Traß-, Mörtel- oder Betonflächen, Verfahren zur Dichtung, Härtung und Färbung von — vermittelt chemischer Umsetzung zwischen Metallen und Metallsalzlösungen oder nur den Metallsalzlösungen. Dr. Ludwig Adrian Sanders, Amsterdam und Arthur Julius Sanders, Sloten b. Amsterdam. 3/2. 1916.

20. September 1917.

- 18a, 2. D. 33635. Metallabfälle, Verfahren zur Nutzbarmachung von —; Zus. z. Anm. D. 52380. Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- u. Hütten-Akt.-Ges., Bochum. 27/6. 1917.
- 18a, 10. H. 71147. Ferrosilicium, Verfahren zur Erzeugung von —. Torsten Andreas Frithjofsson Holmgren, Stockholm, Jarl Ovar Aquist u. Dr. Gustaf Hellsing, Trollhättan, Schweden. 26/10. 1916.
- 18a, 10. W. 49213. Manganhaltige Eisenerze, Verfahren zur Verarbeitung —. Dr. Ing. Dr. Fritz What und Dr. Rudolf Ruer, Aachen. 23/4. 1917.
- 26a, 3. B. 78329. Methanherstellung; Zus. z. Pat. 292615. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/9. 1914.
- 80h, 2. S. 39411. Kampferemulsionen, Verfahren zur Herstellung von —. Saceharin-Fabrik, Akt.-Ges., vorm. Faulberg, List & Co., Magdeburg-Südost. 24/6. 1913.
- 30h, 6. F. 38289 u. F. 38967. Keimfreier Virus, Verfahren zur Gewinnung von — für Heilzwecke; Zus. z. Anm. F. 38289. 23/2. 1914 u. 3/6. 1914.
- 30h, 11. C. 25061. Freie Kohlensäure haltiges Wasser, Verfahren zur Herstellung —. Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg und Dr. Theophil Silbermann, Halle a. S. 17/6. 1914.
- 30h, 14. J. 17167. Sterile Nährböden, Verfahren

Klasse:

zur Herstellung — für bakteriologische Zwecke. Ungemach, A.-G., Els. Konserven-Fabrik und Import-Gesellschaft, Schillingheim i. Els. 2/1. 1915.

53c, 5. G. 44106. Wasserhaltige Nahrungsmittel, Verfahren zum Konservieren — wie Gemüse u. dgl. Gesellschaft für Volksnahrungsmittel, Berlin. 15/6. 1916.

24. September 1917.

- 12c, 4. A. 27862. Mischen, Verfahren zum — von Flüssigkeiten u. pulverförmigen Material. Aktien-Gesellschaft Slegener Dynamitfabrik, Förde. 10/3. 1916.
- 17e, 2. L. 44826. Kühlgefäß. Albert Langensiepen, Elberfeld. 13/12. 1916.
- 22e, 6. B. 63882. Farbstoff, Verfahren zur Darstellung eines ammoniak- und wasserlöslichen —. Oskar Bauer, Heilbrunn a. N. 24/4. 1917.
- 40c, 16. O. 937. Zinkföhen, Kondensationsvorrichtung bei elektrischen —. Augustin Leon Jean Queneau, Jemeppe S. Meuse. 21/4. 1914.
- 55c, 2. L. 45847. Holzschiff, Verfahren zur Herstellung von geleimten —. Georg Lenohs, Nürnberg. 12/6. 1917.
- 80a, 42. C. 26046. Tonhohlsteine, Verfahren zur Herstellung allseitig geschlossener —. F. W. Chrometzka und Eduard Steglich, Dresden. 6/3. 1916.

27. September 1917.

- 12p, 1. F. 40018. Oxyarylchlorindikarbonsäuren, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Pat. 293467. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 12/6. 1915.
- 12q, 20. D. 31954. Kondensationsprodukte aus 1- oder 2-Oxy-naphthalinmonosulfosäuren und Formaldehyd, Verfahren zur Herstellung von —. Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Gesellschaft m. b. H. Karlsruhe-Rheinhalten, Karlsruhe i. B. 9/8. 1916.
- 151, 7. J. 18211. Drucken mit wässrigen Farben, Verfahren zum — im Rotationsdruck. Carl Jäger G. m. b. H. u. Dr. R. W. Carl, Düsseldorf-Derendorf. 23/8. 1916.
- 221, 3. St. 20995. Leim- und Gelatinebereitung, Vorrichtung zum Aufbereiten der Rohstoffe für die —. Theodor Steen, Charlottenburg. 7/6. 1916.
- 29b, 3. V. 11802. Kunstseide, Verfahren zur Herstellung von — aus Lösungen von Acetatzellulosen in organischen Säuren. Verein für chemische Industrie, Mainz. 28/6. 1913.
- 49f, 18. P. 34645. Metallüberzüge, Verfahren zur Anbringung von fest anhaftenden — auf eisernen u. stählernen Rundkörpern durch Aufschweißen oder Auflöten. Paul Ernst Preschlin, Schladerm a. d. Sieg. 23/2. 1916.
- 55c, 2. Sch. 50014. Papiere, Verfahren zur Herstellung von dichten, festen —. Dr. Carl E. Schwalbe, Eberswalde. 23/5. 1916.
- 57b, 8. Ech. 50863. Photographische Emulsionen, Verfahren zur Herstellung —. Dr. W. Scheffler, Berlin-Wilmersdorf. 16/12. 1916.
- 80b, 3. R. 48377. Sulfatbläue, Verfahren zur Herstellung feuerfester Erzeugnisse unter Verwendung von — als Bindemittel. 13/6. 1916.
- 55b, 1. H. 67608. Abscheidung von Luft, Verfahren zur — und anderen Gasen aus Wasser. Chr. Hülsmeier, Düsseldorf-Grafenberg. 2/7. 1914.

Apparate.

H. Thoms, *Neue Schüttelapparate und ihre Verwendbarkeit*. Das Schüttelgefäß wird in einen in einer drehbaren Welle befestigten Drahtkorb eingebaut und hier von zwei Federn festgehalten. Die Verstellbarkeit dieser Federn ermöglicht die Verwendung von Schüttelgefäßen verschiedener Größe in demselben Korb. Eine besondere Ausführungsform besteht darin, daß an der Welle eine Platte angebracht ist, auf der sich mittels Federn kleine, zylindrische Präparatengläser festklemmen lassen. Die Schüttelapparate lassen sich in einen Brutschrank einbauen, in den man sie mittels eines Bockes einsetzt; die Schnüre, durch die das Triebrad der Welle betätigt wird, gehen dann durch eine an der Decke des Schrankes befindliche Öffnung zum Motor. — Der App. mit den Gläschen fand Verwendung zur Prüfung der Wrkg. von proteolytischen Fermenten auf Eiweißstoffe. — Die neuen Schüttelapparate sollen von PAUL ALTMANN in Berlin NW., Luisenstraße, in Verkehr gebracht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1242—44. Mit 3 Abbildungen. 22/9. [12/7.; 18/6.*] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.)
SPIEGEL.

O. Borlinetto, *Neuer Apparat zur feinen Verteilung von Kalomel in Ampullen für hypodermische Injektionen*. Der App. bildet einen zusammenklappenden Rührer, welcher in den Ampullenabfüllapp. eingeführt wird u. hier nach Inbetriebsetzung die stets gleichmäßige Verteilung des Kalomels im Vehikel während der Abfüllung der Ampullen gewährleistet. Alles nähere zeigen die Figuren des Originals. (Giorn. Farm. Chim. 66. 46—49. Februar.)
GRIMME.

E. Moreau, *Neues praktisches Colorimeter*. Die Einrichtung des App. ergibt sich zwanglos aus der Figur des Originals. (Ann. des Falsifications 10. 235—37. Mai/Juni.)
GRIMME.

A. V. C. Fenby, *Ein Apparat zur Reduktion der Gasvolumina auf Normaltemperatur und -druck*. Der App. gestattet, die Umrechnung eines bei t° u. p mm Druck gemessenen Gasvolumens auf ein solches bei 0° und 760 mm schnell und einfach auszuführen. Er gibt den in der Umrechnungsformel:

$$760 V_0 = p V_t \times \left[\frac{273}{273 + t} \times \frac{p}{760} \right]$$

in eckiger Klammer befindlichen Ausdruck an. Der App. wird in dreierlei Ausführung an Hand mehrerer Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung eingehend beschrieben. (Chem. News 116. 5—8. 6/7. [9/5.] Croydon. The Whitgift School.)
RÜHLE.

Walter Block, *Die Mohr-Westphalsche Wage zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten*. Der Vf. stellt die bei Benutzung der MOHR-WESTPHALSchen Wage zur genauen Best. der D. von Fl. zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln u. anzubringenden

den Korrekturen zusammen. (Chem.-Ztg. 41. 641–42. 11/8. Kais. Normaleichungs-komm.)
JUNG.

H. Thoms, *Vorrichtung zur Beschleunigung der Dialyse*. Es wird in getrennten u. verschließbaren Kammern ein regelmäßiges Hinweggleiten der zu dialysierenden Fl. und des W. über die Dialysiermembran herbeigeführt, indem ein geeigneter App. in eine rotierende Achse eingebaut wird. In einfachster Form gewinnt man einen solchen durch Zusammenfügen zweier mit Schliff versehener, gleich großer, tubulierter u. mit Korken verschließbarer Exsiccatorendeckel, zwischen welche die Membran (Pergamentpapier) gut schließend gelegt ist. Die Deckel werden durch vorsichtiges Anziehen von Klemmschrauben aneinandergedreht u. mittels Führungsrings in der Achse befestigt, an deren Welle das Triebrad, durch Heißluftmotor oder andere Antriebskräfte zu bewegen, sich befindet. Die Kammern dürfen nur je zur Hälfte mit Fl. gefüllt sein. Der App. wird in verschiedenen Formen von PAUL ALTMANN in Berlin NW., Luisenstraße, in Verkehr gebracht. Er läßt sich auch in Brutschränke od. dgl. einbauen.

Mittels dieser Schütteldialyse (oder *Gleitdialyse*) wurde bei Lsgg. von K_2SO_4 , Traubenzucker, Weinsäure, Traubenzucker + Tannin, Citronensäure eine Verstärkung gegenüber der gewöhnlichen Dialyse um etwa 200–250% erreicht. Bei Verss. mit NaCl zeigte sich, daß das Ansteigen der dialysierten Salzmenge mit wachsender Konzentration bei der Schütteldialyse in geringerem Grade als bei der gewöhnlichen stattfindet, daß jene also bei verdünnteren Lsgg. verhältnismäßig besser wirkt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1235–40. Mit Abbildung. 22/9. [12/7.; 18/6.*] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.)
SPIEGEL.

Harold Heath Gray, *Ein einfacher Apparat zum Waschen von Gasen*. Um Toluol oder Xylol im Leuchtgas zu bestimmen, wäscht man das Gas mit Benzolnebel. Zu diesem Zwecke kocht man Bzl. unter Rückfluß u. leitet das Gas durch ein durch das Kühlerrohr geführtes Glasrohr in das Kochgefäß. Alle Teile der Einrichtung sind dicht miteinander verbunden; das Kühlerrohr trägt am oberen Ende ein Abzugsrohr für das gewaschene Gas. Dieser *Dampfwäscher* arbeitet schneller als der Flüssigkeitswäscher und ist frei von vielen Nachteilen des letzteren; so wird der lästige Flüssigkeitsdruck u. die Gefahr der Sättigung des Waschmittels vermieden. Er ist allgemein für die Unters. von Gemischen von Gasen und Dämpfen anwendbar, wenn nur ein geeignetes Lösungsmittel zur Verfügung steht. Die Wrkg. der Einrichtung beruht auf dem Unterschied der Dampfspannungen des Lösungsmittels und des zu lösenden Stoffes. Beim Arbeiten mit einem Rückflußkühler muß das Lösungsmittel die kleinere Dampfspannung haben; in diesem Falle kann die entstehende Lsg. eine größere Konzentration annehmen. (Journ. Chem. Soc. London 111. 179–83. März 1917. [15/12. 1916]. London.)
FRANZ.

D. Balarew, *Über einen Thermoregulator für Spirituslampen*. Der *Thermoregulator für Spirituslampen* beruht auf denselben Grundsätzen wie die üblichen für Gasolinlampen. Er unterscheidet sich von ihnen dadurch, daß die Temperaturerniedrigung durch Wasserzufluß erzielt wird. Die Einrichtung des App. ist aus der Zeichnung des Originals ersichtlich. (Chem.-Ztg. 41. 628. 4/8. Chem. Lab. des Staatsgymn. Rustschuk.)
JUNG.

Frank Bottomley, *Geschmolzene Kieselsäure*. Vf. bespricht zusammenfassend die verschiedenen Verf., die nacheinander hierzu verwendet wurden, die technische Ausführung u. die verschiedenen Fragen, die dabei zu berücksichtigen sind, sowie an Hand einiger Abbildungen verschiedene technische Anlagen, bei denen solche

Geräte verwendet werden, wie bei der Herst. von HNO_3 , bei der Konzentration von H_2SO_4 und beim Denitrieren gemischter SS. von der Darst. von Trinitrotoluol. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 577—80. 15/6. [25/4.*]) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Robert Stein, *Sprachlogik bei chemischen Namen*. Vf. verwirft Namen wie Chlorblei für Bleichlorid als unlogisch. Nach geschichtlichen Betrachtungen über die Entw. der Namengebung schlägt er vor, nur die Namen Metalloxyd, -oxydul, -sulfid, -sulfür, Metallsulfat, Metallosulfat usw. zu gebrauchen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 30. 195—99. Juli 1917. [3/8. 1916]. Leipzig.) FRANZ.

Hermann Kunz-Krause, *Die Cumarine von Dr. H. Simonis und die Prioritätsfrage, sowie die Neuschrift im wissenschaftlichen Schrifttum*. Vf. erhebt Einspruch gegen den Ersatz der von ihm eingeführten Gruppenbezeichnung: „Cumarole“ (und Oxycumarole) durch „Cumarinole“ von Seiten H. SIMONIS in dem genannten Werke (Band 8 der „Chemie in Einzeldarstellungen, Verlag von F. ENKE, Stuttgart) u. spricht zum Schluß sein Bedauern über die Aufnahme der Neuschrift, wie „Kalzium“, in das wissenschaftliche Schrifttum aus. (Pharm. Zentralhalle 58. 409—12. 30/8. Dresden.) DÜSTERBEHN.

W. Fraenkel, *Physikalische Chemie und Hüttenkunde*. (Antrittsvorlesung.) Vf. behandelt die Anwendung der Thermochemie bei der Wärmebilanz, der chemischen Gleichgewichtslehre auf Röst-, Reduktions- und Raffinationsprozesse, der Lehre von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse auf Hüttenprozesse, sowie der Elektrochemie bei der Elektrometallurgie. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 14. 245—54. 8/7. Frankfurt a/M. Univ.) GROSCHUFF.

Lothar Wöhler, *Über eine Knallgasexplosion in der Stahlflasche*. Eine falsche Füllung einer Sauerstoffstahlflasche mit H_2 war dadurch möglich geworden, daß das Gewinde der Verschlußmutter aus Eisen das Gewinde des Ventilstützens aus weichem Messing überschritten hatte, und infolgedessen das Gewinde rechts und links gangbar geworden war. Als Mittel zur Verhütung derartiger Vorfälle empfiehlt der Vf. die Vermeidung von Verschlußmutter, die härter sind als das Ventilmaterial, die Vorschrift, die Verschlußmutter mit der Hand ohne Benutzung eines Schraubenschlüssels aufzudrehen. Der Verbraucher kann sich gegen Unfälle durch Prüfung des Gases auf seine Dichte oder auf Explodierbarkeit schützen. Beim Umfüllen von Wasserstoff aus einer großen in eine kleine leere Stahlflasche wurde eine leichte Explosion beobachtet. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 174—75. 10/7. [29/5.] Darmstadt.) JUNG.

Kubierschky, *Zur Frage der Explosionsgefahren von Dampf-Luftgemischen*. Entgegnung auf die Ausführungen von MARTINI u. HÜNEKE (Chem.-Ztg. 40. 948; C. 1917. I. 302). (Chem.-Ztg. 41. 685. 29/8. Rittergut Frosegrün, Post Naila.) JUNG.

Tycho E:son Aurén, *Über die Absorption der X-Strahlen*. Vf. hat die relativen (Atom-) Absorptionskoeffizienten ($X.a.k$) von verschiedenen Elementen bestimmt, indem er die molekularen Absorptionskoeffizienten ($X.m.k$) für zahlreiche anorganische und organische Verb., meist in wss. Lsgg. von verschiedener Konzentration, ermittelte und aus ihnen die $X.a.k$ -Werte unter der Voraussetzung berechnete, daß die Absorption der Lsg. additiv bestimmt ist durch die Absorption der das Mol.

zusammensetzenden Atome. Folgende Verbb. wurden untersucht: *Natriumchlorat*, *Natriumchlorid*, *Natriumhydroxyd*, *Salpetersäure*, *Ammoniumnitrat*, *Magnesiumchlorid*, *Aluminiumsulfat*, *Phosphorsäure*, *Schwefelsäure*, *Salzsäure*, *Kaliumchlorid*, *Calciumchlorid*, *Chromchlorid*, *Manganchlorür*, *Kaliumferrisulfat*, *Nickelchlorür*, *Kobaltchlorür*, *Kupferchlorid*, *Zinkchlorid*, *Zinksulfat*, *Natriumarseniat (sek.)*, *Kaliumbromid*, *Strontiumchlorid*, *Molybdäntetroxyd (+ HCl)*, *Silbernitrat*, *Cadmiumchlorid*, *Natriumjodid*, *Bariumchlorid*, *Natriumwolframat*, *Platinchloridchlorwasserstoffsäure*, *Mercuronitrat*, *Bleinitrat*, *Wismutnitrat*, *Uransulfat*, *Benzol*, *Methylalkohol*, *Butylalkohol*, *Aceton*, *Äthyläther*, *Propylalkohol*, *Tetraäthylsilican*, *Phenyltrimethylsilican*, *Nitrobenzol*, *Pyridin*, *Anilin*. Für die Elemente ergeben sich hieraus folgende *X.a.k.*-Werte: H 0,05, C 0,46, N 0,63, O 0,9, Na 1,9, Mg 3,5, Al 3,4, Si 4,1, P 5,68, S 7,78, Cl 9,5, K 11,1, Ca 14,4, Cr 24,1, Mn 41,4, Fe 45,5, Co 53,9, Ni 59,4, Cu 65,1, Zn 75,4, As 128, Br 154, Sr 173, Mo 244, Ag 300, Cd 301, Sn 311, J 315, Ba 334, Ce 327, W 308, Pt 529, Hg 547, Pb 569, Bi 677, U 1123. Von Abweichungen beim Co u. W abgesehen, nehmen die *X.a.k.*-Werte mit wachsendem At.-Gew. stetig zu.

Die Best. der *X.m.k.*-Werte für eine Lsg. von *Ferrosulfat* in verschiedenen Konzentrationen ergab, daß mit abnehmender Konzentration die *X.m.k.*-Werte beständig zunehmen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Salz oxydiert und hydrolysiert wird und teilweise in den kolloiden Zustand übergeht, in dem die Absorption größer ist. Der *X.a.k.*-Wert für *Kohlenstoff* ist etwas niedriger bei der Berechnung aus cyclischen Verbb., als der entsprechende Wert aus aliphatischen Verbb. Weitere Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Zusammenhangs von Absorption und innerer Struktur sind noch nicht zu erkennen. — Zwischen den Atomzahlen der Elemente u. ihren *X.a.k.*-Werten besteht ein Zusammenhang, den Vf. graphisch zur Darst. bringt. Die Kurve zerfällt in eine Anzahl von Teilen, die bestimmten Gruppen von Elementen entsprechen, z. B. H—N, O—P, S—Cr, Mn und Fe, Co und Ni, Cu—Pd. (Philos. Magazine [6] 33. 471—87. Juni. Stockholm. NOBEL-Inst. f. phys. Chem.)

BUGGE.

P. Bräuer, *Über thermochemische Messungen als Schülerübungen*. Es werden Verss. über Lösungswärmen von Salzen in W. u. Reaktionswärmen beim Auflösen von Metallen, Oxyden und Carbonaten in SS. in einer für Schülerübungen geeigneten Form beschrieben. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 30. 186—95. Juli. Hannover.)

FRANZ.

Anorganische Chemie.

A. Angeli, *Analogien zwischen Derivaten des Sauerstoffs und des Stickstoffs*. II. Mitteilung. (I. Mitt.: Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 19. II. 94; C. 1910. II. 861.) Die früher behandelten Analogien zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Hydroxylamin u. Hydrazin, HO—OH, HO—NH₂, H₂N—NH₂, u. ihren Derivaten lassen sich auch nachweisen, wenn die Gruppen OH und NH₂ nicht direkt miteinander verbunden, sondern durch einen aromatischen Kern voneinander getrennt sind, d. h. bei dem Hydrochinon, p-Aminophenol und p-Phenylendiamin, HO·C₆H₄·OH, HO·C₆H₄·NH₂ u. H₂N·C₆H₄·NH₂. Namentlich entsprechen die Oxydationsprodd., d. h. die Chinone, Chinonimide und Chionondiimide, O : C₆H₄ : O, O : C₆H₄ : NH und NH : C₆H₄ : NH, in ihrem Verhalten den einfachen Gebilden O : O, O : NH und HN : NH, wie Vf. näher ausführt. Aber auch bei Verbb., welche bei der Oxydation keine chinoide Struktur annehmen können, zeigt sich, daß bei vielen Rkk. Gruppen, die in einem aromatischen Kern in o- oder p-Stellung zueinander stehen, sich ebenso verhalten, als wenn sie direkt miteinander verbunden sind.

Auch dies führt Vf. an Beispielen aus. Neues experimentelles Material bringt die Arbeit nicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 480—84. 6/5.) POSNER.

Georg Kellner, *Die binären Systeme aus den Bromiden der Alkali- und Erdalkalimetalle*. Vf. untersuchte thermisch u. kristallographisch die binären Systeme der Bromide des Li, Na, K untereinander und mit den Bromiden des Mg, Ca, Sr, Ba. *Lithiumbromid*, LiBr, regulär, hygroskopisch, F. 552°; bei Zutritt von Luft tritt in der Glühhitze merkliche Zers. ein. *Natriumbromid*, NaBr, regulär, F. 742°. *Kaliumbromid*, KBr, regulär, F. 730°. *Magnesiumbromid*, MgBr₂, hexagonal, Doppelbrechung negativ, hygroskopisch, F. 711°; zersetzt sich in der Glühhitze unter N₂ nicht merklich, dagegen an der Luft. *Calciumbromid*, CaBr₂, monoklin, Doppelbrechung positiv, hygroskopisch, F. 730° unter teilweiser Zers.; gerät, nur wenig über den F. erhitzt, ins Sieden. *Strontiumbromid*, SrBr₂, hexagonal, Doppelbrechung negativ, hygroskopisch, F. 643° (ohne Zers.). *Bariumbromid*, BaBr₂, monoklin, Doppelbrechung negativ, F. 847°.

Binäre Systeme mit Lithiumbromid: System LiBr-NaBr. Kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 525° u. 20 Mol.-% NaBr. — *System LiBr-KBr*. Eutektikum bei 348° und 60 Mol.-% LiBr. — *System LiBr-MgBr₂*. Mischkrystalle von 0—44 u. 82—100 Mol.-% MgBr₂. Das Eutektikum der Mischkrystalle fällt nahe mit dem F. des Mischkrystalls 44 Mol.-% MgBr₂ bei 548° zusammen. — *System LiBr-CaBr₂*. Mischkrystalle von 0—42,5 u. 82,5—100 Mol.-% CaBr₂. Das Eutektikum der Mischkrystalle fällt nahe mit dem F. des Mischkrystalles 42,5 Mol.-% CaBr₂ zusammen. Die Schmelzkurve des CaBr₂ zeigt einen Wendepunkt bei ca. 60 Mol.-% CaBr₂. — *System LiBr-SrBr₂*. Es tritt ein *Doppelsalz LiBr·2SrBr₂* (monoklin, Doppelbrechung positiv) mit verdecktem Maximum auf; inkongruenter F. bei 502° u. 61,5 Mol.-% SrBr₂; Eutektikum [LiBr + Doppelsalz] bei 453° u. 32,5 Mol.-% SrBr₂. — *System LiBr-BaBr₂*. Eutektikum bei 483° und 25 Mol.-% BaBr₂.

Binäre Systeme mit Natriumbromid: System NaBr-KBr (vgl. KURNAKOW und SHEMTCUSHNY, Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 186; C. 1907. I. 867). Kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 643° und 56 Mol.-% KBr. — *System NaBr-MgBr₂*. Eutektikum bei 431° u. 41 Mol.-% MgBr₂. — *System NaBr-CaBr₂*. Mischkrystalle von 0—33 und 86—100 Mol.-% CaBr₂. Eutektikum der Mischkrystalle bei 514° und 60 Mol.-% CaBr₂. Aus dem Eutektikum bildet sich bei langsamer Abkühlung ein *Doppelsalz NaBr·2CaBr₂* bei 469°. — *System NaBr-SrBr₂*. Eutektikum bei 486° und 61 Mol.-% SrBr₂. — *System NaBr-BaBr₂*. Eutektikum bei 600° und 40 Mol.-% BaBr₂.

Binäre Systeme mit Kaliumbromid: System KBr-MgBr₂. Es treten zwei Verbb., die *Doppelsalze 2KBr·MgBr₂* (anisotrop; F. 348°) u. *KBr·MgBr₂* (anisotrop, vermutlich rhombisch; inkongruenter F. bei 391° u. ca. 49 Mol.-% MgBr₂). Eutektikum der beiden Doppelsalze bei 334° u. 35 Mol.-% MgBr₂. Eutektikum [KBr + 2KBr·MgBr₂] in der Nähe des F. von 2KBr·MgBr₂. — *System KBr-CaBr₂*. Es tritt ein *Doppelsalz KBr·CaBr₂* (wahrscheinlich rhombisch, Doppelbrechung negativ; F. 637°) auf. Eutektikum [KBr + Doppelsalz] bei 544° und 35 Mol.-% CaBr₂; Eutektikum [CaBr₂ + Doppelsalz] bei 563° und 67,5 Mol.-% CaBr₂. — *System KBr-SrBr₂*. Es treten 2 Verbb., die *Doppelsalze 2KBr·SrBr₂* (wahrscheinlich rhombisch, Doppelbrechung positiv; F. 559°) und *KBr·2SrBr₂* (wahrscheinlich monoklin, Doppelbrechung negativ; F. 574°). Eutektikum der beiden Doppelsalze bei 534° und 50 Mol.-% SrBr₂. Eutektikum [KBr + 2KBr·SrBr₂] bei 556° und 29 Mol.-% SrBr₂. Eutektikum [KBr·2SrBr₂ + SrBr₂] bei 562° und 82 Mol.-% SrBr₂. — *System KBr-BaBr₂*. Es tritt ein *Doppelsalz 2KBr·BaBr₂* (wahrscheinlich rhombisch, Doppelbrechung positiv; F. 634°) auf. Eutektikum [KBr + Doppelsalz]

bei 632° und 22,5 Mol.-% BaBr₂. Eutektikum [BaBr₂ + Doppelsalz] bei 612° und 51,5 Mol.-% BaBr₂.

Vergleicht man die untersuchten Systeme untereinander, so ist vor allem die Verschiedenheit in dem Verhalten von LiBr, NaBr, KBr u. die große Verbindungsfähigkeit des Kaliumbromids mit den Bromiden der zweiwertigen Metalle zu (einem oder mehreren) Doppelsalzen bemerkenswert. — Im allgemeinen verhalten sich die untersuchten Bromide bei der Ausscheidung aus ihren binären Schmelzen wie die Chloride der gleichen Metalle; verschieden ist der Krystallisationsverlauf bei LiBr-MgBr₂ und LiCl-MgCl₂; LiBr-CaBr₂ u. LiCl-CaCl₂; LiBr-SrBr₂ u. LiCl-SrCl₂, NaBr-MgBr₂ und NaCl-MgCl₂; NaBr-CaBr₂ und NaCl-CaCl₂. Die Neigung zur B. von Mischkrystallen ist bei den Bromiden geringer als bei den Chloriden. Einmal gebildet, zeigen die Mischkrystalle der Bromide eine geringere Neigung zum Zerfall als die der Chloride. (Ztschr. f. anorg. Ch. 99. 137—83. 21/6. [10/3.] Berlin. Min.-topograph. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Astruc, *Beiträge zur Untersuchung der calcinierten Magnesia*. Vf. gibt einige Kommentare zu der im französischen Arzneibuch von 1908 vorgeschriebenen Prüfung der calcinierten Magnesia auf Reinheit. Er geht dann näher auf den Nachweis von Kalk in der Magnesia ein und weist darauf hin, daß auch verd. Lsgg. von Magnesiumsalzen mit Ammoniumoxalat oder Oxalsäure nach einigen Stunden eine Fällung geben, während in konz. Lsgg. schnell ein reichlicher Nd. von Magnesiumoxalat fällt. Zum Nachweis von Kalk in der Magnesia muß man daher in verd. Lsg. arbeiten, mit Eg. ansäuern, aber nicht zu stark, u. darf Oxalsäure nicht im Überschuß zusetzen u. nicht länger als einige Minuten warten. Zur Best. des Kalks bei Ggw. von Magnesia muß man in genügend verd. Lsgg. (wenigstens 1:400) arbeiten. Eine sehr angenäherte Best. des Kalks läßt sich durch eine „diaphanometrische“ Methode erhalten, indem man in einer Reihe von Reagensgläsern je 0,1 g reine Magnesia und 10 cem Essigsäure (1:10) mit bestimmten Mengen titrierten Kalkwassers versetzt, zu 25 cem auffüllt, 5–6 cem einer etwa 6%ig. Oxalsäurelsg. zusetzt und hiermit Schnelligkeit und Intensität der Trübung, bzw. Niederschlagsmenge in der zu untersuchenden Lsg. vergleicht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 16. 65—77. 1/8.) POSNER.

Oliver Smalley, *Die Wirkung von Arsen in Messing*. Vf. bespricht an Hand von Verss. eingehend die Einw. kleiner Mengen As auf die physikalischen Eigenschaften von Cu-Zn-Legierungen. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Tafeln und Schaubildern zusammengefaßt u. durch mehrere mikrographische Wiedergaben des Kleingefüges solcher Legierungen ergänzt. Im allgemeinen hat sich gezeigt, daß As alle als „Messing“ im Handel bezeichnete Cu-Zn-Legierungen spröde macht, wenn es als freies Arsenid darin vorhanden ist. Dieses ist ein schwacher spröder, dritter Mikrobestandteil des α - β -Messings, der, wenn er in genügender Menge vorhanden ist, jedes Krystallkorn vollständig einhüllt u. somit die M. brüchig macht („Interkrystallinität“). Wie As wirken auch Sb, Bi und andere Metalle. Diese Häutchen des Arsenids beeinflussen in irgend erheblichem Umfange nicht die Eigenschaften des α -Messings bei kalter Bearbeitung. Mengen unter 0,1% As sind für α -Messing von Vorteil. Die Dehnbarkeit kalt bearbeiteten Messings, das unter 0,5% As enthält, wird wieder hergestellt durch kalte Bearbeitung und anschließendes Anlassen, wobei eine vollständige Lsg. des Arsenids erreicht wird, die für die Güte des Messings vorteilhaft ist, wenn der Gehalt an As 0,20% nicht übersteigt; bei Gehalten von 0,20–0,50% As besitzt das Messing dieselben physikalischen Eigenschaften wie arsenfreies Messing. Bei Gehalten über 0,50% As wird das Messing interkrystallinisch. Die Temp., bei der α -Messing, das freies

Arsenid enthält, angelassen werden muß, liegt 30—50° höher als die für arsenfreies Messing erforderliche Temp. Spuren von As sind bereits schädlich für die physikalischen Eigenschaften heiß bearbeiteten Messings. As beeinflußt das Gefüge des β -Bestandteiles nicht, wenn die Abkühlung unter normalen Bedingungen erfolgt war. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 429—39. 30/4. [21/3.*]) RÜHLE.

Organische Chemie.

M. Bakunin, *Kolloidale Lösungen und organische Synthesen*. Die Synthese der Additionsprodd. von Essigsäureanhydrid u. Aldehyden läßt sich entweder gar nicht oder nur schwierig direkt bewerkstelligen, oder sie geht nur unter bestimmten Bedingungen vor sich, deren Grundlagen bisher nicht sicher erkannt waren. So entstehen die drei Nitrobenzaldiacetate nur in kleiner Menge als Nebenprodd. bei der PERKINSchen Synthese der Nitrozimtsäure. Vf. fand nun, daß gewisse Körper, die nicht selbst an der Rk. teilnehmen, diese schon in kleinster Menge begünstigen, wenn sie als disperse Teile eines dispersen Systems angewandt werden, dessen Dispersionsmittel das Essigsäureanhydrid ist. Vorzüglich wirkt eine kolloidale Lsg. von P_2O_5 in Essigsäureanhydrid, die man durch leichtes Erwärmen von P_2O_5 mit Essigsäureanhydrid oder mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid u. Chlf. erhält. — *o-Nitrobenzaldiacetat*. Aus *o*-Nitrobenzaldehyd in Chlf. mit einer kolloidalen Lsg. von P_2O_5 in Essigsäureanhydrid bei kurzem Erwärmen. Krystalle aus A., F. 90°. Ausbeute 80%. — *m-Nitrobenzaldiacetat*. Analog. Krystalle aus A., F. 68°. Ausbeute 70%. — *p-Nitrobenzaldiacetat*. Analog. Krystalle aus A., F. 127°. Ausbeute fast quantitativ. — *Cinnamaldiacetat*. Analog aus Zimtaldehyd. Krystalle aus A., F. 80°. — *p-Acetyloxybenzaldiacetat*. Analog aus *p*-Oxybenzaldehyd. Krystalle aus A., F. 93—94°. — *o-Acetylbenzaldiacetat*. Analog aus Salicylaldehyd, F. 100°. — *Benzaldiacetat*. Analog aus Benzaldehyd.

Vf. untersucht dann noch andere kolloidale Lsgg. auf ihre Wirksamkeit. Die kolloidale Lsg. von Fe_2O_3 in Essigsäureanhydrid ist weniger wirksam. Sehr wirksam ist eine kolloidale Lsg. von SO_3 . Auch kolloidale Lsgg. von $ZnCl_2$ oder PCl_5 in Essigsäureanhydrid zeigen gute Wirksamkeit. Auch bei anderen Kondensationen konnte Vf. nachweisen, daß der als Katalysator wirksame Körper kolloidale Lsgg. bildet, und führt die Wirksamkeit auf diese Tatsache zurück. (Annali chim. applicata 5. 243—51. 1916. Neapel. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

POSNER.

Ferd. Schulz, *Über die optische Isomerie der Abietinsäuren*. Hinsichtlich der optischen Eigenschaften der Abietinsäuren sind zu unterscheiden: die links-, rechtsdrehenden und inaktiven SS. des Harzes; die durch Behandlung des Harzes mit Mineralsäuren entstehenden invertierten linksdrehenden SS. des Harzes und die rechtsdrehenden des Harzöls. Die Konstanten der einzelnen Krystallfraktionen sind in der Arbeit aufgeführt. Bei der Elementaranalyse konnte der Vf. nur bei der Ölsylvinssäure Zahlen erhalten, die auf die Formel $C_{30}H_{30}O_2$ stimmen. Die Abietinsäuren können leicht und mit guter Ausbeute verestert werden. Die Konstanten des Methylesters aus invertierter S. ergaben, daß ein Ester von einem Gemisch von Isomeren verschiedener Drehung vorlag. Der Methylester der Ölsylvinssäure sd. bei 213—214° (12 mm Hg); sein Drehungsvermögen war $[\alpha]_D = +50,4^\circ$. (Chem.-Ztg. 41. 666—67. 22/8.) JUNG.

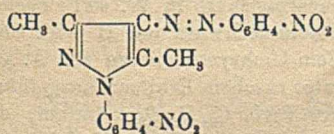
Karl von Auwers und Elisabeth Aufferberg, *Über die Konstitution der Mono- und Diacymalonsäureester und des Diacetylacetons*. Bei der Enolisierung von β -Diketonen und β -Ketocarbonsäureestern wird allgemein angenommen, daß

der Wasserstoff des entstandenen Hydroxyls aus dem zwischen den beiden sauerstoffhaltigen Gruppen befindlichen Methylen stammt. Abweichend hiervon hat BRÜHL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 50. 180) auf Grund der refraktometrischen Unters. für den *Diacetylmalonsäureester* die Formel $[\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OH})]_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ angenommen, und analog haben BIELECKI und HENRI (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1022; C. 1914. I. 1929) für das *Acetylaceton* die Konstitution $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}_2$ und für das *Methylacetylaceton* eine entsprechende Konstitution angenommen. Die Vf. haben zunächst die spektrochemische Unters. des *Diacetylmalonsäurediäthylesters* wiederholt und haben ganz ähnlich Werte erhalten wie BRÜHL, so daß die Diketoformel ausgeschlossen erscheint. Andererseits ist die BRÜHLsche Dienolformel vom chemischen Standpunkt aus unwahrscheinlich und erklärt weder die Neutralität und die Indifferenz gegen Eisenchlorid, noch die leichte Abspaltbarkeit des einen Acetyls. Die Vf. haben aber gefunden, daß der spektrochemische Befund auch in Einklang mit der Formel $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})\text{C} : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ steht, nach der der sogen. Diacetylmalonester in Wirklichkeit das *O-Acetat des Acetylmalonesters* ist. Dieser Konstitution entsprechen alle Eigenschaften des Esters. Zum Beweis dieser Auffassung haben die Vf. einerseits Acetylmalonsäureester propionyliert und andererseits Propionylmalonsäureester acetyliert. Die entstehenden Verbb. erwiesen sich als nicht identisch, indem die ersteren mit Phenylhydrazin in der Kälte hauptsächlich Propionylphenylhydrazin, die letzteren aber Acetylphenylhydrazin liefert. Die vorhergehenden spektrochemischen Befunde beweisen gleichzeitig für den *Acetylmalonsäurediäthylester* die Konstitution $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Für diese Formel haben die Vf. noch chemische Gründe beizubringen gesucht. Die Alkylierung des Acetylmalonesters verläuft nicht glatt. Bei energischer Methylierung und Verseifung wurde aber schließlich Methylmalonsäure erhalten, während die andere Enolformel, $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, hätte zu Propionylmalonester führen müssen. Umgekehrt verläuft die Acetylierung der Alkylmalonester glatt. Auch die Einw. von Halogenen wurde untersucht, die je nach der Struktur des Enols zu α - oder γ -Derivaten führen mußte. Bei der Einw. von Brom auf das Kupfersalz des Acetylmalonesters wurde *Acetyl- α -brommalonester* erhalten, der nur aus dem Cu-Salz, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCu}) : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, entstehen kann. Aus dem Cu-Salz des α -Bromacetessigesters mit Chlorkohlensäureester konnte der *Acetyl- α -brommalonester* nicht gewonnen werden, und ebensowenig aus dem Cu-Salz des γ -Bromacetessigesters der *Acetyl- γ -brommalonester*. Dagegen konnte der gleiche *Acetyl- α -chlormalonester* sowohl aus dem Cu-Salz des Acetylmalonesters mit Chlor, als auch aus freiem Acetylmalonester mit Sulfurylchlorid erhalten werden. Bezüglich der Konstitution des *Acetylacetons* läßt von allen bekannten Umsetzungen nur das von COMBES untersuchte Verhalten bei der Chlorierung u. Bromierung die von BIELECKI und HENRI (l. c.) angenommene Enolform $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}_2$ als möglich erscheinen. Die Vf. haben daher nachgewiesen, daß das bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Acetylaceton entstehende Mono- und Dichloracetat die Formeln $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, bezw. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ besitzen, und daß auch bei der Einw. von Chlor auf Acetylaceton oder dessen Cu-Salz zunächst die gleichen Verbb. entstehen. Bei der Bromierung sind die primären Reaktionsprodd. noch unbeständiger als die betr. Chlorderivate; hier konnte daher keine Entscheidung getroffen werden. Nach den mitgeteilten Tatsachen besteht also für die Enolform des Acetylacetons die gebräuchliche Auffassung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ zu Recht und für die von BIELECKI u. HENRI angenommene Formel liegen keine zwingenden Gründe vor. Für die Annahme einer Enolisierung nach dem Schema:



bestehen demnach vorläufig überhaupt keine triftigen Gründe.

Experimentelles. Acetylmalonsäurediäthylester. Aus Kupferacetessigester und Chlorkohlensäureester bei Ggw. von Bzl. Kp.₁₀ 118–129°. Wahrscheinlich scheidet sich das vorliegende Keto-Enolgemisch bei der Dest. teilweise in seine Bestandteile, und die Fraktionen nehmen nach dem Erkalten den ursprünglichen Gleichgewichtszustand wieder an. Liefert bei der Methylierung eine gewisse Menge α -Methylderivat. — **Acetyläthylmalonsäurediäthylester.** Aus Äthylmalonsäureester mit granuliertem Natrium u. Acetylchlorid in Ä. Farbloses Öl. Kp.₁₆ 130–131°, D.^{19,25}₄ 1,0542, n_D²⁰ = 1,4335, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,24$, für $\beta - \alpha = +1\%$, für $\gamma - \alpha = +1\%$. — **O-Acetat des Acetylmalonsäurediäthylesters**, (CH₃)₂(CH₂·CO·O)C : C(CO₂C₂H₅)₂ (ist bisher als **Diäcetylmalonsäurediäthylester** beschrieben worden). Aus Natriumacetylmalonsäureester mit Acetylchlorid in Ä. oder aus Acetylmalonsäureester und Acetylchlorid in Pyridin. Kp.₁₆ 154–156°, D.²⁰₄ 1,111–1,115, n_D²⁰ = 1,4492 bis 1,4502, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,58$, für $\beta - \alpha = +22\%$, für $\gamma - \alpha = +20\%$. Liefert mit Phenylhydrazin in k. Ä. Acetylphenylhydrazin. — **O-Propionat des Acetylmalonsäurediäthylesters**, C₁₂H₁₈O₆. Aus Natriumacetylmalonsäure mit Propionylechlorid in Ä. oder aus Acetylmalonsäureester u. Propionylechlorid in Pyridin. Farbl., angenehm riechendes Öl. Kp.₁₀ 154–155°, Kp.₂₂ 166,5–168°, D.^{18,6}₄ 1,0984, n_D^{18,6} = 1,45191, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,49$, für $\beta - \alpha = +21\%$, für $\gamma - \alpha = +22\%$. Liefert mit Phenylhydrazin in k. Ä. Propionylphenylhydrazin. — **Propionylmalonsäurediäthylester.** Aus Natriummalonsäureester und Propionylechlorid in Ä. Kp.₁₄ 137°, Kp.₂₀ 144°, D.^{16,4}₄ 1,0791, n_D^{16,4} = 1,44358, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,19$, für $\beta - \alpha = +14\%$, für $\gamma - \alpha = +15\%$. — **O-Propionat des Propionylmalonsäurediäthylesters**, C₁₈H₂₆O₆. Aus Natriummalonsäureester u. Propionylechlorid in Ä. Farbloses Öl. Kp.₁₄ 160–161°, D.^{19,1}₄ 1,0791, n_D^{19,1} = 1,45106, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,44$, für $\beta - \alpha = +19\%$, für $\gamma - \alpha = +18\%$. Liefert mit Phenylhydrazin in k. Ä. Propionylphenylhydrazin. — **O-Acetat des Propionylmalonsäurediäthylesters**, C₁₄H₁₈O₆. Aus Propionylmalonsäureester mit Natrium u. Acetylchlorid in Ä. Farbl. Öl. Kp.₁₂ 152–153°, D.^{16,7}₄ 1,0983, n_D^{16,7} = 1,45211, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,50$, für $\beta - \alpha = +19\%$, für $\gamma - \alpha = +20\%$. Liefert mit Phenylhydrazin in k. Ä. Acetylphenylhydrazin. — **α -Chloracetylmalonsäurediäthylester**, C₉H₁₃O₆Cl. Aus Acetylmalonsäureester und Sulfurylchlorid. Aus Kupferacetylmalonsäureester und Chlor in CCl₄. Farbloses Öl. Kp.₁₃ 130–131°, D.^{12,25}₄ 1,1948, n_D^{12,25} = 1,44456, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,31$, für $\beta - \alpha = +4\%$, für $\gamma - \alpha = +2\%$. Liefert mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin eine Verb. C₁₅H₁₇O₆N₃. Orangefarbige Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 81°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — **α -Bromacetylmalonsäurediäthylester**, C₉H₁₃O₆Br. Aus Kupferacetylmalonsäureester u. Brom in CS₂. Farbloses Öl. Kp.₁₄ 142–143°, D.^{18,1}₄ 1,3905, n_D^{18,1} = 1,46024, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,24$, für $\beta - \alpha = +7\%$, für $\gamma - \alpha = +5\%$. — **α -Bromacetessigester.** Kp.₁₀ 94–99°, D.^{14,05}₄ 1,4294, n_D^{14,05} = 1,46337. — **γ -Bromacetessigester.** Kp.₁₆ 115–119°, D.^{17,95}₄ 1,5278, n_D^{18,1} = 1,48311. — **3-Chloracetylaceton**, CH₃·CO·CHCl·CO·CH₃. Aus Acetylaceton und Sulfurylchlorid. Kp. 153–154° (F. i. D.), D.^{16,7}₄ 1,1686, n_D^{16,7} = 1,47976, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,01$, für $\beta - \alpha = +86\%$. — **3,3-Dichloracetylaceton**, C₅H₆O₂Cl₂ = CH₃·CO·CCl₂·CO·CH₃. Aus 3-Chloracetylaceton mit Sulfurylchlorid. Kp.₁₁ 79°, D.^{16,75}₄ 1,3067, n_D^{16,75} = 1,45385, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,18$, für $\beta - \alpha = +2\%$, für $\gamma - \alpha = +2\%$. Liefert mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin 1-p-Nitrophenyl-3,5-dimethyl-4-p-nitrobenzolazopyrazol, C₁₇H₁₄O₄N₆, von nebensetzender Konstitution. Orangefarbige, verfilzte Nadeln aus Aceton u. W., F. 236–238°, ll. in Ä., zwl. in den meisten anderen Lösungsmitteln. Entsteht auch aus p-Nitranilinazoacetylaceton



u. p-Nitrophenylhydrazin in sd. Eg. — **3-Bromacetylaceton**, C₆H₇O₂Br. Aus Kupferacetylaceton und Brom in Schwefelkohlenstoff. Gelbliches Öl. Kp.₁₃ 96°. Färbt

sich an der Luft schnell dunkel u. wird zähfl. Reizt die Augen stark zu Tränen. Bildet ein grünliches Kupfersalz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 929—52. 14/7. [5/5.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Peter Bergell, *Verbindungen von Aminosäuren*. IX. Mitteilung. (VIII. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 97. 293; C. 1917. I. 857.) Es wird eine Verbesserung der Synthese des *Iminodiäcetylchlorhydrats* aus Glycinamid und Chloräcetylamid beschrieben. Weiter wird das *Iminodiäcetylamid* mit Alkalien behandelt. Es tritt hierbei Spaltung in 2 Mol. NH_3 und 1 Mol. *Iminodiessigsäure* ein. Letztere wird als β -Naphthalinsulfoverb., $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NS}$, vom F. 223—224° (unkorr.) identifiziert (vgl. BERGELL u. FEIGL, Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 173; C. 1908. I. 1680). Das *Benzoylnitrilodiäcetylamid* spaltet beim Kochen mit verd. NaOH mehr als 2 Mol. NH_3 ab. Beim vorsichtigen Behandeln mit 1—2 Mol. NaOH in der Kälte ließ sich ein Teil der Verbindung als das *Halbamid* der *Benzoylnitrilodiessigsäure* isolieren.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{matrix}$, Prismen vom F. 190—191° aus Wasser.

Die bei vollständiger Hydrolyse entstehende *Benzoylnitriloessigsäure* ist augenscheinlich nicht resistent gegen Einw. von Alkali. Ihre Isolierung gelang nicht. Bei Einw. von *Leberferment* aus Mäuselebern auf *Iminodiäcetylamid* in Ggw. von 0,2% Soda bei 37—40° tritt partielle Hydrolyse ein, und es entsteht das *Halbamid* der *Iminodiessigsäure*, das durch Naphthalinsulfochlorid nachweisbar ist.—

Naphthalinsulfonylnitrilodiäcetylmonoamid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\cdot\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \end{matrix}$, Blätter vom F. 202—204° (unkorr.) unter Zers.; wl. in W., h. A. und in Chlf.; unl. in Ä., Aceton, CCl_4 und Benzol; gut aus 30—40%igem Alkohol umkrystallisierbar. Außerdem wurden dargestellt: das β -Naphthalinsulfosarkosin, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, Nadeln vom F. 169—171° (unkorr.); ll. in Aceton; swl. in k. W.,

A. und Chlf.; unl. in Ä., CCl_4 und Bzl.; aus heißem W. umkrystallisierbar. — *Benzoylnitriloäcetylamidäcetylglycin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$, wird gewonnen aus salzsaurem Glycinamid in Ggw. von NaHCO_3 und Chloräcetylglycinamid in wss. A. und darauffolgendem Benzoylieren des Reaktionsgemisches, Prismen vom F. 186 bis 188° unter B. eines klaren Öles, das sich bei 191° zers. Bei 100° im Vakuum wird das Krystallwasser abgegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 99. 150—60. 10/5. [31/1.]) PFLÜCKE.

Heinrich Wieland und Hermann Sorge, *Die strukturellen Beziehungen zwischen Cholsäure und Desoxycholsäure*. III. Mitteilung. (II. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 97. 1; C. 1917. I. 60). Bei der trockenen Dest. im elektrischen Ofen gibt die Desoxycholsäure mit 65%iger Ausbeute: β -Choladiencarbonsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2$, Nadeln vom F. 132—133° aus h. Lg., außer PAc. ist sie in allen organischen Lösungsmitteln ll. Die LIEBERMANNsche Farbkr. mit Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 verläuft über Rot, Braun nach Olivgrün. Dabei tritt grüne Fluoreszenz auf, wie auch mit konz. H_2SO_4 allein. Gegen KMnO_4 ist die S. ungesättigt. Die Alkalisalze sind ebenso wie die der Cholatriencarbonsäure in W. swl.; ebenso das Ba-Salz. Bei der Hydrierung in A. mit Palladiumschwarz mit H wird *Cholancarbonsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2$, vom F. 156—157° nach dem Umkrystallisieren aus A. gewonnen. Wird obige Dest. der Desoxycholsäure unter raschem Erhitzen ausgeführt, so wird neben Choladiencarbonsäure eine *isomere Verb.* $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2$ erhalten, die durch ihre geringe Löslichkeit in Lg. vom Hauptprod. trennbar ist; Nadeln vom F. 215—217°; die Verb. ist keine S.; erst beim Kochen mit Alkali wird sie zu einer S. aufgespalten (Lactonnatur). Sie verhält sich gegen KMnO_4 weit gesättigter

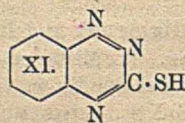
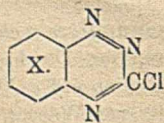
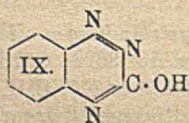
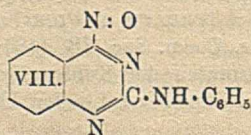
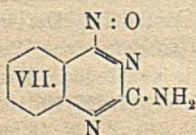
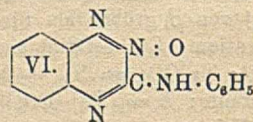
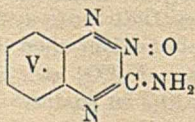
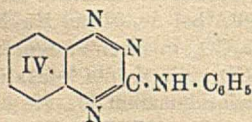
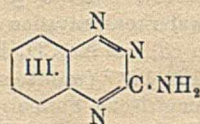
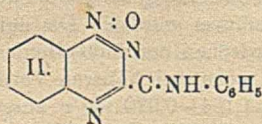
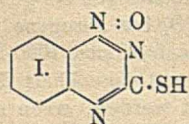
als die Choladiencarbonsäure. Die LIEBERMANNsche Farbreaktion gibt sie nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 59–64. 27/9. [22/8.] 1916. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.) PFLÜCKE.

H. Maggi und G. Woker, *Osazone aus Formaldehyd-Stärkegemischen*. (Vgl. WOKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2311; C. 1916. II. 1033; S. 16.) Die bisher erwähnten Reaktionsprodd. mit Phenylhydrazin wurden aus komplizierten Reaktionsgemischen gewonnen, so daß es fraglich war, ob Osazon eines Zuckers oder von Dextrin vorliegt. Es wurde deshalb die Darst. in Dialysaten der Reaktionsgemische, z. T. nach Ausfällen der Dextrine mit A., vorgenommen. Es wurden so typisch rosettenförmige, in der Krystallform etwas variierende Osazone vom F. ca. 180°, bezw. 181–182° erhalten. Das erste ist kristallographisch verschieden von Maltosazon und Glucosazon, von diesem auch durch die größere Löslichkeit. Das zweite, dessen Identität mit dem ersten noch nicht entschieden ist, ist ohne Ähnlichkeit mit den aus Formose erhältlichen Osazonen; das zugrunde liegende Kohlenhydrat ergab bei CH₂O-armen Fraktionen ziemlich reichliche Vegetation von z. T. als Penicillium identifizierbaren Pilzen und entwickelte im Gärröhrchen mit Preßhefe einige ccm CO₂. — Es kann an mit Isomaltosazon verunreinigtes Maltosazon gedacht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1188–89. 22/9. [12/7.] Bern. Lab. f. physik.-chem. Biologie d. Univ.) SPIEGEL.

Clarence Arthur Seyler und Percy Vivian Lloyd, *Untersuchungen über die Carbonate*. Teil II. *Die Hydrolyse des Natriumcarbonats und -dicarbonats und die Ionisationskonstanten der Kohlensäure*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 95. 1347; C. 1909. II. 1037.) Die Veränderungen der zweiten Ionisationskonstanten der Kohlensäure in der Gleichung: $[H] \cdot [CO_2] = k[HCO_3]$ werden durch die Ionisationen des Natriumdicarbonats und Natriumcarbonats verursacht; die Änderungen der Hydrolysenkonstanten des Natriumcarbonats in den Verss. von SHIELD und von MC COY (vgl. AUERBACH, PICK, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 243; C. 1911. II. 1175) haben denselben Grund. Durch titrimetrische Verss. bei hohen Verdünnungen wurde $k^{25} = 4,27 \cdot 10^{-11}$ gefunden. Die Ionisation des NaHCO₃, allein oder in Ggw. von NaCl oder Na₂CO₃, kann als ebenso groß wie die des Natriumacetats bei gleicher Molekularkonzentration angenommen werden. Die auf das CO₃-Ion bezogene Ionisation (β) des Na₂CO₃ kann zwischen den äquivalenten Konzentrationen $1000 \cdot 10^{-3}$ und $100 \cdot 10^{-3}$ (wahrscheinlich auch bei höheren Verdünnungen) angenähert durch die empirische Formel: $\beta = 1,104 - 0,320 \log c$ ausgedrückt werden, wenn c die Na-Konzentration in Milligrammäquivalenten im l ist. In Ggw. von NaCl ist der Wert von β größer als für reines Dicarbonat u. Carbonat bei derselben Na-Konzentration. Es bestätigt sich, daß die Ionisation des Na₂CO₃ in zwei Stufen stattfindet: $Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na + NaCO_3$ u. $NaCO_3 \rightleftharpoons Na + CO_3$; die zweite Ionisationskonstante: $k = [Na] \cdot [CO_3] : [NaCO_3]$ ist kleiner und mehr konstant als die erste. Die Unterss. von FRARY u. NIETZ (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2271; C. 1916. I. 357) u. von AUERBACH u. PICK (a. a. O.) werden kritisiert. Der von KENDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1480; C. 1916. II. 1105) gefundene Wert der ersten Ionisationskonstanten der Kohlensäure würde für die zweite den Wert $4,91 \cdot 10^{-11}$ geben. (Journ. Chem. Soc. London 111. 138–58. März 1917. [17/10. 1916.] Swansea. Techn. Inst.) FRANZ.

Fritz Arndt und Bruno Rosenau, *Über cyclische Azoxyverbindungen*. II. Mitteilung. (1. Mitteilung s.: ARNDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3522; C. 1913. II. 2139.) Bei der Einw. von verd. Alkalien auf *o*-Nitrophenylthioharnstoff, C₆H₄(NO₂)·NH·CS·NH₂, entsteht unter Austritt von Wasser und unter Ringschluß das α -Phen-

triazoxinmercaptan (I.) und aus *o*-Nitrophenyl-*b*-phenylguanidin, $C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot C(NH_2) : N \cdot C_6H_5$, das Phenylamino- α -phentriazoxin (II.). Ebenso wie früher für das Amino- α -phentriazoxin beschrieben, sind auch die neuen cyclischen Azoxyverbb. leicht zu den entsprechenden cyclischen Hydrazokörpern zu reduzieren, die sich sehr schnell zu den cyclischen Azokörpern, d. h. den entsprechenden Phentriazinderivaten, oxydieren. Das gleiche Verhalten zeigen das früher beschriebene *Oxy- α -phentriazoxin* und der *Methyläther des α -Phentriazoxinmercaptans*. — *o*-Nitrophenylthioharnstoff wird leicht durch Anlagerung von NH_3 an *o*-Nitrophenylsenföf, $C_6H_4(NO_2) : NCS$, in A. erhalten; letzteres entsteht glatt aus *o*-Nitranilin u. Thiofosgen. *o*-Nitrophenylthioharnstoff wird durch Entschwefelung quantitativ in *o*-Nitrophenylcyanamid, $C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CN$, überführt, das beim Kochen mit verd. SS. den *o*-Nitrophenylharnstoff liefert. — *o*-Nitrophenyl-*b*-phenylguanidin erhält man aus *o*-Nitrophenyl-*b*-phenylthioharnstoff, $C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch Quecksilberoxyd in alkoh.-ammoniakal. Lsg. Der eben erwähnte Thioharnstoff entsteht aus *o*-Nitrophenylsenföf und Anilin in Ggw. von etwas Salzsäure. — Nach ANGELI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 201; C. 1913. I. 1672) werden die gewöhnlichen offenen Azoverbb. durch Wasserstoffsperoxyd zu den entsprechenden Azoxyverbb. oxydiert. In analoger Weise lassen sich die cyclischen Azokörper (Phentriazinderivate) in cyclische Azoxyverbb. überführen. Die an dem 3-Amino-1,2,4-phentriazin (III.) u. dem 3-Phenylamino-1,2,4-phentriazin (IV.) durchgeführte Oxydation liefert Azoxyverbb., die sich in ihren Eigenschaften und teilweise auch in ihrem chemischen Verhalten von den durch Ringschluß erhaltenen cyclischen Azoxykörpern (VII., bezw. VIII.) unterscheiden, aber ebenso leicht wie letztere zu Phentriazinderivaten reduziert werden können. Diesen neuen Azoxyverbb. kommen die Formeln V. und VI. zu. — Die Darstellungsweise stark negativ substituierter Guanidine durch Behandeln des entsprechenden Amins mit überschüssigem Cyanamid und konz. HCl wird auf ihre allgemeine Anwendbarkeit untersucht. Es wird festgestellt, daß selbst sehr schwach basische Amine auf diese Weise mit freiem Cyanamid zum Guanidin zusammentreten, vorausgesetzt, daß das Amin überhaupt noch zur Salzbildung befähigt ist und in geschmolzenem Cyanamid oder in einem gemeinsamen indifferenten Lösungsmittel einigermäßen l. ist.



Amino-β-phentriazoxin, *3-Amino-1,2,4-phentriazin-2-oxyd* (V.). Aus dem Amino-phentriazin (III.) in Eg. mittels 30%ig. Wasserstoffsperoxyds. Gelbe Nadeln aus A.; F. 187°; unl. in verd. SS.; in konz. SS. schwerer, in A. leichter l. als die α-Verb. Wird beim Kochen mit verd. Alkalien unter Stickstoffentwicklung zers. Gibt bei der Reduktion mit Sn und HCl das gleiche Dihydroaminophentriazin, bezw. Aminophentriazin wie die α-Verb. — *3-Oxy-1,2,4-phentriazin* (IX.). Aus Aminophentriazin in verd. H₂SO₄ mittels NaNO₂ unter Eiskühlung oder aus Oxyphentriazoxin durch Reduktion mit Sn und konz. HCl und durch nachfolgende Oxydation der Dihydroverb. an der Luft. Gelblichbraune Nadeln aus W.; F. 209 bis 210°; unl. in A. u. Ä.; ll. in Alkalien. Geht beim Kochen mit HCl u. NaNO₂ in ein braunes, unl. Pulver über. — *3-Chlorphentriazin* (X.). Aus Aminophentriazin in 2-n. HCl mittels NaNO₂ in Ggw. von wenig Kaliumferro- und Kaliumferri-cyanidls. unter Eiskühlung. Gelbe Blättchen aus PAe; F. 100–101°. — *3-Bromphentriazin*, C₇H₄N₃Br. Wie die 3-Chlorverb. unter Zusatz von KBr. F. 122°. — *o-Nitrophenylsenfö*, C₇H₄O₂N₂S. Aus o-Nitranilin u. Thiophosgen auf dem Wasserbade. Gelbe Blättchen aus Eg.; F. 73–74°; ll. in Ä. und A., weniger l. in Eg.; geht beim Stehen in ein Ä. unl. Prod. über, das aus Eg. in gelbbraunen Nadeln krystallisiert und bei 189–190° schm. — *o-Nitrophenylthioharnstoff*, C₇H₇O₂N₂S. Beim Eintragen von o-Nitrophenylsenfö in sd. alkoh. NH₃. Gelbe Krystalle aus A., F. 136°; etwas l. in Ä.; ll. in Alkalien mit hellroter Farbe. — *o-Nitrophenylcyanamid*. Aus dem o-Nitrophenylthioharnstoff beim Kochen mit alkoh. Alkalien neben Äthylmercaptan oder beim Hinzufügen von Mercurialzls. zu der Lsg. in Alkalien. — *α-Phentriazoxinmercaptan* (I.) Beim kurzen Kochen der Lsg. des o-Nitrophenylthioharnstoffs in verd. NaOH. Dunkelrote Nadeln aus A., F. 184°; unl. in Ä.; wl. in A. und Eg.; ll. in Alkalien und Ammoniak mit tieferer Farbe. — *Disulfid*, C₁₄H₈O₄N₂S₂. Aus dem Mercaptan in NH₃ mittels Ferricyankaliumls. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 205°. — *3-Phentriazinmercaptan* (XI.). Aus Phentriazoxinmercaptan in verd. NaOH mittels Zinkstaubs. Gelblicher, fester Körper. F. 208–209°. Läßt sich nicht umkrystallisieren. L. in Alkalien u. NH₃ mit dunkelbrauner Farbe. — *Phentriazoxinmercaptanmethyläther*, C₈H₇ON₂S. Aus dem entsprechenden Mercaptan in Alkalien mittels Dimethylsulfats. Grünlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 123°; l. in A. und Ä. — *Phentriazinmercaptanmethyläther*, C₈H₇N₂S. Man reduziert die eben beschriebene Azoxinverb. mit Sn und HCl und oxydiert die erhaltene Dihydrotriazinverb. an der Luft. Gelbe Nadeln aus A.; F. 104°; l. in Ä., A., Eg.; wl. in W. — *o-Nitro-a,b-diphenylthioharnstoff*. Aus o-Nitrophenylsenfö und Anilin in Ggw. von etwas salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade. Gelbe Krystalle aus Eg.; F. 142°; l. in A.; unl. in Ä.; ll. in Alkalien; weniger l. in NH₃. — *o-Nitro-a,b-diphenylguanidin*. Aus Nitrodiphenylthioharnstoff in sd. alkoh. NH₃ mittels gelben Quecksilberoxyds. Gelbe Nadeln aus A.; F. 115°; ll. in verd. SS.; l. in A. und Ä. — *3-Phenylamino-α-phentrioxazin*, *3-Phenylamino-1,2,4-phentriazin-1-oxyd* (II.). Beim Kochen des Nitrodiphenylguanidins mit Natronlauge. Orangefarbene Nadeln aus A.; F. 197°; l. in A.; unl. in Ä.; unl. in verd. SS.; l. in konz. SS. — *3-Phenylaminophentriazin* (IV.). Man reduziert das Phenylaminophentriazoxin mit Sn und HCl und oxydiert die erhaltene Dihydroverb. in Ggw. von Alkalien an der Luft. Orangefarbene Nadeln aus A.; F. 197°. L. in A., Ä. u. verd. SS. — *3-Phenylamino-β-phentriazoxin*, *3-Phenylamino-1,2,4-phentriazin-2-oxyd* (VI.). Aus dem Phenylaminophentriazin in Eg. mittels 33%ig. Wasserstoffsperoxyds. Gelbe Blättchen; F. 163°. — *m-Nitrophenylguanidin*, C₇H₅O₂N₄. Gelbe Blättchen aus Essigester; F. 145°; ll. in A. und verd. Essigsäure; wl. in W. u. Ä. — *Nitrat*, C₇H₅O₅N₄. Weiße Krystalle aus salpetersäurehaltigem W.; F. 203°. — *p-Nitrophenylguanidin*, C₇H₅O₂N₄. Orangerote Blätter aus Essigester; F. 188°. Nitrat u. Sulfat sind weiß und wl. — *α,α-Diphenylguanidin*, (C₆H₅)₂N·C(:NH)·NH₂. Aus

Diphenylamin u. Cyanamid in A. mittels HCl. Krystalle aus Essigester; F. 142°; wird beim Kochen mit NaOH unter B. von Diphenylamin zers. — *Nitrat*. Weiße Nadeln; F. 207°; wl. — *β-Naphthylguanidin*, $C_{11}H_{11}N_3$. Weiße Blättchen aus Bzl.; F. 140°; ll. in verd. Essigsäure. — *Nitrat*. F. 154°. — *Phenylbenzoylguanidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Beim Kochen von Benzoylcyanamid mit Anilin und etwas konz. HCl. Weiße Blättchen aus A.; F. 199°. — *m-Nitrophenylbenzoylguanidin*, $C_{14}H_{12}O_3N_4$. Aus m-Nitranilin und Benzoylcyanamid wie die vorhergehende Verb. Schwachgelbe Nadeln aus A.; F. 232°; unl. in SS. — *p-Nitrophenylbenzoylguanidin*, $C_{14}H_{12}O_3N_4$. Gelbe Krystalle, F. 219°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1248—61. 22/9. [26/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Rudolf Fabinyi und Tibor Széki, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Apiolaldehyd. Darstellung des Apiolaldehyds*. Wie die Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1218; C. 1906. I. 1659) gezeigt haben, entstehen bei der Einw. von Organomagnesiumverb. auf Asarylaldehyd keine sekundären Alkohole, sondern ätherartige Verb., die aus 2 Mol. der Carbinole durch Wasserabspaltung entstehen. Entsprechende Verss. mit dem Apiolaldehyd führten je nach den Versuchsbedingungen anomal zu ätherartigen Verb. oder normal zu sekundären Alkoholen. — *Dimethoxymethylendioxyphenylmethylcarbinol*, $CH_2 : O_2 : C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Aus Apiolaldehyd in Bzl. mittels Methylmagnesiumjodid in Ä. unter starker Kühlung. Krystalle aus Bzl. + PAe.; F. 52°; ll. — *Symm. Didimethoxymethylendioxyphenyläthyläther*, $[CH_2 : O_2 : C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)]_2O$. Aus Apiolaldehyd in lauwärmer Benzollsg. mittels Methylmagnesiumjodid. Krystalle aus A.; F. 122°. — *Dimethoxymethylendioxyphenyläthylcarbinol*, $CH_2 : O_2 : C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. Aus Apiolaldehyd in Bzl. mittels Äthylmagnesiumjodid in Ä. unter starker Kühlung. Krystalle aus Bzl. und PAe.; F. 54°. — *Symm. Didimethoxymethylendioxyphenylpropyläther*, $[CH_2 : O_2 : C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH(C_2H_5)]_2O$. Aus Apiolaldehyd und Äthylmagnesiumjodid ohne Kühlung. Krystalle aus A.; F. 112°. — *Phenyl-dimethoxymethylendioxyphenylcarbinol*, $CH_2 : O_2 : C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Aus Apiolaldehyd und Phenylmagnesiumjodid. Krystalle aus Bzl., F. 72°. — Bei der Oxydation des Isoapiols durch Chromsäure, bezw. Kaliumbichromat erhält man den *Apiolaldehyd* nur in schlechter Ausbeute. Zweckmäßiger oxydiert man das Isoapiol in alkoh. Lsg. durch Zugabe von Äthylnitrit und konz. HCl. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt 40—45%. Apiolsäure entsteht hierbei nicht. — Asaron läßt sich mit Äthylnitrit gleichfalls in guter Ausbeute zu *Asarylaldehyd* oxydieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1335—39. 22/9. [13/8.] Kolozsvár. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

S. Lindenbaum, *Über β-methylierte Zimtsäuren*. Der Vf. sieht sich durch die Mitteilung von STÖERMER, GRIMM u. LAAGE (S. 372) über β-alkylierte Zimtsäuren veranlaßt, kurz über einige Beobachtungen auf dem gleichen Gebiet zu berichten. Das von SCHROETER (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 5; C. 1908. I. 832) für die Darst. von β-substituierten Zimtsäuren angegebene Verf., das in der Kombination von Ketonen mit Jodessigester und Magnesium besteht, liefert mäßige Ausbeuten und ist kostspielig. Der Vf. hat daher den Jodessigester durch Bromessigester und das Magnesium durch Zink ersetzt. Bei dem Vers., nach dem so abgeänderten Verf. die β-Methylzimtsäure darzustellen, wurde an Stelle dieser S. reiner β,β-Methylphenylhydracrylsäureester, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, erhalten. Die Überführung des Hydracrylsäureesters in den β-Methylzimtsäureester erfolgt am besten in sd. Bzl. unter Benutzung von Phosphorychlorid als wasserentziehendes Mittel. Die Ausbeute der aus dem Ester gewonnenen β-Methylzimtsäure übertrifft die nach dem SCHROETERschen Verf. ganz erheblich. — β,β-Methylphenyl-

Hydracrylsäureester, $C_{12}H_{16}O_8$. Aus Acetophenon, Bromessigsäureäthylester und Zn in Bzl. Fast farbloses Öl; Kp.₁₅ 146—147°. — β -*Methylzimsäureester*, $C_{12}H_{14}O_2$. Aus dem eben beschriebenen Ester und $POCl_3$ in sd. Bzl. Dickes, fast farbloses Öl. Kp._{16,5} 146—148°. — β -*Methylzimsäure*, $C_8H_8 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$. Beim Kochen ihres Esters mit alkoh. KOH. — Bei der Umsetzung von p-Methylacetophenon mit Bromessigsäureäthylester und Zn in Bzl. entsteht ein Gemisch des p, β -Dimethylzimsäureesters mit dem entsprechenden Hydracrylsäureester. — *p, β -Dimethylzimsäureester*, $C_{13}H_{16}O_2$. Aus dem eben erwähnten Gemisch mittels $POCl_3$ in sd. Bzl. Hellgelbes, dickes Öl; Kp.₁₄ 158—159°. — *Stabile p, β -Dimethylzimsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H$. Aus dem Ester mittels alkoh. KOH neben der labilen Säure. F. 134°. — *Labile p, β -Dimethylzimsäure*. Derbe Prismen aus PAe.; F. 93°; geht beim Stehen ihrer Acetylchloridlg. in die stabile S. über. — *p-Methoxy- β -methylzimsäureester*, $C_{13}H_{16}O_6$. Man setzt p-Methoxyacetophenon mit Bromessigester und Zn in Bzl. um und destilliert. Fast farbloses Öl; Kp.₁₄ 182—184°. — *p-Methoxy- β -methylzimsäure*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$. Aus dem Ester mittels alkoh. KOH. F. 153°. — β , β -*Methyl-o-anisylhydracrylsäureester*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus o-Methoxyacetophenon, Bromessigsäureäthylester und Zn in Bzl. Fast farbloses Öl; Kp.₁₀ 159—161°. — *o-Methoxy- β -methylzimsäureester*, $C_{13}H_{16}O_6$. Aus der eben beschriebenen o-Methoxyverb. mittels $POCl_3$. Fast farbloses Öl; Kp.₁₀ 156—158°. — *o-Methoxy- β -methylzimsäure*. Aus dem Ester mittels alkoh.-KOH. Man erhält ein Gemisch der beiden stereoisomeren Formen. Aus diesem gewinnt man beim Behandeln mit Acetylchlorid die *stabile Form* (Tafeln und Prismen aus Lg., F. 95°) neben wenig β -Methyleumarin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1270—74. 22/9. [10/8.] Witten [Ruhr]. Chem. Lab. d. Vf.) SCHMIDT.

H. Simonis, *Über Perjodide in der Cumarinreihe*. DOX u. GAESSLER (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 114; C. 1917. I. 954) haben bei der Einw. von Jodkaliumlsg. auf Cumarin in W. ein Prod. erhalten, dem sie die Formel $(C_6H_6O_2)_2J$ erteilen. Nach der Unters. des Vfs. ist aber Jodkalium ein Bestandteil der Verb. Es handelt sich nicht, wie die genannten Autoren annehmen, um eine durch Jodkalium verunreinigte Verb. $(C_6H_6O_2)_2J$, bzw. $(C_6H_6O_2)_4J_2$, sondern um ein unter den von ihnen gewählten Bedingungen mehr oder weniger durch (adsorbiertes?) Cumarin verunreinigtes Jodkaliumperjodid von der Formel $4C_6H_6O_2 \cdot KJ \cdot J_2 + H_2O$. Arbeitet man in wss. Lsg. (ohne Alkalizusatz) und nimmt die Menge des Jodkaliums nicht zu gering, so erhält man stets Fällungen, deren Analyse zu obiger Formel führt. Abweichende Arbeitsbedingungen geben Prodd., die trotz gleichartigen Aussehens und gleichen Schmelzpunktes verschiedene Zus. aufweisen. MORGAN u. MICKLETHWAIT (Journ. Chem. Soc. London 87. 868; C. 1906. II. 337) erhielten aus Cumarin und jodhaltiger Jodwasserstoffsäure eine Verb. $4C_6H_6O_4 \cdot HJ \cdot J_2$; als das 1 Mol. W. enthaltende Kaliumsalz dieser komplexen S. kann das obige Cumarinjodkaliumperjodid aufgefaßt werden. Verss., die Rk. auf das Dihydrocumarin, sowie auf das 2-Thiocumarin u. Derivate des Cumarins mit aufgespaltenem Lactoring zu übertragen, schlugen fehl. Dagegen zeigen im Pyronkern oder im Benzolkern alkylierte Cumarine die Rk. Analoge Verbb. entstehen, wenn man im Jodkalium des Perjodids das Jod durch Brom und das Kalium durch Rubidium, Caesium, Natrium oder Lithium ersetzt — allerdings nicht gleichzeitig mit dem Ersatz des Jods durch Brom. Auch kann in das Molekül des Perjodids an Stelle eines adsorbierten Jodatoms Quecksilberjodid treten.

Cumarinjodkaliumperjodid, $4C_6H_6O_2 \cdot KJ \cdot J_2 + H_2O$. Beim Hinzufügen einer h. wss. Jodjodkaliumlsg. zu einer jodkaliumhaltigen wss. Lsg. von Cumarin. Dunkelgrüne, bronzeglänzende Nadeln aus Jodjodkaliumlsg.; F. 92—93°; löst sich in organ. Lösungsmitteln unter Zers. Zerfällt beim Kochen mit W. unter Abscheidung von

Jod u. Cumarin. Zers. sich beim Erhitzen auf dem Platinblech unter B. von Jod, Jodkalium und Cumarin. Bei der Einw. von rauchender HCl in mäßiger Wärme entsteht das Cumarinjodhydratperjodid, $4C_9H_6O_2 \cdot HJ \cdot J_3$, neben Chlorkalium. — *Cumarinnatriumjodidperjodid*, $4C_9H_6O_2 \cdot NaJ \cdot J_3$. Kupferglänzende, violette Nadeln; F. 86–87°. — *Cumarinlithiumjodidperjodid*, $4C_9H_6O_2 \cdot LiJ \cdot J_3$. Bronze grüne, bläulich schimmernde Nadeln; F. etwa 38°. — *Cumarinrubidiumjodidperjodid*, $4C_9H_6O_2 \cdot RbJ \cdot J_3 + H_2O$. Cantharidenglänzende Krystalle; F. 86–87°. — *Cumarincaesiumjodidperjodid*, $4C_9H_6O_2 \cdot CsJ \cdot J_3 + H_2O$. Grünlichbraune, irisierende Nadeln; F. 72 bis 73°. — *Cumarinkaliumquecksilberjodidperjodid*, $4C_9H_6O_2 \cdot KJ \cdot HgJ_2 \cdot J_2$. Bronzebraune Nadeln; F. 96°. — *Cumarinbromkaliumperjodid*, $4C_9H_6O_2 \cdot KBr \cdot J_3$. Aus Cumarin, Jod u. Bromkalium in W. Goldgrüne Nadeln; F. 74–76°. — *3-Methylcumarinjodkaliumperjodid*, $4C_{10}H_8O_2 \cdot KJ \cdot J_3 + H_2O$. Aus 3-Methylcumarin in verd. A. mittels Jodjodkaliumlsg. Spinatgrüne Nadeln; F. 100°. — *4,7-Dimethylcumarinjodkaliumperjodid*, $4C_{11}H_{10}O_2 \cdot KJ \cdot J_3$. Dunkelgrüne Nadeln; F. 115°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1137–42. 22/9. [28/6] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)
SCHMIDT.

H. Thoms und P. Runze, *Über Salze und Ester der d-Camphersäure*. Aus der wss. Lsg. von d-Camphersäure u. $\frac{1}{2}$ Mol. Na_2CO_3 läßt sich durch wiederholtes Ausschütteln mit Ä. ungefähr die Hälfte der verwendeten S. gewinnen, während neutrales Camphorat in der Lsg. verbleibt. Mit Rücksicht auf eine beabsichtigte Prüfung saurer Phenolcamphersäureester in in W. l. Form für therapeutische Verwendung war die Unters. von Interesse, wie sich solche Ester bzgl. der Salzbildung verhalten. Es wurden die entsprechenden Ester mit den drei Kresolen hergestellt und der o-Kresolester in der erwähnten Beziehung untersucht. Alkalisalze konnten nicht erhalten werden. Die mit KOH neutralisierten alkoh. Lsgg. zers. sich beim Verdampfen des A. zu o-Kresol, freier Camphersäure und neutralem Camphorat. Auch die in alkoh., bezw. äth. Lösungen erhältlichen Salze mit NH_3 , NH_4CH_3 , $NH(C_2H_5)_2$, sowie die aus der mit Alkali genau neutralisierten Lsg. fällbaren Salze mit Cu, Zn, Fe, Ca u. Pb zers. sich leicht, besonders beim Erhitzen mit A. oder W. Mit Chinin, Pyridin, Piperidin, Chinolin oder Hydrazinhydrat konnten keine Salze erhalten werden. Ebenso wenig gelang die Darst. des Anilids, an dessen Stelle unter Abspaltung von o-Kresol *Campheranilsäure* (F. 204°) beim Kochen des sauren Esters mit Anilin entstand.

Mono-o-kresol-d-camphersäureester, $C_8H_{14}(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. o-Kresol, in der 12-fachen Menge Xylol gel. und mit 1 Mol. gepulvertem NaOH bis zur B. des Kresolnatriums geschüttelt, wurde mit 1 Mol. d-Camphersäureanhydrid auf der Schüttelmaschine behandelt. Die abgeschiedene gelatinöse M. wurde in W. gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Ä. ausgeschüttelt. Der aus diesem nach Trocknen mit $CaCl_2$ u. Absaugen im Vakuumexsiccator gewonnene Ester wurde aus verd. A. umkrystallisiert. Glänzende Nadeln, F. 127°, $[\alpha]_D^{20} = +66,18^\circ$ (in 5,7% ig. alkoh. Lsg.). — $C_8H_{14}(CO_2NH_4)CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, feinpulveriger Nd. bei vorsichtigem Zusatz von alkoh. NH_3 zu dem in A. + Ä. gel. Ester. — $[C_8H_{14}(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2]_2Cu$. Zers. sich bei Erhitzen auf 100° oder mit W. — *Methylaminsalz*, weiße, prismatische Krystalle ohne F. — *Diäthylaminsalz*, aus äth. Lsg. durch PAe. gefällt, weiße Krystalle, F. 109–110°. — *Mono-m-kresol-d-camphersäureester*. Darst. wie bei o-Verb., farblose Krystalle, F. 98°. — *Mono-p-kresol-d-camphersäureester*, farblose, glänzende Krystalle, F. 102–103°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1217–21. 22/9. [12/7.; 18/6.*] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.)
SPIEGEL.

H. Thoms und G. K. W. Zehrfeld, *Die Ermittlung von Spaltungen organisch-saurer Salze in wässrigen Lösungen mit Hilfe von Leitfähigkeitsbestimmungen*. Die von KÜSTER (Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 225; C. 1905. I. 61) bei schwächeren SS.

beobachtete Unregelmäßigkeit, daß der Knick in der Leitfähigkeitskurve bei der Neutralisation zu früh eintritt, könnte auch Folge einer Neugruppierung der vorhandenen Ionen sein. Gelegenheit zu diesbezüglichen Unterss. gab das Verhalten der *d*-Camphersäure (vgl. vorsteh. Ref.). Es wurde der Widerstand einer bei sämtlichen Bestst. gleichen Gesamtmenge einer Lsg. von $\frac{1}{100}$ -n. *d*-Camphersäure mit wechselnden Zusätzen von $\frac{1}{100}$ -n. NaOH bestimmt. Dabei kann sich neben der schlecht leitenden freien S. das verhältnismäßig gut leitende neutrale Salz bilden. Die Kurve zeigte demgemäß nach ganz kurzem Abstieg fortdauernden erheblichen Anstieg; der kurze Abstieg weist darauf hin, daß sich anfangs, wenn auch nur in geringer Menge, eine noch schlechter als die reine S. leitende Verb. bildet, und diese kann nur das gesuchte saure Salz sein. Bestimmt man nun die Kurve in immer stärker konz. Lsgg., so rückt der Knick immer weiter nach rechts, zur Mittelabszisse. Nach Absättigung einer bestimmten Menge Camphersäure mit nur einem Äquivalent NaOH u. Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade wurde in der Tat ein weißes, nicht hygroskopisches Salz erhalten, das nach sorgfältigem Zerreiben und mehrtägigem Trocknen im Vakuumexsiccator über CaCl_2 an wasserfreien Ä. keine Camphersäure abgab, während seiner wss. Lsg. durch Ausschütteln mit Ä. wieder etwa die Hälfte dieser S. entzogen werden könnte. — Bei Weinsäure sollte die Kurve bis zur B. des Bitartrats (1 Äquivalent NaOH) ab-, dann wieder ansteigen; doch ist auch hier der Knickpunkt etwas nach links verschoben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1221—27. Mit 1 Abbildung. 22/9. [12/7. 18/6.*] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

H. Thoms und Th. Sabalitschka, *Über die Spaltung saurer Salze in Neutralsalze und freie Säuren in wässrigen Lösungen*. Wie aus der wss. Lsg. des sauren Na-Salzes der *d*-Camphersäure (vgl. vorsteh. Ref.), läßt sich auch aus wss. Lsgg. der sauren Na-Salze der *l*-Isocamphersäure, der Phthalsäure und der Isophthalsäure ein Teil der vorhandenen S. durch Ausschütteln mit Ä. entfernen. Diese Vorgänge vollziehen sich nach den Gesetzen vom chemischen Gleichgewicht, der chemischen Massenwirkung und der chemischen Statik. Das bei den Verss. mit Phthalsäure erforderliche langdauernde Ausäthern dürfte zum Teil auf der etwa gleichen Löslichkeit dieser S. in W. und in Ä. beruhen; es ist aber anzunehmen, daß freie S. in merklichen Mengen in der Lsg. dieser sauren Salze von vornherein vorhanden ist. Die Spaltung findet zwar bei Ggw. von W. statt, doch erkennen Vf. diesem nur die Rolle des dissoziierenden Lösungsmittels zu, während die teilweise Umlagerung des sauren Salzes in Neutralsalz u. freie S. auf andersartiges Zusammen-treten der Ionen zurückgeführt wird, Hydrolyse im wirklichen Sinne, bei der die Ionen des W. sich beteiligen, nicht angenommen wird. Nur beim normalen Phthalat fand sich eine solche; aus der Lsg. des sauren Salzes wurde durch Ä. nicht nur der saure Anteil der S. herausgenommen, sondern auch noch solche aus der erhaltenen Lsg. des neutralen Salzes. Die Annahme über die Spaltung der sauren Salze stimmt überein mit Angaben von HINRICHSSEN (Handbuch der anorganischen Chemie [ABEGG-AUERBACH], Bd. II, 1. Abt., S. 381) über KHSO_4 . Das danach in der wss. Lsg. zu erwartende K_2SO_4 konnte durch wiederholte Fällung mit A. in reinem Zustande isoliert werden. — Die sauren Camphorate von K, Na, Li und NH_4 verhalten sich in wss. Lsg. gegen Ä. sehr annähernd gleich, dem positiven Metallion kommt also für die Spaltung nur ein geringer Einfluß zu. — Aus wss. Lsg. von $\text{KH}(\text{CO}_2)_2$ ließ sich keine Oxalsäure ausäthern. Man kann annehmen, daß dieses Salz bei den benutzten Verdünnungsgraden hauptsächlich nur in die Ionen K' und $\text{H}(\text{CO}_2)_2'$ dissoziiert ist, oder daß in dem System K' , H' u. $[(\text{CO}_2)_2]''$ kein merkliches Bestreben besteht, zu neuen leicht dissoziierten Stoffen zusammenzutreten. Aus wss. Lsg. von Kleesalz des Handels, das sich als Gemisch von Bi-

und Tetraoxalat erwies, ließ sich die über das Bioxalat hinausgehende Menge S. ausschütteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1227—35. 22/9. [12/7. 18/6.*] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

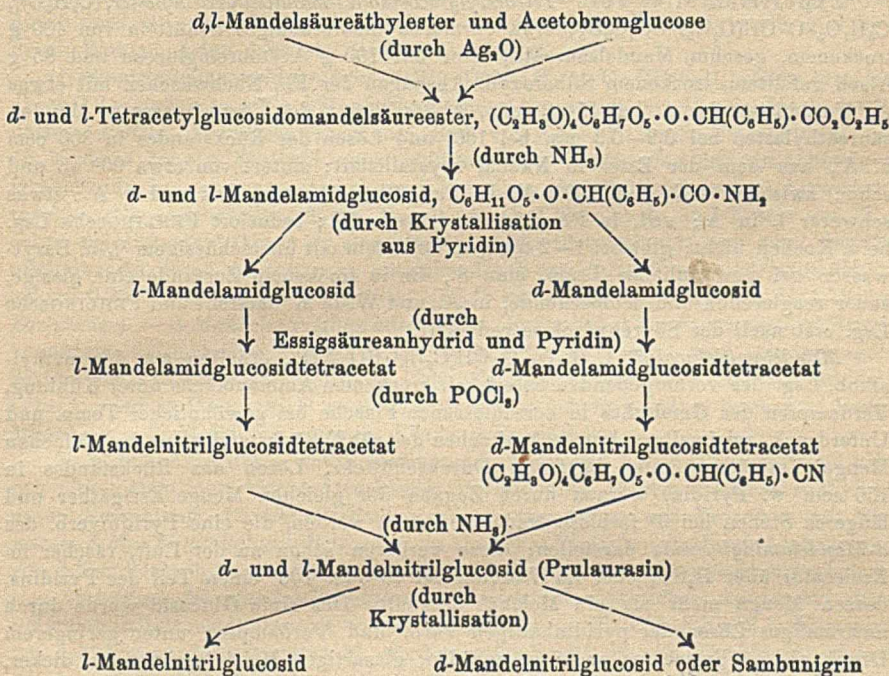
A. Windaus und Daisy Bernthsen-Buchner, *Synthese des 4-Oxy-1-[β-aminoäthyl]-naphthalins*. Die Vff. haben das 4-Oxy-1-[β-aminoäthyl]-naphthalin, $C_{10}H_8(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, dargestellt, um es auf seine physiologische Wirksamkeit zu prüfen. Als Ausgangsmaterial dient die nach der PERKINSschen Methode erhaltliche β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-acrylsäure, $C_{10}H_8(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Diese gibt bei der Reduktion die β-[4-Methoxynaphthyl]-propionsäure, $C_{10}H_8(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; letztere läßt sich nach dem CURTIUSSchen Verf. über Ester, Hydrazid und Azid in das Urethan $C_{10}H_8(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ überführen, das beim Kochen mit Salzsäure das obige Amid liefert. — β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-acrylsäure (ROUSSET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 814; C. 97. II. 800). Beim Kochen von 1 Tl. Methyläthernaphtholaldehyd mit 5 Tln. Essigsäurealdehyd und 2,5 Tln. essigsäurem Na. — β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-propionsäure, $C_{14}H_{14}O_3$. Aus der „Acrylsäure“ mittels Natriumamalgams oder besser in Sodalsg. mittels Wasserstoffs in Ggw. von kolloidalem Palladium. Nadeln aus Methylalkohol; F. 165—166°; ll. in A., weniger l. in Aceton und Ä., fast unl. in W. — Hydrazid, $C_{14}H_{16}O_2N_2$. Man führt die „Propionsäure“ durch alkoh. HCl in den Ester über u. kocht diesen mit Hydrazinhydrat. Nadeln aus absol. A.; F. 155—156°; ll. in h. A., weniger l. in Ä.; swl. in W. — Urethan, $C_{16}H_{16}O_3N$. Man führt das Hydrazin in sehr verd. HCl bei 0° mittels $NaNO_2$ in das gelbe Azid über und kocht letzteres mit A. Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 116—117°; ll. in A., weniger l. in Ä.; swl. in W. — 4-Oxy-1-[β-aminoäthyl]-naphthalin. Salzsaures Salz, $C_{12}H_{14}ONCl$. Beim Kochen des Urethans mit konz. HCl. Vierseitige Blättchen aus absol. A. + absol. Ä.; sintert bei 232°; schm. bei 239—240° (Zers.); ll. in W. u. A.; wl. in Aceton; fast unl. in Ä. Gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung. Zeigt nur eine geringe physiologische Wrkg. — Dibenzozat, $C_{26}H_{24}O_2N$. Aus dem salzsauren Amin mittels NaOH und Benzoylchlorid. Nadeln aus A. + W.; F. 203—204°; wl. in A., Aceton, Essigester; swl. in Ä.; unl. in W. — Diacetat, $C_{16}H_{17}O_2N$. Beim Kochen des salzsaurenamins mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Prismen aus verd. Methylalkohol; F. 139—140°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1120—23. 22/9. [25/6.] Göttingen. Allgem. chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Em. Bourquelot, M. Bridel und A. Aubry, *Krystallisation und Eigenschaften eines früher durch biochemische Synthese erhaltenen Glycerin-β-monoglucosids*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 16. 77—79. 1/8. — C. 1917. II. 154.) POSNER.

Emil Fischer und Max Bergmann, *Synthese des Mandelnitrilglucosids, Sambunigrins und ähnlicher Stoffe*. Die Synthese cyanhaltiger Glucoside gelang in folgender Weise. Durch Schütteln von inaktivem Mandelsäureäthylester mit Acetobromglucose und Silberoxyd entsteht der offenbar aus einem Gemisch von 2 Stereoisomeren bestehende Tetractylglucosidomandelsäureäthylester, der durch Ammoniak in ein Gemisch der Glucoside von d- und l-Mandelamid übergeführt wird. Beide Amide, die durch Krystallisation aus Pyridin getrennt werden können, lassen sich durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin leicht in Tetractylderivate der nachstehenden Formel $(C_2H_3O)_4C_6H_7O_5 \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ umwandeln, die beim Erwärmen mit $POCl_3$ recht glatt die gut krystallisierenden Mandelnitrilglucosid-tetracetate, $(C_2H_3O)_4C_6H_7O_5 \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, geben. Ersteres ist identisch mit der schon bekannten Acetylverb. des alten Mandelnitrilglucosids, das andere konnte

auch aus dem Sambunigrin durch Behandlung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid erhalten werden.

Die Abspaltung der Acetylgruppen aus den Mandelnitrilglucosidtetraacetaten gelang durch Behandlung mit methylalkoh. Ammoniak bei 0°. Das so erhaltene Gemisch von *d*- und *l*-Mandelnitrilglucosid konnte durch Krystallisation in die beiden Bestandteile zerlegt werden. Nachstehendes Schema zeigt den Gang der Synthese:



Anschließend wird ein Überblick über die Geschichte des Mandelnitrilglucosids gegeben.

Der überaus schnelle Konfigurationswechsel oder, mit anderen Worten, die sehr leichte partielle Racemisierung der beiden Mandelnitrilglucoside durch Basen hängt vermutlich mit einem Strukturwechsel zusammen. Geht nämlich das Cyanid der Formel I. unter dem Einfluß der Base in die isomere Form II. über, so würde die Asymmetrie des durch den Stern bezeichneten Kohlenstoffatoms verschwinden, und bei der Rückverwandlung in das erste Cyanid müßte dann ein Gemisch der beiden Mandelnitrilglucoside entstehen, deren Menge auch im Endzustand nicht gleich zu sein braucht. Die beiden Mandelnitrilglucoside werden ebenso wie das Amygdalin durch eine ammoniakal. Lsg. von Bleiacetat gefällt. Durch Emulsin werden die beiden Mandelnitrilglucoside und das *d*-Mandelamidglucosid hydrolysiert, das *l*-Mandelamidglucosid dagegen nicht. Die Vff. hoffen, daß das von der Mandelsäure zum Mandelnitrilglucosid führende Verf. sich auf zahlreiche Oxyssäuren übertragen lassen wird, und daß aus den Acetobromderivaten der Maltose, Cellobiose, Lactose usw. Glucoside vom Typus des Amygdalins dargestellt werden können.

Durch Anwendung des verbesserten Acetylierungsverf. auf das Glucosid des Glykolamids wurde dessen Tetracetylverb. erhalten, aus der mit POCl_3 das Tetr-

Aceton, Bzl. und Chlf.; zll. in k. A.; wl. in Ä.; fast unl. in PAe.; zll. in kochendem W.; $[\alpha]_D^{20} = -16,34^\circ$ (0,1569 g gel. in 1,7229 g Aceton); $[\alpha]_D^{18}$ (nach nochmaligem Umlösen) $= -16,53^\circ$ (0,1566 g gel. in 1,7155 g Aceton); gibt bei 3-stdg. Stehen der mit gesättigtem methylalkoh. Ammoniak versetzten methylalkoh. Lsg., Verdampfen der Fl. an der Wasserstrahlpumpe, zweimaliges Auskochen des Rückstandes mit Essigäther, Lösen des Rückstandes in W. und Eindunsten im Vakuum-exsiccator das *d*-Mandelamidglucosid als amorphe, in ganz trockenem Zustand spröde M., die in Löslichkeit, Verhalten gegen FEHLINGSche Lsg. und Hydrolyse durch verd. SS. der l-Verb. gleicht, dagegen mit Pyridin keine Krystalle gibt und durch Emulsin keine deutliche Hydrolyse erleidet.

l-Mandelnitriilglucosidtetraacetat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_4 \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$, erhalten durch Übergießen von 5 g *l*-Mandelamidglucosidtetraacetat mit 15 ccm frisch destilliertem POCl_3 , Erwärmen in einem Bad von $68-70^\circ$ unter Umschütteln, ca. 15 Minuten langes Erhitzen nach völliger Lsg., Verdampfen des überschüssigen Oxychlorids bei geringem Druck und Verreiben des Rückstandes mit Eiswasser; rosettenartig angeordnete, flache Nadeln durch Lösen in A. und Zusatz von W.; schm. bei $139-140^\circ$ (korr.) zu einer farblosen Fl.; identisch mit dem aus *l*-Mandelnitriilglucosid durch Acetylierung entstehenden Körper; $[\alpha]_D^{25} = -24,01^\circ$ (0,0501 g gel. in 0,9355 g trockenem Essigäther); $[\alpha]_D^{23} = -23,96^\circ$ (0,0843 g gel. in 1,5845 g Essigäther). — *d*-Mandelnitriilglucosidtetraacetat, in ähnlicher Weise erhalten, zentrisch vereinigte, prismatische Nadelchen aus h. A. oder W.; schm. nach sehr geringem Sintern bei $125-126^\circ$ (korr.); sl. in Chlf., Essigäther, Aceton; ll. in Bzl. und Eg.; l. in Ä.; zwl. in PAe.; $[\alpha]_D^{23} = -52,4^\circ$ (0,0297 g gel. in 0,7421 g trockenem Essigäther); $= -52,5^\circ$ (0,0809 g gel. in 1,6186 g Essigäther).

10 g aus Amygdalin durch Hefenauszug bereitetes *l*-Mandelnitriilglucosid gibt bei Übergießen mit 15 ccm trockenem Pyridin und 15 ccm Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung, 15-stdg. Stehenlassen des Gemisches und Verreiben mit Eiswasser *l*-Mandelnitriilglucosidtetraacetat; in ähnlicher Weise wurde durch Acetylierung von *d*-Mandelnitriilglucosid (Sambunigrin) das *d*-Mandelnitriilglucosidtetraacetat erhalten.

Verseifung des Mandelnitriilglucosidtetraacetats mit methylalkoh. Ammoniak. 10 g *l*-Mandelnitriilglucosidtetraacetat werden in 300 ccm w. CH_3OH gel. und in Eiswasser gut gekühlt; zu der erstarrten M. werden unter Schütteln und Eiskühlung 45 ccm mit trockenem NH_3 bei 0° gesättigter CH_3OH hinzugegeben, die nach 20 Minuten langem Schütteln erhaltene Lsg. wird nach 3-stdg. Aufbewahrung in Eis unter vermindertem Druck aus einem Bad von 30° möglichst vollständig verdampft, der Sirup zur Darst. der Bleiverb. des Mandelnitriilglucosids in 100 ccm k. W. gel. und mit einer frischen Mischung aus etwa 130 ccm einer 10%ig. Bleiacetatlg. und 40 ccm 14-n. Ammoniak versetzt, der amorphe Nd. mit wenig stark verd. Ammoniakwasser gewaschen und nach Suspension in 100–150 ccm W. unter Schütteln so lange mit verd. H_2SO_4 versetzt, bis die Rk. gegen Kongofarbstoff sauer blieb, nach dem Abfiltrieren vom PbSO_4 die überschüssige H_2SO_4 durch genaue Fällung mit Barytwasser entfernt, die filtrierte farblose Fl. unter stark vermindertem Druck verdampft (bis hierher sind alle Operationen möglichst rasch hintereinander und jedenfalls am selben Tage auszuführen), darauf Erwärmen des hinterbleibenden Sirups mit 100 ccm Essigäther, Zugabe von 150 ccm Ä. und Abgießen der durch Schütteln möglichst geklärten Fl., Vertreiben des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, Lösen des Rückstandes in wenig trockenem Essigäther und langsame Zugabe von Ä., wobei *Prulaurasin* als farbloser Krystallbrei erhalten wird; $[\alpha]_D^{20} = -53,06^\circ$ (0,0254 g gel. in 0,7233 g W.), während andere Präparate für $[\alpha]_D^{20}$ die Werte $-54,5$, $-54,1$ und $-51,9^\circ$ ergaben. Aus der Bleiverb. läßt sich das Mandelnitriilglucosid auch mittels H_2S gewinnen; hierbei leitet man in die wss. Aufschlammung der Verb. kurze Zeit H_2S ein und schüttelt kräftig um, wiederholt dies, bis sich

der weiße Nd. völlig in schwarzes Schwefelblei verwandelt hat, saugt sogleich vom Nd. ab, dampft das bleifreie Filtrat zum Sirup ein, den man 2—3 mal mit einer Mischung von 100 cem trockenem Essigäther und 150 cem trockenem Ä. auszieht, verdampft die vereinigten Extrakte unter vermindertem Druck, erhitzt den erhaltenen Sirup zur Entfernung des Schwefels in wss. Lsg. mit etwas frisch gefälltem HgO bis nahe zur Siedetemp., solange noch Schwärzung des Oxyds erfolgt, löst den nach Filtration und Vertreiben des W. hinterbleibenden Rückstand in Essigäther, worauf man durch Zusatz von Ä. die Krystalle des Mandelnitrilglucosids erhält. Das Mandelnitrilglucosid verhält sich beim Erhitzen im Capillarrohr ähnlich dem von CALDWELL und COURTAULD durch Einw. von Baryt auf Mandelnitrilglucosid erhaltenen Präparat, das nach Sintern von 120° an bei 123—125° schm., während die Präparate der Vff. innerhalb eines größeren Temperaturintervalles schm., und die entstehende Fl. manchmal erst über 140° ganz klar wurde; durch Verseifung des d-Mandelnitrilglucosidtetraacetats durch methylalkoh. Ammoniak wird ebenfalls *Prulaurasin* erhalten.

Aus der Lsg. von 1 g *Prulaurasin* von $[\alpha]_D = -54,6^\circ$ in 2½ cem h. Amylalkohol wurde nach Zusatz von 15 cem Bzl. bei 24-stdg. Stehen in einer flachen Schale an der Luft ein Krystallbrei erhalten, der mit wenig Essigäther verrieben, abgesaugt und mehrmals mit Essigäther (im ganzen 6 cem) nachgewaschen wurde; er besteht aus Sambunigrin vom F. 151—152,5° (korr.); $[\alpha]_D^{18} = -75,1^\circ$ (0,0225 g gel. in 0,9677 g W.); $[\alpha]_D^{15} = -76,3^\circ$ (0,0092 g gel. in 0,27186 g W.); es wurde durch Überführung in die Tetracetylverb. identifiziert; aus der nach Abscheidung des Sambunigrins verbleibenden Mutterlauge wurden nach mehrstündigem Stehen im Vakuumexsiccator durch langsames Versetzen mit Ä. und Impfen mit einer Spur l-Mandelnitrilglucosid farblose Krystalle erhalten, die zur Reinigung in 6 cem w. Essigäther gel. und mit 3 cem CCl₄ versetzt und geimpft wurden, worauf nach doppelter Wiederholung dieser Operation l-Mandelnitrilglucosid vom F. 149—150° (korr.) und $[\alpha]_D^{21} = -27,0^\circ$ (0,00799 g gel. in 0,21835 g W.) erhalten wurde, das ebenfalls durch Überführung in die Tetracetylverb. identifiziert wurde.

Gegenüber *Emulsin* zeigen die beiden synthetischen Mandelnitrilglucoside gleiches Verhalten, was mit 10%ig. Lsgg. der Glucoside und Verwendung von *Emulsin* in 1/8 vom Gewicht des Glucosids ermittelt wurde; da die beiden Glucoside in bezug auf das asymmetr. C-Atom im Verhältnis von optischen Antipoden stehen, so findet vermutlich die Verwandlung der Glucoside ineinander ebenso unter dem Einfluß des Enzyms wie unter dem ganz verd. Basen statt. — *Heptacetylverb. des Amygdalins*, erhalten durch Acetylierung des krystallwasserhaltigen *Amygdalins* mit Essigsäureanhydrid und Pyridin; Prismen vom F. 171—172° (korr.) aus 50%ig. Ä.; $[\alpha]_D^{18} = -35,83^\circ$ (0,1085 g gel. in 2,1243 g Essigäther); liefert bei Abspaltung der Acetylgruppen mit methylalkoh. Ammoniak, die in ähnlicher Weise wie bei d- und l-Mandelnitrilglucosid durchgeführt wurde, *Amygdalin* zurück.

Glykolamidglucosidtetraacetat, (C₂H₅O)₄C₆H₇O₅ · O · CH₂ · CO · NH₂, erhalten durch ungefähr 1/2-stdg. Schütteln von 7 g gepulvertem Glucosidoglykolsäureamid mit 20 g trockenem Pyridin und 20 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. unter zeitweiser Kühlung und Ausgießen der farblosen Fl. nach 24-stdg. Stehen bei Zimmertemp. in 150 cem Eiswasser; zentrisch angeordnete Nadeln, flache Prismen oder sechsseitige Platten aus h. W.; schm. wasserfrei im Capillarrohr bei 135—136°, wird wieder fest und ist gegen 155—156° (korr.) völlig geschmolzen; ll. in Essigäther, Aceton, Chlf., Eg., w. Bzl. und w. A.; zll. in h. W.; zwl. in Ä. und PAe.; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht; $[\alpha]_D^{20} = -23,83^\circ$ (0,2354 g gel. in 2,6185 g trockenem Aceton). — *Glykolnitrilglucosidtetraacetat*, (C₂H₅O)₄C₆H₇O₅ · O · CH₂ · CN, erhalten durch 20 Minuten langes Erwärmen von 5 g mit 15 cem frisch destilliertem POCl₃ übergossenem, trockenem Amid, darauf Vertreiben des

überschüssigen Oxychlorids bei geringem Druck aus einem Bad von 35°, kräftiges Schütteln des Rückstandes mit 40 ccm w. W. u. Eis, Aufbewahrung bei 0°, Absaugen und Waschen mit k. W.; Platten und Tafeln durch Lösen in w. Aceton und Zugabe der 5—6fachen Menge W. oder aus h. W.; schm. bei 129—130° (korr.); sl. in Aceton; ll. in Essigäther und Bzl.; wl. in k. A., CH₃OH und Ä.; fast unl. in PAe.; wird von w. Alkalien schnell unter Abspaltung von NH₃ zers.; reduziert FEHLINGSche Lsg. auch beim Kochen nicht; gibt bei Behandlung mit methylalkoh. Ammoniak analog wie bei der entsprechenden Verb. des Mandelnitrilglucosids eine amorphe M., in der, nach ihren Rkk. zu schließen, sehr wahrscheinlich das Glucosid des Glykolsäurenitrils enthalten ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1047—69. 14/7. [14/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

G. Cusmano, *Das Chlorophyll*. Die Veröffentlichung ist lediglich eine genaue Wiedergabe der ersten Hälfte des von WILLSTÄTTER am 25. April 1914 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrags: „Über Pflanzenfarbstoffe“ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2831; C. 1914. II. 1361). (Annali chim. applicata 5. 97—117. 1916. Florenz. Chem. Lab. d. Inst. f. höhere Studien.) POSNER.

Hans Fischer, *Über die Konstitution des Kotporphyrins*. Es wurde versucht, die beiden O-Atome, die im Kotporphyrin nicht in Form einer Carboxylgruppe vorhanden sind, auf reduktivem Wege zu entfernen, und zwar mittels der Eg.-HJ-Methode. Die Reduktion gelang nicht, und es ist demnach wahrscheinlich, daß die beiden O-Atome ähnlich wie bei der Bilirubinsäure direkt an Kohlenstoff in den Pyrrolkernen gebunden sind. Die Anwesenheit von Pyrrolkernen im Kotporphyrin wurde durch totale Aufspaltung bewiesen. In der Säurefraktion konnte *Phonopyrrolcarbonsäure* nachgewiesen werden in einer Ausbeute, die ein Molekül etwas übersteigt. Die Basenfraktion fehlte vollkommen. Bei der Oxydation von *Kotporphyrinmethylester* mit PbO₂ oder Chromsäure wurde *Hämätinsäure* ebenfalls in einer Menge, die ein Molekül übersteigt, nachgewiesen. Anhaltspunkte für die B. von Methyläthylmaleinimid konnten nicht erhalten werden. Bei der Behandlung mit Kaliummethylat unter Druck bei hoher Temp. wurde glatt Aufspaltung erzielt und Phyllopyrrolcarbonsäure erhalten. In der Basenfraktion wurde ein gut krystallisierender Körper erhalten, der wegen zu geringer Substanzmenge nicht identifiziert werden konnte. Es handelt sich vielleicht um ein Pyrrolin, da nach den kristallographischen Unterss. von Steinmetz Tetramethyl-, Trimethyl- oder Phyllopyrrol bestimmt nicht vorlagen. In Analogie mit dem Blutfarbstoff kommt die *Tetrachlor- und die Tetrabromverb.* hergestellt werden. Nach den bisher aufgefundenen Eigenschaften nimmt das Kotporphyrin eine Mittelstellung zwischen Blut- und Gallenfarbstoff ein.

Tetrachlorkotporphyrindihydrochlorid, C₃₆H₃₄N₄O₂Cl₆, durch Behandeln des Kotporphyrinmethylesters mit Eg.-HCl-H₂O₂; nadelförmige Prismen mit starkem Oberflächenglanz; in k. 1/10-n. NaOH ll. — *Tetrabromkotporphyrinesterdibromhydrat*, C₃₆H₄₀N₄O₂Br₆, analog der vorhergehenden Verb. hergestellt. Hier tritt keine Verseifung der Estergruppen ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 14—24. 27/9. 1916. Inst. f. angew. med. Chem. Innsbruck.) PFLÜCKE.

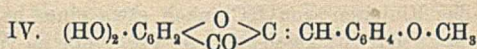
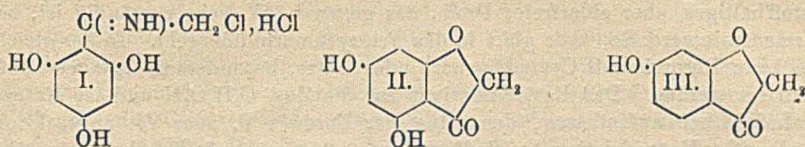
Hans Fischer, *Über die Konstitution des Urinporphyrins*. Gewinnung einer carboxylierten Hämätinsäure aus Urinporphyrin (vgl. vorsteh. Ref.). Das Urinporphyrin ist, wie früher gezeigt wurde (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 34; C. 1916. I. 297), ein vierfach carboxyliertes Kotporphyrin. Durch Auffindung eines vierfach gechlorten *Urinporphyrins* konnte mit Rücksicht auf die Auffindung des Tetrachlorkotporphyrins bewiesen werden, daß der Eintritt der Carboxylgruppen nicht an den ge-

chlorten Stellen erfolgt, und somit Urin- u. Kotporphyrin in ihrer Konstitution in bezug auf diese Stellen übereinstimmen. Analog dem Blutfarbstoff wird an den vier α -ständigen Methingruppen das Halogen substituiert sein. Für den Eintritt der Carboxylgruppen bleiben demnach nur β -Atomgruppierungen übrig. Der Beweis für den Eintritt von zwei Carboxylgruppen in β -Stellung wurde durch die *Oxydation des Urinporphyrins* mit PbO_2 oder Chromsäure erbracht, wobei eine einfach in α -Stellung carboxylierte Hämaminsäure, $C_6H_8O_6N$, Prismen vom F. 183°, l. in Aceton, wl. in Ä. gewonnen werden konnte. Daß es sich um eine einfache carboxylierte Hämaminsäure handelt, bewies der Abbau, wobei sowohl Hämaminsäure (F. 114°) als auch Äthylmethylmaleinimid entsteht. Die Ausbeute an kristallisiertem Material übersteigt ein Molekül, wie ja auch die Resultate der oxydativen und reduktiven Spaltung des Kotporphyrins für das Vorhandensein von zwei sauren Molekülen in den natürlichen Porphyrinen sprechen. Bei der Oxydation handelt es sich nicht um eine sekundäre Entstehung der Carboxylgruppen, da Urinporphyrinester zunächst den Ester der carboxylierten S. liefert. Bei der *totalen Reduktion des Urinporphyrins* entstehen keinerlei Basen. In der Säurerefraktion wurde keine Phonopyrrolcarbonsäure gefunden im Gegensatz zu früheren Ergebnissen (vgl. C. 1916. I. 297), ein Verhalten, das jetzt durchaus verständlich erscheint, weil durch die relativ kurze Einw. des HJ die Carboxylgruppen nicht abgespalten werden können. Die Pyrrolsäure, die in guter Ausbeute entsteht, ist zweifellos eine carboxylierte Phonopyrrolcarbonsäure. Dieselbe konnte wegen zu geringen Ausgangsmaterials nicht isoliert werden. Auch die *Aufspaltung mittels Kaliummethylat* lieferte ein negatives Resultat. Phyllocarbonsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Außerdem wird eine Trennungsmethode von Urin- und Kotporphyrin mitgeteilt, die auf der Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes des Esters des Urinporphyrins beruht. — *Tetrachlorurinporphyrinmethylesterdihydrochlorid*, $C_{47}H_{48}N_4O_{16}Cl_6$, aus Urinporphyrinmethylester in Eg. aus konz. HCl bei Ggw. von H_2O_2 ; unl. in Chlf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 78—88. 23/12. [7/9.] 1916. Inst. f. angew. med. Chem. Innsbruck.) PFLÜCKE.

O. Schumm, *Bemerkungen zu H. Fischers Entgegnung in seiner Arbeit: „Über das Urinporphyrin und seiner Beurteilung der spektroskopischen Methode.“* Polemische Bemerkungen zu den in der Arbeit von H. FISCHER (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 37; C. 1916. I. 297) enthaltenen Ausführungen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 65—72. 27/9. [22/7.] 1916.) PFLÜCKE.

Adolf Sonn, *Über Oxycumaranone*. Läßt man in Anlehnung an die Keton-synthese von HOESCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1122; C. 1915. II. 598) Chloracetonitril auf Phloroglucin in Ä. unter Durchleiten von HCl einwirken, so erhält man den salzsauren Iminoäther des Chloracetophloroglucins (I.). Dieser gibt beim Erwärmen mit W. unter B. von Salmiak und unter Abspaltung des größten Teils des Chlors das 3,5-Dioxycumaranon (II.) neben wenig Chloracetophloroglucin. Durch längere Behandlung mit h. W., schneller durch Kochen in Ggw. von Kreide oder Kaliumacetat wird das Chlor vollständig entfernt. Das Chloracetophloroglucin läßt sich nicht in reinem Zustande gewinnen. Dagegen sind die *Chloracetoverbb. des Pyrogallols* und des *Resorcins* auf diese Weise leicht darzustellen. Damit läßt sich auch das 5-Oxycumaranon bequem gewinnen. Dieses liefert mit Essigsäureanhydrid das bereits von BRÜLL und FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 80 299; C. 97. I. 551) auf diesem Wege erhaltene *Monoacetyl-5-oxycumaranon* neben geringen Mengen eines *Diacetyloxycumaranons*. Bei der Acetylierung des 3,5-Dioxycumaranons wird anscheinend nur ein Diacetylderivat gebildet. Der Vers., aus dem *Chloracetoresorcin* mittels Diazomethans zum Dimethyläther zu gelangen, führt

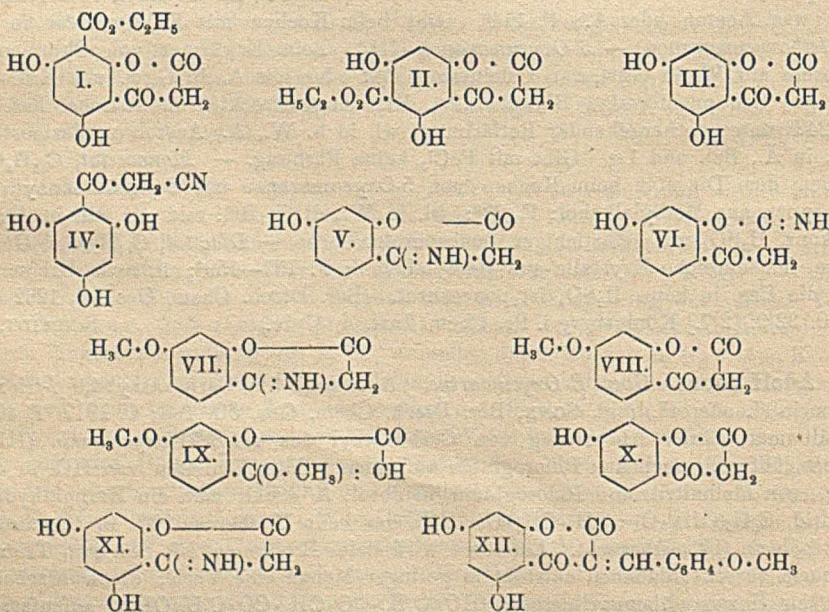
nur zum *Monoäther*. Die Darst. von Flavonolfarbstoffen aus Benzalderivaten des 3,5-Dioxyumaranon nach dem Verf. von v. AUWERS scheint wenig aussichtsreich.



3,5-Dioxyumaranon (II.). Man leitet HCl in eine äth. Lsg. von Phloroglucin und Chloracetonitril, löst das sich ausscheidende Ketimidhydrochlorid in W., fällt mit verd. H_2SO_4 das Sulfat und kocht dieses mit W. Tafeln aus W.; F. 250° (Zers.); zwl. in A. und Aceton; swl. in Essigester; unl. in Bzl., Ä., Lg.; l. in konz. H_2SO_4 mit braungelber Farbe. Gibt mit FeCl_3 eine bordeauxrote Färbung. — *Diacetat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Beim Kochen des Dioxyumaranon mit Essigsäureanhydrid. Prismen aus absol. A.; F. 122°; ll. in h. A. und k. Chlf.; zl. in Bzl.; wl. in Ä., Lg. und W.; l. in konz. H_2SO_4 mit rotoranger Farbe. Gibt mit FeCl_3 keine Färbung. — *p-Methoxybenzal-3,5-dioxyumaranon* (IV.). Aus 3,5-Dioxyumaranon in 20%ig. KOH mittels Anisaldehyds in A. Orangegelbe Nadeln aus verd. A.; F. 224 bis 225°; ll. in A.; zwl. in h. Essigester; swl. in Ä. und Bzl.; fast unl. in h. W.; unl. in Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orangefarben. Färbt sich mit FeCl_3 rotbraun. — *Chloracetoresorcin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Man gibt zu einer Lsg. von Resorcin u. Chloracetonitril in Ä. frisch geschmolzenes Zinkchlorid, leitet während einiger Stunden HCl ein u. kocht das erhaltene Imidhydrochlorid mit W. Nadeln aus Bzl.; Prismen aus Ä. + Lg.; F. 131°; ll. in Ä., A., Aceton und Essigester; zwl. in Chlf., Bzl., Lg.; l. in h. W. Gibt mit FeCl_3 eine braunrote Färbung. Geht bei längerem Kochen mit W. in das 5-Oxyumaranon über. — *5-Methoxy-2-chloracetophenol*. Aus Chloracetoresorcin und Diazomethan in Ä. Prismen oder Nadeln aus wss. Aceton oder A.; F. 114°. Gibt beim Kochen mit Kaliumacetat in A. *5-Methoxyumaranon*. — *5-Oxyumaranon* (III.). Beim Erwärmen von Chloracetoresorcin mit W. in Ggw. von Calciumcarbonat oder mit A. in Ggw. von Kaliumacetat. Schuppenförmige Blättchen, u. Mk. langgestreckte, rhombische Tafeln; F. 242° unter vorhergehender Rotfärbung; wl. in h. W., A., Aceton u. Essigester; unl. in Ä., Bzl. und Lg. Gibt mit FeCl_3 keine Färbung. — *Monoacetat*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. Neben dem Diacetat beim Kochen von 5-Oxyumaranon mit Essigsäureanhydrid. Schuppen aus Methylalkohol; F. 79°; wl. in W.; ll. in Bzl. und Ä.; sll. in A.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbstichiger, ponceauroter Farbe. — *Diacetat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Gelbliche, flächenreiche Krystalle aus Methylalkohol; F. 157—159°; ll. in h. Bzl. u. in A.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist ponceaurot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1262 bis 1270. 22/9. [2/7.] Königsberg i. Pr. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Adolf Sonn, *Über β -Oxyumarine*. Aus dem 3(5) Carboxäthyl-4,6- β -trioxyumarin (I. oder II.) (vgl. SONN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 138; C. 1917. I. 404) erhält man durch Abspaltung von Carboxäthyl das 4,6- β -Trioxyumarin (III.); dieses läßt sich auch aus Phloroglucin aufbauen. Beim Einleiten von HCl in die Lsg. von Malonitril und Phloroglucin in absol. Ä. erhält man ein Ketimidhydrochlorid, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\cdot\text{C}(:\text{NH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}, \text{HCl}$, das beim Kochen mit W. in *Cyanacetophloroglucin* (IV.) übergeht. Letzteres wird beim Erwärmen mit SS. zum Trioxyumarin verseift; daneben entsteht in geringer Menge eine Verb., die wahrscheinlich als Hexaoxydibenzoylmethan, $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_3$, aufzufassen

ist. Für die präparative Darst. des Trioxycumarins benutzt man an Stelle des Malonitrils den Cyanessigester oder die Cyanessigsäure. Man erhält dann ein stickstoffhaltiges, aber chlorfreies Prod., das gegen h. W. sehr beständig ist, beim Erwärmen mit verd. SS. aber glatt in das Trioxycumarin übergeht. In der gleichen Weise kann Resorcin mit Cyanessigsäure oder -ester, besonders in Ggw. von $ZnCl_2$, kondensiert werden. Das Resorcinderivat hat die Zus. $C_9H_7O_3N$ und ist als cyclischer Iminoäther aufzufassen, dem eine der Formeln V. oder VI. zugeschrieben werden muß. Unter bestimmten Bedingungen, wenn man nämlich bei Anwendung von Cyanessigester das Einleiten von HCl nach etwa einer halben Stunde unterbricht, erhält man statt der stickstoffhaltigen Verb. ein in W. ll. Öl, das beim Kochen Resacetophenon liefert. Man kann daher annehmen, daß zunächst das Imidhydrochlorid des Resacetophenon- ω -carbonesters, $C_9H_9(OH)^{2,4} \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5, HCl$, entsteht, das dann unter Alkoholabspaltung und Ringschluß in die Imidoverb. V. übergeht. Auch die Eigenschaften der Methylderivate sprechen für die Formel V. Bei der Einw. von überschüssigem Dimethylsulfat und Alkali gibt der Iminoäther das Monomethylderivat VII., das in Lauge unl. ist. Dieses geht beim Erwärmen mit 50%ig. H_2SO_4 oder mit verd. Alkalien in das alkalilösliche 4-Methoxy- β -oxycumarin (VIII.) über, das auch als Hauptprod. bei der Methylierung des 4- β -Dioxyecumarins neben dem in Alkalien unl. Dimethylderivat IX. entsteht. Ein Iminoäther von der Formel VI. müßte eine in Alkalien l. Monomethylverb. liefern. Zur Charakterisierung der Iminoäther eignen sich ihre Acetylverbb., die gut kristallisieren und scharf schmelzen. Außer den Phenolgruppen nimmt die Seitenkette, wahrscheinlich an der Imidgruppe, noch einen Essigsäurerest auf. Durch k. verd. Alkalien wird in den Acetylverbb. ein Essigsäurerest, vermutlich der in p-Stellung zur Ketimidgruppe, abgespalten. Während das 4,6- β -Trioxycumarin und das 3(5)-Carboxäthyl-4,6- β -Trioxycumarin mit Aldehyden in alkoh. Lsg. unter B. von Benzalverbb. reagieren, erfolgt beim 4- β -Dioxyecumarin die Kondensation erst in Ggw. von starker HCl. Das Carboxäthyltrioxycumarin gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Triacetylderivat; während bei Ggw. von Na-



triumacetat nach den Verss. von LEUCHS und SPERLING nur zwei Acetylgruppen aufgenommen werden. Das Triacetylderivat geht beim Kochen mit W. oder beim Schütteln mit Alkalien in das Diacetylprod. über.

Cyanacetophloroglucin (IV.). Man leitet in eine absol.-äth. Lsg. von Phloroglucin u. Malonitril HCl, nimmt das Reaktionsprod. mit W. auf, fügt verd. H_2SO_4 zu der wss. Lsg. und kocht das sich ausscheidende schwefelsaure Ketimid mit W. Hierbei geht das Cyanacetophloroglucin in Lsg., während das Hexaoxydibenzoylmethan ungel. bleibt. Das Cyanacetophloroglucin scheidet sich aus der Lsg. in gelatineartiger Form ab. Schm. gegen 260° (Zers.); zl. in h. A., wl. in Aceton; unl. in Bzl., Ä., Lg. Gibt in A. mit $FeCl_3$ eine grünschwarze Färbung, die beim Verdünnen mit W. violettrot wird. Beim Erwärmen mit verd. SS. entsteht 4,6- β -Trioxycumarin. — *Hexaoxydibenzoylmethan*. Tafeln aus verd. A.; färbt sich beim Erhitzen dunkel, ohne zu schm., färbt sich in A. mit $FeCl_3$ grünschwarz. — *Cyanatoresorcin*, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot CN$. Analog der Phloroglucinverb. unter Zugabe von $ZnCl_2$. Das zunächst erhaltene Imidhydrochlorid wird durch Kochen mit W. zers. Nadeln; färbt sich von etwa 220° braun, schm. bei $270-272^\circ$ (Zers.); gibt beim Erwärmen mit 50%ig. H_2SO_4 4- β -Dioxycumarin und Resacetophenon. — *Ketimid des 4- β -Dioxycumarins* (V.). Man leitet HCl in eine äth. Lsg. von Resorcin und Cyanessigsäure in Ggw. von $ZnCl_2$ und behandelt das Reaktionsprod. mit W. Krystalle aus Essigsäure; derbe Prismen aus W.; kleine, würfelförmige Krystalle aus der Lsg. in KOH; schm. gegen 340° (Zers.); in den üblichen Lösungsmitteln unl. oder nur swl.; am leichtesten l. in starker Essigsäure u. verd. A.; swl. in Eg. und absol. A. Löst sich in 20%ig. KOH und krystallisiert aus dieser Lsg. nach kurzer Zeit wieder aus. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 und in verd. Laugen zeigt eine blauviolette Fluorescenz. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Diacetylverbindung*, $C_{13}H_{11}O_5N$. Beim Kochen des Ketimids mit Essigsäureanhydrid. Nadeln; läßt sich aus Eg. + A. umkrystallisieren; F. 251° ; zl. in Eg., zwl. in A., swl. in W., Bzl.; unl. in Ä. und Lg. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb gefärbt und zeigt in dünner Schicht eine grünlichblaue Fluorescenz. — *Monoacetylverb.* Aus der Diacetylverb. durch verd. Alkalien. Kleine Prismen oder linealförmige Krystalle aus A.; schm. gegen 295° (Zers.); unl. in Bzl., Ä., Lg., wl. in absol. A., leichter l. in wss. A.; l. in Sodalsg., unl. in Natriumacetatlg. — *4-Methoxy- β -oxycumarinketimid* (VII.). Aus dem Ketimid in 10% KOH mittels Dimethylsulfats unter Eiskühlung. Säulen aus Essigsäure; schm. gegen 300° (Zers.); meist swl. oder unl., leichter l. in Essigsäure; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist kaum gefärbt und zeigt in dünner Schicht eine blaue Fluorescenz. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{11}O_4N$. Beim Kochen der Methoxyverb. mit Essigsäureanhydrid. Prismen aus Eg.; schm. gegen 295° (Zers.); zwl. in Eg., sonst swl. oder unl. Beim Kochen mit Alkalien entsteht ebenso wie bei der Methoxyverb. Päonol. — *4- β -Dioxycumarin* (X.). Aus dem 4- β -Dioxycumarinimid mittels 50%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Nadeln mit 2 Mol. W. aus W.; wird bei 100° wasserfrei; F. 265° (Zers.); ll. in A.; wl. in Essigester; unl. in Chlf., Ä., Bzl., Lg. Gibt mit $FeCl_3$ eine schwach braune Färbung. Gibt mit Anisaldehyd in A. in Ggw. von starker HCl gelbliche Krystalle, die sich bei etwa 280° zers. u. wahrscheinlich die Anisalverb. darstellen. Mit Natriumnitritlg. gibt das Dioxycumarin das hellblaue Natriumsalz der Oximidverb.; die olivgrüne wss. Lsg. des Salzes färbt sich beim Ansäuern gelb; die Oximidverb. scheidet sich krystallinisch ab. — *Diacetylverb.*, $C_{13}H_{11}O_6$. Beim Kochen des wasserfreien Dioxycumarins mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus absol. A.; ll. in h. A.; sll. in w. Bzl.; zwl. in Ä. und Lg., sowie in h. W. Spaltet beim Erhitzen mit W. eine Acetylgruppe ab. Löst sich langsam in verd. Alkalien unter B. von Dioxycumarin. — *Monoacetylverb.* Beim Behandeln der Diacetylverb. mit Wasserdampf. Krystalle aus W.; F. 223° ; wl. in Bzl., zwl. in k. W.; l. in A.; ll. in Soda- und Natriumacetatlg.,

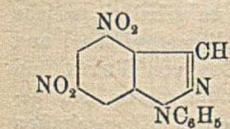
daher muß die β -Oxygruppe frei sein. Gibt mit FeCl_3 in stärker konz. Lsgg. eine Braunfärbung. — *4- β -Dimethoxycumarin* (IX.). Neben dem 4-Methoxy- β -oxycumarin aus 4- β -Dioxycumarin in 10%ig. KOH mittels Dimethylsulfats. Nadeln aus 80%ig. A.; F. 156°; ll. in Chlf., h. A. und h. Bzl.; wl. in Ä., swl. in Lg. — *4-Methoxy- β -oxycumarin* (VIII.). Beim Erhitzen der Dimethoxyverb. mit verd. Alkalien. Nadeln aus A.; F. 256° (Zers.); zl. in A., zwl. in h. W., swl. in Chlf., kaum l. in Ä., Bzl. und Lg.; l. in Sodalsg. und viel Bicarbonatlg. Die fast farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 scheidet auf Zusatz von W. nach vorübergehender Orangegefärbung einen gelben Nd. aus, der beim Stehen allmählich farblos wird. — *4,6- β -Trioxycumarinketimid* (XI.). Beim Einleiten von HCl in eine äth. Lsg. von Phloroglucin und Cyanessigsäure. Prismen aus 50%ig. A.; schm. oberhalb 300° (Zers.); wl. in h. A. und Eg.; unl. in Bzl., Ä. und Lg. Ist in W. wl.; es gibt auch eine in W. viel leichter l. Modifikation; sie entsteht besonders, wenn man statt Cyanessigsäure ihren Ester verwendet, und ist in dem nicht erstarrenden Öl enthalten. Beide Modifikationen geben dasselbe Acetylderivat, sind daher chemisch nicht verschieden. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 keine Färbung. — *Triacetylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$. Beim Kochen des Ketimids mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus Eg.; F. 197°; zwl. in A.; wl. in Bzl.; swl. in W.; fast unl. in Ä. und Lg.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Stehen verblaßt. — *Diacetylverb.* Aus der Triacetylverb. durch Lösen in verd. Alkalien oder in Sodalsg. Nadeln aus verd. A.; färbt sich von 260° an braun, schm. gegen 300° unter Zers.; zwl. in absol. A., leichter l. in verd.; fast unl. in W.; unl. in Ä. u. Lg. Färbt sich mit FeCl_3 bräunlich. — *4,6-Dimethoxy- β -oxycumarinketimid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Aus 4,6- β -Trioxycumarinketimid in 10%ig. KOH mittels Dimethylsulfats. Krystalle aus Eg. + A.; F. 260°; zl. in Eg., sonst kaum l. oder unl.; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelblicher Farbe, die beim Verdünnen mit W. orangegelb u. dann rein gelb wird. — *Acetylverb.* Nadeln; F. 213°. — *4,6- β -Trioxycumarin* (III.). Aus dem Ketimid des Trioxycumarins beim Kochen mit verd. HCl. Wird aus W. umkrystallisiert. Sintert wasserfrei von 210° an zusammen und färbt sich allmählich braun; die blasige M. schm. erst oberhalb 300° vollständig unter Zers. Die Angabe von LEUCHS und SPERLING, nach der es bei 240–250° vollständig geschmolzen sein soll, trifft nicht zu. Das Trioxycumarin löst sich in Natriumnitritlg. mit grüngelber Farbe. Mit FeCl_3 in A. entsteht eine grünschwarze Färbung, die beim Verdünnen mit W. in Rotviolett übergeht. — *Triacetylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Beim Kochen des Trioxycumarins mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Methylalkohol; F. 155–156°; ll. in h. A., h. Bzl., k. Chlf.; wl. in Ä. und Lg.; unl. in W. Gibt mit FeCl_3 keine Färbung. Geht beim Lösen in verd. Alkalien in eine Verb. über, die in Prismen u. Tafeln krystallisiert, bei 210–211° schmilzt und wahrscheinlich die Diacetylverb. ist. — *4-Methoxybenzal-4,6- β -trioxycumarin* (XII.). Beim Erhitzen einer alkoh. Lsg. von Trioxycumarin mit Anisaldehyd. Orangegelbe Nadeln; läßt sich aus Eg. umkrystallisieren; F. 256° (Zers.); swl. in A., Chlf., unl. in Bzl., Ä., Lg. und W.; l. in konz. H_2SO_4 mit rotoranger Farbe. Färbt sich in A. mit FeCl_3 olivgrün. — *3(5)-Carboxäthyl-4,6- β -trioxycumarin* (I. u. II.). *Triacetylverb.* Beim Kochen der Carboxäthylverb. mit Essigsäureanhydrid. Prismen aus absol. A.; F. 146–147°; ll. in h. Bzl., h. A., k. Chlf.; fast unl. in Ä. u. Lg. Geht beim Lösen in verd. Alkalien oder beim Kochen mit W. in die von LEUCHS und SPERLING beschriebene Diacetylverb. vom F. 196–197° über. — *Oximidoverb.*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}$. Aus der Carbäthoxyverb. mittels NaNO_2 in W. Schwach grünlichgraue Tafeln aus verd. A.; F. 157° (Zers.); ll. in A., etwas weniger l. in Chlf.; zwl. in Bzl., swl. in Ä. und Lg.; l. in Sodalsg. mit grüngelber Farbe. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 bordeauxrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1292–1305. 22/9. [25/7.] Königsberg i. Pr. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

S. Reich und B. Turkus, Ringschlüsse unter Abspaltung einer Nitrogruppe. II. (I. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2380; C. 1913. II. 877.) Es ist früher (l. c.) mitgeteilt worden, daß die Hydrazone des 2,6-Dinitrobenzaldehyds bei Ggw. von Alkali in 1-Aryl-7-nitroisindazole übergehen. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, bleibt die Fähigkeit zur Ringbildung erhalten, wenn eine der beiden Nitrogruppen durch Chlor oder Brom ersetzt wird. So geht das Phenylhydrazone des 6-Chlor-2-nitrobenzaldehyds mit Alkali in 1-Phenyl-7-chlorisindazol (I.) über, doch findet hier die Rk. erst bei 100° statt.

Experimentelles. 6-Brom-2-nitrobenzylbromid, $C_7H_5O_2NBr_2$. Aus 6-Brom-2-nitrotoluol mit Brom u. Magnesiumcarbonat bei 140° im Rohr. Farblose, flache Nadeln aus A., F. 71–72°. — 6-Brom-2-nitrobenzylanilin, $C_{15}H_{11}O_2N_2Br$. Aus vorstehender Verb. und Anilin in sd. A. Rote Krystalle aus Lg., F. 105°. — 6-Brom-2-nitrobenzaldehyd, $C_7H_4O_2NBr$. Aus vorstehender Verb. in Aceton durch Oxidation mit Kaliumpermanganat u. Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure. Farblose Krystalle aus Lg., F. 82°, ll. in A., Bzl. und Aceton. — Phenylhydrazone des 6-Brom-2-nitrobenzaldehyds, $C_{13}H_{10}O_2N_2Br$. Existiert in zwei Formen, die leicht ineinander übergehen. Rote Nadeln aus Eg. und W., F. 146°. Gelbe Nadeln aus Bzl. und Lg., F. 142°, nach vorheriger Rotfärbung. Die gelbe Form ist etwas leichter l. als die rote. Die Umwandlung geht nur in der Hitze vor sich. Beide Formen liefern beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge mit gleicher Leichtigkeit 1-Phenyl-7-bromisindazol, $C_{13}H_9N_2Br$ (II. R = C_6H_5). Gelbliche Krystalle aus Alkohol, F. 98°. — β -Naphthylhydrazone des 6-Brom-2-nitrobenzaldehyds. Gelbe Krystalle, F. 192°. Liefert mit heißer, alkoholischer Kalilauge 1- β -Naphthyl-7-bromisindazol (II. R = $C_{10}H_7$). Gelbliche Krystalle, F. 135°. — Phenylhydrazone des 6-Chlor-2-nitrobenzaldehyds. Rote Nadeln, F. 161°. Konnte nur in einer Form erhalten werden. Liefert mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-7-chlorisindazol (I. R = C_6H_5). Krystalle aus verd. A., F. 84°. — β -Naphthylhydrazone des 6-Chlor-2-nitrobenzaldehyds. Gelbe Nadeln, F. 178°. Liefert mit alkoh. Kalilauge 1- β -Naphthyl-7-chlorisindazol (I. R = $C_{10}H_7$). Gelbliche Nadeln, F. 112°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 22. 107–11. Juni. [20/4.] Genf. Organ. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

S. Reich, Ringschluß unter Abspaltung einer Nitrogruppe. Während das Phenylhydrazone des 2,6-Dinitrobenzaldehyds sich bei Ggw. von Alkali unter Abspaltung von salpetriger S. leicht zum Ringe schließt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2380; C. 1913. II. 877) ist das Phenylhydrazone des 2,4-Dinitrobenzaldehyds zu einer solchen Rk. nicht fähig. Dies führt Vf. darauf zurück, daß im ersteren Falle die Anhäufung von Atomen in der Nachbarschaft der CH-Gruppe die Rk. stereochemisch erleichtert. Das wird dadurch bestätigt, daß das Phenylhydrazone des 2,4-Dinitrophenylglyoxalsäureäthylesters wiederum zum Ringschluß befähigt ist. Daß es sich hier um eine stereochemische, nicht chemische Wirkung der Carboxäthylgruppe handelt, geht daraus hervor, daß auch das Phenylhydrazone des 2,4-Dinitroacetophenons leicht Ringschluß erleidet. Das Nähere hierüber soll später mitgeteilt werden. Es war danach vorauszusehen, daß auch das Phenylhydrazone des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds zum Ringschluß befähigt sein würde.

Experimentelles. Phenylhydrazone des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds liefert mit 1 Mol. KOH in verd. Alkohol leicht 1-Phenyl-5,7-dinitroisindazol, $C_{13}H_9O_4N_4$, von nebenstehender Konstitution. Rote Nadeln aus verd. Alkohol, F. 148°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 22. 111–14.



Juni. [20/4.] Genf. Organ. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

S. Reich, *Über das 2,6-Dinitrobenzylphenylhydrazin*. In der vorliegenden Abhandlung zeigt Vf., daß das 2,6-Dinitrobenzylphenylhydrazin im Gegensatz zu dem Phenylhydrazon des 2,6-Dinitrobenzaldehyds (vgl. die vorsteh. Ref.) nicht zum Ringschluß befähigt ist, daß also die Doppelbindung den Ringschluß begünstigt. Bei der Einw. von 2,6-Dinitrobenzylbromid auf Phenylhydrazin entstehen die beiden isomeren 2,6-Dinitrobenzylphenylhydrazine nebeneinander. Das symm. Hydrazin liefert bei der Oxydation keine Azoverb., sondern das Phenylhydrazon des 2,6-Dinitrobenzaldehyds.

Experimentelles. Teilweise mitbearbeitet von G. Gaigaljan u. P. Chaskelis.) *Asymm. 2,6-Dinitrobenzylphenylhydrazin*, $C_{13}H_{12}O_4N_3 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$. Aus 2,6-Dinitrobenzylbromid und Phenylhydrazin in sd. A. Rote Krystalle aus A., F. 106—107°. Daneben entsteht *symm. 2,6-Dinitrobenzylphenylhydrazin*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Rotes Öl. Oxydiert sich an der Luft zu dem Phenylhydrazon des 2,6-Dinitrobenzaldehyds. — *2,6-Dinitrobenzylphenylnitrosamin*, $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. Aus dem *asymm.* Dinitrobenzylphenylhydrazin mit salpetriger Säure. Gelbliche Blättchen aus A., F. 116°. Bräunt sich an der Luft. — *2,6-Dinitrobenzylphenylhydrazon der Brenztraubensäure*, $C_{16}H_{14}O_6N_4$. Rosafarbige Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 144—146°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 22. 114—17. Juni. [20/4.] Genf. Organ. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

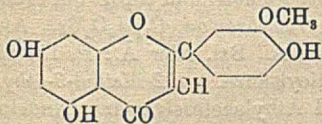
S. Reich und A. Oganessian, *Über einige 2,6-Dinitrobenzyl-derivate*. Die Vff. haben die Bromierung des 2,6-Dinitrotoluols in der Seitenkette vereinfacht und einige neue 2,6-Dinitrobenzyl-derivate dargestellt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 804; C. 1912. I. 1372; Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 259; C. 1916. II. 737).

Experimentelles. *2,6-Dinitrobenzylbromid*. Aus 2,6-Dinitrotoluol, Brom und Magnesiumcarbonat bei 140° im Rohr. — *2,6-Dinitrobenzyljodid*. Aus vorstehender Verb. mit Jodkalium in A. Schwach gelbliche Krystalle, F. 100—101°. — *2,6-Dinitrobenzylcyanid*, $C_8H_5O_4N_3$. Aus 2,6-Dinitrobenzylbromid und Cyankalium in verd. A. beim Erhitzen. Gelbbraune Krystalle aus Nitrobenzol + A., F. 202°. — *2,6,2',6'-Tetranitrodibenzylamin*, $C_{14}H_{11}O_8N_5 = [(NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2]_2NH$. Aus 2,6-Dinitrobenzylbromid in Bzl. durch Sättigen mit NH_3 -Gas und Erhitzen. Schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 194°. — Sulfat, F. 235°. — Hydrobromid, F. 202°. — Chloroplatinat, F. 236°. — *2,6,2',6'-Tetranitrodibenzylnitrosamin*. Farblose Krystalle, F. 173°. — *Acetyl-2,6,2',6'-tetranitrodibenzylamin*. Farblose Nadeln, F. 189°. — *2,6-Dinitrobenzylphthalimid*, $C_{19}H_9O_6N_2 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(CO)_2C_6H_4$. Aus 2,6-Dinitrobenzylbromid und Phthalimidkalium bei 130—135°. Blättchen aus A., F. 178°. — *2,6-Dinitrobenzylamin*, $C_7H_7O_4N_3 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Aus vorstehender Verb. mit rauchender Salzsäure bei 170—180°. Die Base bildet braune Nadeln aus Pae., F. 88°. Schwärzt sich und verharzt an der Luft. — Hydrochlorid, F. 185°. — Chloroplatinat. Braune Krystalle, ll. in W., F. 193°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 22. 117—20. Juni. [20/4.] Genf. Organ. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

O. A. Oesterle und R. Kueny, *Zur Kenntnis des Homoeriodictyols*. (Vgl. F. TUTIN, Journ. Chem. Soc. London 97. 2054; C. 1911. I. 150 u. Vff., Arch. der Pharm. 253. 383; C. 1915. II. 1300.) Nach der von TAMBOR u. seinen Mitarbeitern eingeschlagenen Arbeitsweise zur Überführung von Polyoxychalkonen in Oxyflavone ist es den Vff. gelungen, aus dem Homoeriodictyol eine Verb. zu erhalten, welche bei der Entmethylierung Luteolin lieferte und daher als Luteolinmethyläther, und zwar als 1,3,4'-Trioxy-3'-methoxyflavon zu betrachten ist. Das von TUTIN und CLEVER in den Blättern der „Yerba Santa“ neben Homoeriodictyol in sehr geringer Menge aufgefundene Chrysoeriol, $C_{15}H_{13}O_6$, zeigt in seinen Eigenschaften eine große Ähnlichkeit mit dem neuen Luteolinmethyläther. Die gemeinsame Ggw.

von Homoeriodictyol und Chrysoeriol, dem entsprechenden Luteolinmethyläther, wäre ein neues Beispiel dafür, daß in den Pflanzen aus Oxychalkonen durch Ringschluß Flavonderivate gebildet werden.

Experimenteller Teil. Das aus den Blättern der californischen Hydrophyllacee, Eriodictyon glutinosum Benth. gewonnene *Homoeriodictyol* wurde durch Lösen in möglichst wenig A. und Eingießen der Lsg. in viel h. W. in hellgelben Krystallen vom F. 218° erhalten. Die vollständige Acetylierung dieser Verb. erfolgt bereits durch etwa 5 Minuten langes Erhitzen mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid zum Sieden; das Tetraacetylhomoeriodictyol schm. nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 154°. — Das aus diesem Tetraacetat in Chloroformlsg. erhaltene rohe Acetylhomoeriodictyolbromid lieferte bei der Einw. von sd., verd. alkoh. Kalilauge das 1,3,4'-Trioxy-3'-methoxyflavon, $C_{16}H_{12}O_6$ (nebensteh.), welches am besten auf dem Wege über das Acetat gereinigt wird. Feine, citronengelbe

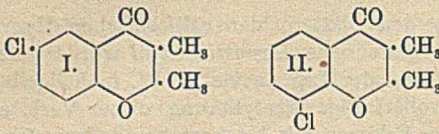


Nadeln aus verd. Pyridin, swl. oder unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, sl. in h. Pyridin. Die Lsg. in Alkalien oder Alkalicarbonaten ist intensiv orange gefärbt u. fluoresciert ganz schwach olivgrün. In der alkoh. Lsg. erzeugt $FeCl_3$ eine Braunfärbung; durch Na-Amalgam

nimmt die angesäuerte alkoh. Lsg. eine violette Färbung an, die bei längerer und energischer Einw. von Na-Amalgam über Grün in Kirschrot übergeht. F. 324 bis 325° unter Zers. Die Verb. zeigt große Ähnlichkeit mit dem *Chrysoeriol* (s. o.). Acetat, $C_{16}H_{10}O_6(C_2H_5O)_2$, schwach gelbliche, kleine Nadeln aus Chlf.-A., F. 215 bis 216°. — Die Verseifung und Entalkylierung des neuen Luteolinmethyläthers erforderte im Gegensatz zu dem isomeren, aus Hesperetin dargestellten Acetyl-luteolinmonomethyläther 9-stünd. Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Raumteile HJ, D. 1,96, u. Eg. Das resultierende *Luteolin* zeigte den F. 329—330°, das aus A. in weißen, wl. Nadeln krystallisierende Acetat den F. 222—224°. (Arch. der Pharm. 255. 308—14. 15/9. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Simonis und Hans Schuhmann, *Über den Aufbau halogenierter Chromone*. Während SIMONIS und HOROVICI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 646; C. 1917. I. 1103) halogenierte Chromone durch Substitution von fertigen Chromonen mittels Halogen dargestellt haben, gewinnen die Vf. diese Verb. durch Kombination von gechlorten und gebromten Phenolen mit Alkylacetessigestern (vgl. SIMONIS, PETSCHKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1214; C. 1913. II. 514). Auf diesem Wege wird eine Reihe von gebromten und gechlorten Chromonen, auch solche mit mehreren Halogenatomen, synthetisiert. Aus Chloracetessigester und Phenol kann ein am Pyronkern halogeniertes Chromon nicht dargestellt werden. Die Anwesenheit des Halogens in der sauren Methylengruppe des Acetessigesters wirkt reaktionshindernd, nur indifferente Substituenten, wie Alkylgruppen, begünstigen die Reaktion. Die Stellung des Halogens in den synthetisch gewonnenen Halogenchromonen ist durch Konstitution des als Ausgangsmaterial benutzten Halogenphenols bestimmt. o-Chlorphenol kann nur ein 8-gechlortes, p-Chlorphenol nur ein 6-gechlortes Chromon geben. m-Chlorphenol läßt ein 5- oder 7-Chlorchromon erwarten; die unscharfen Schmelzpunkte des Reaktionsprod. weisen auf ein Gemisch beider Formen hin. Das eine der beiden gechlorten Chromone wird durch sd. Alkalien zu einer Salicylsäure gespalten, das andere nicht; so liefert die 7-Chlorchromonverb. 4-Chlorsalicylsäure, ist also der Ketonspaltung zugänglich, während dies bei der 5-Chlorverb. nicht der Fall ist. Aus m-Bromphenol und Methylacetessigester werden sowohl das 5-, als auch das 7-Bromchromon erhalten. Die Hydro-

lyse mit 4%ig. NaOH gibt bei letzterem eine Bromsalicylsäure und bei ersterem ein Bromoxypropiofenon (vgl. SIMONIS, S. 299).



Zur Darst. der gechlorten und gebromten Dialkylchromone trägt man ein Gemisch von Halogenphenol mit Äthylacetessigester portionsweise in so viel P_2O_5 , daß die M. gleichmäßig breiig wird. Die

Rk. tritt bald unter Aufschäumen u. Temperaturerhöhung (bis 140°) ein. — *6-Chlor-2,3-dimethylchromon* (I). Aus p-Chlorphenol und Methylacetessigester. Nadeln. F. 107° . Läßt sich aus verd. A., in kleinen Mengen auch aus W. umkrystallisieren. Ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Gibt beim Kochen mit verd. Alkalien 5-Chlorsalicylsäure. — *Oxim*, $C_{11}H_{10}ONCl$. F. 202° . — *6-Chlor-2,3-dimethyl-4-thiochromon*, $C_{11}H_9OSCl$. Aus dem Chlorchromon und P_2S_5 bei 120° . Rote Nadeln aus A.; F. $142,5^\circ$. — *2,3-Dimethyl-6-bromochromon*, $C_{11}H_9O_2Br$. Aus p-Bromphenol und Methylacetessigester. Prismen aus A., Bzl. oder Ä.; F. 111 bis 112° ; gibt bei der Spaltung mit Alkalien 5-Bromsalicylsäure. — *2-Methyl-3-äthyl-6-chlorchromon*, $C_{12}H_{11}O_2Cl$. Aus p-Chlorphenol und Äthylacetessigester. Nadeln; F. 109° ; ll. in organischen Lösungsmitteln. — *HgCl₂-Doppelverb.*, $C_{12}H_{11}O_2Cl \cdot HgCl_2$. Nadeln; beginnt bei 120° sich zu zers. — *Oxim*, $C_{12}H_{12}O_2NCl$. Krystalle aus A.; F. $165,5^\circ$. — *2-Methyl-3-äthyl-6-bromchromon*, $C_{12}H_{11}O_2Br$. Aus p-Bromphenol und Äthylacetessigester. Nadeln; F. 190° . — *2,3-Dimethyl-8-chlorchromon* (II). Aus o-Chlorphenol und Methylacetessigester. Schwach gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 108° . — *2,3-Dimethyl-8-bromchromon*, $C_{11}H_9O_2Br$. Aus o-Bromphenol u. Methylacetessigester. Nadeln. F. 108° . Gibt bei der hydrolytischen Spaltung die 3-Bromsalicylsäure vom F. $183-184^\circ$. — *2-Methyl-3-äthyl-8-chlorchromon*, $C_{12}H_{11}O_2Cl$. Aus o-Chlorphenol und Äthylacetessigester. Spieße aus A.; F. 85° . — *HgCl₂-Doppelsalz*, $C_{12}H_{11}O_2Cl \cdot HgCl_2$. Schwach gelb gefärbte Säulen; erweicht von 125° an, schm. bei 134° . — *2-Methyl-3-äthyl-8-bromchromon*, $C_{12}H_{11}O_2Br$. Aus o-Bromphenol u. Äthylacetessigester. Prismen aus A.; F. 94° . — Bei der Paarung von m-Chlorphenol mit Methylacetessigester entsteht ein Gemisch von *5-Chlor-* und *7-Chlor-dimethylchromon*, $C_{11}H_9O_2Cl$. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ä. oder Bzl. läßt sich das letztere in reinem Zustande gewinnen; es schmilzt bei 155° und gibt bei der Spaltung mit NaOH die 4-Chlorsalicylsäure. — Bei der Kondensation von m-Bromphenol mit Methylacetessigester entsteht im allgemeinen ein Gemisch von *5-Brom-2,3-dimethylchromon*, $C_{11}H_9O_2Br$, u. *7-Brom-2,3-dimethylchromon*, $C_{11}H_9O_2Br$; in einem Falle wurde das 5-Bromderivat als einziges Prod. erhalten. — *5-Brom-2,3-dimethylchromon*. Nadeln aus A.; F. 163° ; gibt bei der Spaltung durch Alkalien Bromoxypropiofenon. — *7-Brom-2,3-dimethylchromon*. Prismen; F. 108 bis 110° ; gibt bei der Spaltung durch Alkalien 4-Bromsalicylsäure. — *5- oder 7-Chlor-2-methyl-3-äthylchromon*, $C_{12}H_{11}O_2Cl$. Aus m-Chlorphenol und Äthylacetessigester. F. 133° . — *5- oder 7-Brom-2-methyl-3-äthylchromon*, $C_{12}H_{11}O_2Br$. Aus m-Bromphenol und Äthylacetessigester. F. 137° . — *2,3-Dimethyl-6,8-dichlorchromon*, $C_{11}H_9O_2Cl_2$. Aus o,p-Dichlorphenol und Methylacetessigester. Nadeln aus A., F. 141° . — *2-Methyl-3-äthyl-6,8-dichlorchromon*, $C_{12}H_{11}O_2Cl_2$. Aus o,p-Dichlorphenol und Äthylacetessigester. Nadeln. F. 105° . — *2,3-Dimethyl-6,8-dibromchromon*, $C_{11}H_9O_2Br_2$. Aus o,p-Dibromphenol und Methylacetessigester. Nadeln; F. $128,5^\circ$; gibt bei der Spaltung durch Natronlauge 3,5-Dibromsalicylsäure. — Die Chromone geben mit rauchender Salzsäure Nadeln oder Blättchen des entsprechenden Hydrochlorids, das aber beim Trocknen dissoziiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1142 bis 1149. 22/9. [14/7.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

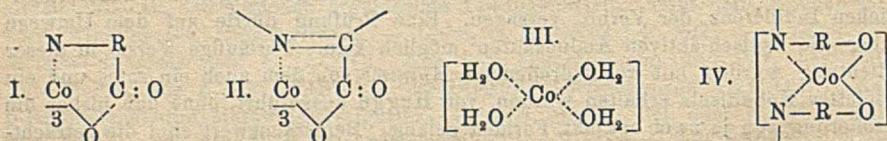
H. Ley und K. Ficken, *Isomerie und Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen*. (Über innere Komplexsalze. XV.) (XIV. vgl. LEY u. HEGGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 70; C. 1915. I. 360.) Wie früher bei Glycin- und α -Alaninkobalt, wurden jetzt von der α -Picolinsäure violette und rotes Kobaltisalz gewonnen, außerdem ist hier auch das Kobaltsalz erhältlich. — Bei den dreiwertigen Metallen kommt hier zu der *cis-trans*-Isomerie als neues Moment die räumliche Grup-

pierung der drei Ringebenen, die durch die Gruppen $N \cdot R \cdot COO$ oder ähnliche mit dem Co-Atom gebildet werden, wodurch dieses bei beiden Formen asymmetrisch wird. Es war danach zu erwarten, daß sowohl die violetten, als die roten Salzreihen Gemenge oder Racemate der *d*- und *l*-Formen sein müssen. Direkte Spaltung ist bisher nicht gelungen, da die üblichen Methoden wegen der außerordentlichen Indifferenz der Verb. versagen. Eine Prüfung dürfte auf dem Umwege über die optisch-aktiven Aminosäuren möglich sein. Vorläufige Verss. in dieser Richtung wurden mit rechtsdrehendem *Alanin*, von dem auch ein rotes und ein violettes Kobaltisalz erhalten wurden, von Hegge ausgeführt, ohne daß bisher die Isolierung von je zwei opt.-akt. Formen gelang. Bemerkenswert sind die beträchtlichen Werte der Molrotationen, die auch für ringförmige Anordnung der Säurereste am Co-Atom sprechen. Bei zweijährigem Stehen der Lsgg. in 50%ig. H_2SO_4 geht das Drehungsvermögen völlig verloren, nicht aber die spezifische Farbe. Die Autoracemisierung erfolgt also schneller, als der Molekelzerfall des Innerkomplexsalzes.

Die neuen isomeren Kobaltisalze, sehr ähnlich denen des Alanins u. Glycins, zeigen sich durch Indifferenz und Beständigkeit als typische Komplexsalze; selbst bei Behandlung mit h. konz. HNO_3 während einiger Zeit tritt keine weitgehende Zers. ein. Das Verhalten gsgen Alkalien (noch besser bei den Isomeren der *Glycin*- und *Alanin*reihe zu beobachten) ist eigenartig: mit verd. Alkalien entsteht bei beiden Isomeren durch Hydrolyse $Co(OH)_2$; gleiches ist bei den violetten Salzen mit konz. $NaOH$ (1:1) der Fall, die roten Salze von Glycin und Alanin liefern dabei aber tiefblaue Lsgg., das rote Picolat daneben braunschwarzes $Co(OH)_2$. Dies hängt zweifellos mit dem wesentlich größeren Oxydationspotential der roten Salze zusammen, die auch als die primären Prodd. der Rk. zwischen $Co(OH)_2$ und der S. anzusehen sind. — Die Beständigkeit des *Kobaltsalzes*, das bei Glycin und Alanin nicht erhalten werden konnte, wird durch den Einfluß erklärt, den Stärke der S. und Tendenz zur Innerkomplexbildung auf das Beständigkeitsverhältnis von Co^{II} - und Co^{III} -Salzen haben. — Es gelang ferner, die primäre rote Form des Kobaltisalzes in die violette umzuwandeln. — Verss., stereoisomere *Chromi*- u. *Plato*-salze der Picolinsäure darzustellen, führten ebensowenig zum Ziele, wie bei den früher benutzten Aminosäuren. Außer Chromipicolat, $Cr(C_6H_4NO_2)_3$, wurde noch eine an Cr reichere Verb. gefunden, die entweder als Hydroso-aquo-Salz oder als mehrkerniges inneres Komplexsalz aufzufassen ist.

Die Prüfung der Lichtabsorption ergab bei den Kobaltisalzen in Lsg. in 50%ig. H_2SO_4 Verschwinden des für Picolinsäure charakteristischen Bandes bei $1/\lambda = 3800$, im Gebiete kurzer Wellen ein Band bei $1/\lambda = 2700$ und im sichtbaren Spektrum bei etwa 1950; die Absorption des violetten Salzes erstreckt sich weiter nach dem roten Ende zu, doch ist die Extinktion dabei schwächer, als beim roten Salz, was auch für die Salze von Glycin und Alanin gilt; im wesentlichen wird die Lichtabsorption bedingt durch die Anordnung der drei Ringsysteme (I); der bei den Picolaten in Form der cyclisch gebundenen Azomethingruppe vorhandene N (II) stellt somit dem Co ähnliche Affinitätsbeträge zur Verfügung, wie das N-Atom der Aminogruppe. — Beim Kobaltsalz der Picolinsäure ist der innerkomplexe Charakter weit weniger ausgebildet. Der Vergleich mit anderen Kobal-

tosalzen zeigt, daß bei Übergang des Hydrats III. in das innere Komplexsalz IV., in dem an Stelle des O des W. N-haltige Reste in Nebervalenzbeziehung zum Metall getreten sind, eine Verschiebung der maximalen Absorption nach kürzeren Wellen stattfindet; die Lsg. des Hydrats, Acetats, Sulfats usw. besitzt rote, die des Picolats rotgelbe Farbe; gleichzeitig tritt beträchtliche Verstärkung der Adsorption ein. Der wesentlich schwächere innerkomplexe Charakter des Kobaltsalzes zeigt sich auch darin, daß es schon durch äquivalente Mengen HCl sehr merklich zersetzt wird. (Analoge Verhältnisse bzgl. der Adsorption fand Hegge bei inneren Komplexsalzen des Ni mit Glycin.) Im kurzwelligen Spektralgebiet (Ultraviolett) zeigte sich beim Kobaltsalz (und Cuprisalz) der Picolinsäure keine wesentliche Änderung des Spektrums gegenüber dem der S. selbst.



Experimentelles, *Picolinsäure*. Die Darst. erfolgte durch Oxydation von α -Picolin nach WEIDEL mit folgenden Änderungen: Nach Abfiltrieren des Brausteins wurde das Filtrat auf offener Flamme ohne Einleiten von CO_2 bis auf ca. 3 l für 200 g Picolin eingedampft, dann mit H_2SO_4 genau neutralisiert (dabei keine Ausscheidung von K_2SO_4), und die Picolinsäure durch CuSO_4 gefällt. Das in W. suspendierte Cu-Salz wurde in h. Lsg. mit H_2S in Ggw. von Tierkohle behandelt, wodurch die B. von Kolloiden des CuS ziemlich vollständig vermieden wird. — Das *HCl-Salz* wird leicht erhalten, wenn das in verd. HCl suspendierte Cu-Salz mit H_2S zerlegt wird. — $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist dimorph, tiefblaue Nadeln oder mehr blauviolette Blättchen. — *Kobaltisalz*. Das violette Salz entsteht beim Kochen von konz. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit überschüssigem HCl-Salz der S., vorwiegend auch durch Umsetzung von diesem mit äquivalenten Mengen von Chloropentamminkobaltchlorid oder Carbonatotetramminkobaltinitrat in wss. Lsg. bei Siedehitze. Verhältnismäßig leicht entstehen beide Isomeren bei Rk. zwischen $\text{Co}(\text{OH})_2$ (frisch bereitet) und dem Chlorhydrat, vorwiegend das rote Salz, wenn diese Umsetzung mit möglichst reaktionsfähigem $\text{Co}(\text{OH})_2$ bei wenig erhöhter Temp. vorgenommen wird. Umlagerung des roten Salzes in das violette erfolgt durch Erhitzen mit W. unter Druck, glatter durch 25%ig. Essigsäure bei 170–180°. *Violettes Salz*, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Kleine, charakteristische Krystalle, u. Mk. sechsseitige, längliche Tafeln, zerrieben blauviolett, wl. in k. und h. W., leichter in verd. und konz. Mineralsäuren; *rotes Salz*, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, blaßrote, äußerst feine Nadeln, swl. in W. — *Chromisalze*. Beide Salze entstehen nebeneinander beim Kochen von 1 Mol. CrCl_3 (grün oder graublau) mit 3 Mol. Picolinsäurechlorhydrat in wss. Lsg. unter allmählichem Zusatz von 6 Mol. NaOH ; aus Chloropentamminchromchlorid und Picolinsäure in konz. Lsg. scheidet sich in der Regel zuerst das blaue Salz aus. *Rotes Salz*, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + \text{H}_2\text{O}$, schöne Krystalle, wl. in W.; *blaues Salz*, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, unl. in W. — *Platosalze*. $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2$, aus Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) und Picolinsäure (2 Mol.) beim Kochen; gelbliche, nadelförmige Krystalle, wl.; $\text{K}(\text{PtC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})\text{Cl}_2$ gelb.

Kobaltisalze der d- α -Aminopropionsäure. Rotes und violettes Salz entstehen nebeneinander aus d-Alanin beim Kochen mit Carbonatotetramminkobaltinitrat oder mit $\text{Co}(\text{OH})_2$, ersteres im zweiten Falle in bedeutend größerer Menge. Umlagerung des roten Salzes durch längeres Erhitzen auf 120–150° gelang nicht. *Rotes Salz*, $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$, mkr., dünne Nadeln, $[\text{M}]_{\text{rot}} = -472$. *Violettes Salz*, $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$,

anscheinend rhombische Täfelchen, leichter l. in verd. H_2SO_4 , $[M]_{rot} = +1330$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1123—37. Mit 3 Abbildungen. 22/9. [26/5.] Münster i/W. Chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Fritz Wischo, *Über die Veränderlichkeit der Lösungen von Morphinhydrochlorid durch die Sterilisation in Ampullen*. Vf. bespricht zunächst die Arbeiten von SCHAEFER u. STICH (S. 102) u. MOSZLER (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 489; C. 1913. II. 1699) und empfiehlt sodann, die Ampullen in der Weise zu bereiten, daß man zur Herst. der Lsg. vorher sterilisiertes W. verwendet, sämtliche Utensilien vorher sterilisiert, die Lsg. möglichst bald in sterile Ampullen füllt u. die zugeschmolzenen Ampullen $\frac{1}{4}$ Stunde bei 101° sterilisiert. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 55. 213—14. 30/6. Graz.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

G. Woker und H. Maggi, *Der Formaldehyd als Hydrogenasemodell und einige Bemerkungen zur Formaldehydkondensation*. Auch die typische Hydrogenasereaktion, B. von durch Pb-Salz leicht nachweisbarem H_2S bei Berührung mit S, läßt sich mit Formaldehyd erhalten, wenn man das Gemisch mit Bleiacetat einige Zeit im kochenden Wasserbade erhitzt, viel langsamer auch bei $20-25^\circ$ im Licht, während in beiden Fällen ohne Ggw. von CH_2O keine Färbung eintrat. Besonders rasch und intensiv tritt die Schwarzfärbung ein, wenn der CH_2O zuerst mit Pb-Acetat allein erhitzt und dann erst S zugesetzt wird. Bei längerem Erhitzen von CH_2O mit dem Acetat tritt B. und Wiederzersetzung von *Formose* ein. Dabei wirkt das Pb wohl als Zwischenreaktionskatalysator, indem es mit dem CH_2O in Verbindung tritt; darauf weist die unvergleichlich größere Löslichkeit des Acetats in $W. + CH_2O$ gegenüber reinem W. hin. — Die Wrkg. auf S ist für die Frage nach dem Mechanismus der durch die Aldehydgruppe bedingten Reduktionen von Bedeutung, denn sie zeigt, daß diese Gruppe ihre Wrkg. auf der Basis einer B. von nascerendem H entfalten kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1189—91. 22/9. [12/7.] Bern. Lab. f. physik.-chem. Biologie der Univ.) SPIEGEL.

G. Woker und H. Maggi. *Zur Theorie des Schardingerschen Enzyms und über wechselseitige Beeinflussung von Reduktoren bei einigen lichtchemischen Versuchen*. Während sonst CH_2O der Reduktasewirkung analoge reduzierende Fähigkeiten besitzt, wie zuletzt an der Hydrogenasewirkung (vgl. vorst. Ref.) gezeigt wurde, versagt die Analogie scheinbar im Falle des SCHARDINGERSchen Enzyms. Das Unvermögen des CH_2O , für sich Methylenblaulösung zu reduzieren, dürfte auf einer nicht näher definierten Wechselwirkung mit der Farbstoffmolekel beruhen, durch die ein auch gegenüber fremden Reduktionsmitteln usw. widerstandsfähigerer Komplex entsteht. So vermag CH_2O auch die Reduktionswirkung von Glucose und Maltose gegenüber alkal. Methylenblaulösung zu hemmen (vgl. folgendes Ref.) und, wie bekannt, die Wrkg. gewisser (wahrscheinlich Bakterien-) Reduktasen auf Methylenblau aufzuheben, während andere Reduktasen, deren typischer Vertreter das SCHARDINGERSche Enzym ist, auch in Ggw. von CH_2O Methylenblau entfärben. Die Reduktionswirkung eines Aldehyds gegen Methylenblau u. die Veränderungen, die die Aldehydgruppe dabei erleidet, werden gemäß der Theorie von WIELAND erläutert, wozu auch eigene frühere Ansichten von WOKER passen. Die von WIELAND studierten Vorgänge bzgl. des SCHARDINGERSchen Enzyms u. der „Mutase“-Rk. der Milch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3327; C. 1913. II. 2085) würden sich als Wechselwirkung zweier Aldehyde (oder eines Aldehyds mit seinem Oxydations-

einzigste Faktor bei der auch im Dunkeln verlaufenden SCHARDINGERSchen Rk. sein. Eine weitere Wrkg. der Überführung von CH_2O in CH_4O durch die Reduktase kann sein, daß der die direkte Einw. von Reduktase auf Methylenblau hemmende Faktor ausgeschaltet wird.

Bei Prüfung des Methylenblaus mit verschiedenen anderen Reduktoren für sich allein und im Gemisch, teils im Sonnenlicht, teils im Dunkeln, zeigte sich im Dunkeln oder bei Fehlen des Reduktors keine oder nur ganz geringe Veränderung des Farbstoffs, im Lichte mit nur einem Reduktor vollständige oder sehr weitgehende Entfärbung, bei Gemischen aber trotz der größeren Menge reduzierender Substanz eine viel weniger weitgehende. Die benutzten Reduktoren waren Nitrit, Nitrat, As_2O_3 und Glucose; bei den Mischversuchen wurde unter sonst gleichen Umständen W. durch CH_4O ersetzt. Für Nitritgemisch läßt sich die Minderwirkung infolge Ggw. von CH_4O durch dessen von BAUDISCH festgestellte Einw. auf das Nitrit unter B. von Formhydroxamsäure und die hiernach zu erwartenden weiteren Umsetzungen erklären. Für As_2O_3 und Glucose werden analoge Hypothesen aufgestellt. — Analoge Verss. mit Zusatz von CH_2O statt CH_4O unter weiterem Zusatz von MgCO_3 zur Abstumpfung der gebildeten Ameisensäure haben bzgl. der gegenseitigen Beeinflussung der Reduktoren noch keine sicheren Ergebnisse geliefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1321—31. 22/9. [15/8.] Bern. Inst. f. physik.-chem. Biologie der Univ.)

SPIEGEL.

H. Maggi und G. Woker, *Der Formaldehyd als negativer Katalysator von Zuckerreaktionen*. Die hemmende Wrkg. des Formaldehyds gegenüber der Wrkg. anderer Reduktoren (vgl. vorsteh. Ref.) war zuerst bei der MOORE-HELLEERSchen Rk. bemerkt worden (vgl. WOKER, S. 16). Hier war noch die Erklärung möglich, daß es sich um Säurehemmung handle. Im folgenden ist die Einw. des CH_2O auf die bekannten übrigen Zuckerreaktionen verfolgt: Die RUBNERSche Probe gibt in Gemischen von Glucose und Maltose mit CH_2O oft erst nach stundenlangem Erhitzen positives Resultat, wobei die Färbung statt salmrot schmutzigtrotbraun wird. — Unter den Reduktionsproben wurden die Methylenblau- u. die Pikraminsäureprobe am stärksten beeinflußt. Bei diesen beiden Rkk. ist CH_4O unwirksam. Bei der NYLANDERSchen Probe wirkt er dagegen für sich noch stärker als Zucker. Gemische von diesem und CH_2O reagieren aber um so langsamer, je reicher sie an diesem sind, bei 1 cem 40%ig. Formalin im Gemische mit $\frac{1}{2}$ cem 1%ig. Glucose- oder Maltoselösung überhaupt nicht mehr, bei Glucose auch nicht bei der halben Menge Formalin, während Maltose hierbei schon Graufärbung ergibt. Auch gegenüber FEHLINGScher und PAVYScher Lsg. zeigt der CH_2O , an sich von geringer Reduktionswrkg., deutliche Hemmung gegenüber derjenigen von Glucose, Maltose und verzuckerter Stärke. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1331—35. 22/9. [15/8.] Bern. Inst. f. physik.-chem. Biologie d. Univ.)

SPIEGEL.

W. Madelung, *Die Theorie der Benzidinoxydation in ihrer Bedeutung für Peroxydaseuntersuchungen*. Erwidern auf die gleichnamige Mitteilung von Frl. Woker. Erörterung der von WOKER (S. 21) gegen die früheren Ausführungen des Vfs. erhobenen Einwände, die danach teilweise auf unrichtiger Auffassung beruhen, teilweise nicht überzeugen. Vf. hat das basische Chlorhydrat des Benzidins, das aus äquimolekularen Mengen des Dichlorhydrats und der Benzidinbase durch Kristallisieren aus W. leicht in schönen, nadelförmigen Krystallen gewonnen werden kann, dargestellt und in seinem Verhalten in jeder Hinsicht mit der von WOKER beschriebenen, angeblich polymorphen Modifikation des gewöhnlichen Dichlorhydrats übereinstimmend gefunden; auch dieses scheint, wie die stark saure Rk. der wss. Lsg. anzeigt, darin weitgehend hydrolytisch gespalten, verdient für den Nachweis von

Blut und Peroxydasen den Vorzug vor dem Dichlorhydrat und könnte auch statt der früher vom Vf. benutzten Benzidinbase für die quantitative Best. des von verschieden starken Peroxydaselsgg. gebildeten Benzidinblaus Verwendung finden. Frl. WOKER möge feststellen, ob die von ihr beschriebene und als aktive Modifikation bezeichnete Verb. ein Dichlorhydrat oder ein Monochlorhydrat ist. Die wohl mögliche, aber nicht nachgewiesene Assoziation des Benzidins zu Doppelmolekülen dürfte in der Frage keine wesentliche Rolle spielen, wenigstens nicht in dem Sinne, wie WOKER annimmt; denn es ist nicht unwahrscheinlich, daß Polymerisation die Aktivität herabsetzt. Wss. Lsg. von Benzidin trübt sich bei mehrtägigem Stehen unter Abscheidung amorpher Flocken u. wird schließlich fast inaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1182—87. 22/9. [19/6.]) SPIEGEL.

Jenny Hempel, *Puffervorgänge im Stoffwechsel saftiger Pflanzen*. Zweck der Unters. war, in dem aus Blättern gewonnenen Zellsaft die H⁺-Konzentration und ihr Verhältnis zu der bei der Titration gefundenen Säuremenge zu bestimmen und eine Erklärung für dieses Verhältnis zu suchen. Für die Unters. wurden teils verschiedene Saftpflanzen benutzt, teils junge Pflänzchen von *Lupinus albus*, einige Zitronen und die Kannenfl. einiger Nepenthesarten. Von den Saftpflanzen waren es folgende Arten: Crassulaceae (*Diotostemon Hookeri* Salm-Dyck, *Cotyledon linguaefolia* Lem., *Cotyledon coruscans* Haw., *Cotyledon obvallata* Haw., *Crassula obovata* Haw., *Crassula lactea* Soland, *Rochea falcata* D. C.), Compositae (*Kleinia [cuneifolia* D. C.?), Aizoaceae (*Mesembrianthemum echinatum* Lam., *Mesembrianthemum linguiforme* Haw., *Mesembrianthemum Lehmannii* Eckl. & Zeyk), Liliaceae (*Aloe arborescens* Mill., *Aloe cymbaefolia* Schrad., *Aeonium Haworthii* Webb. & Berth.). — Der durch Zerreiben der Blätter im Porzellanmörser gewonnene Saft, fast stets grün infolge Ggw. von Chlorophyll, wurde in einer Handzentrifuge behandelt u. filtriert oder, wenn er hierfür zu schleimig war, dekantiert. Meist war er dann völlig frei von Chlorophyll und ganz oder fast klar, von blaßgelber Farbe.

Die elektrometrische Best. der H⁺-Konzentration erfolgte teils nach dem Verf. von SÖRENSEN (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 8. 20; C. 1909. II. 1577), teils nach dem modifizierten Verf. von HASSELBALCH (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 10. 69; Biochem. Ztschr. 30. 317; C. 1911. I. 683). Mit Hilfe der Indicator-methode ist wegen Eigenfärbung der Säfte eine Best. häufig nur mit Tüpfeln auf Indicatorpapier möglich; als geeignet für die vorliegenden Verss. erwies sich *Lacmoidpapier*, das für H⁺-Konzentrationen von etwa $10^{-3.8}$ bis 10^{-8} oder, in p_H ausgedrückt, von etwa 3,8 bis 6 benutzt werden kann.

Die Ergebnisse für den Blättersaft saftiger Blätter sind die folgenden: 1. Die Konzentration der H⁺-Ionen im Saft schwankt von $10^{-3.9}$ bis $10^{-5.7}$. — 2. Es besteht eine gewisse Beziehung zwischen der H⁺-Konzentration u. der bis zum Lackmuspunkt titrierbaren Säuremenge. — 3. Die H⁺-Konzentration wird bedingt durch die Menge titrierbarer S. u. die Mengen von dissoziierten Malaten. — 4. Im Saft von *Rochea falcata*, *Cotyledon obvallata* u. *Cotyledon linguaefolia* (vielleicht allgemein bei Saftpflanzen) findet man S. nie zusammen mit saurem Salz; wechselnde Mengen von saurem Salz und n. Salz kommen dagegen vor, u. diese Mischung ist von ausgesprochenem „Puffer“charakter. — 5. Die Fähigkeit, S. zu bilden und anzusammeln, ist bei den einzelnen Arten der Saftpflanzen sehr verschieden; sie steht in keinem Verhältnis zu der „Fleischigkeit“ der Blätter, doch besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß sie in kausaler Beziehung zu der Menge dissoziierter Malate steht, die ihrerseits wieder von der Menge und Art der darin vorhandenen Basen abhängt. (Eine besondere Rolle scheint dabei das Al-Salz zu spielen.) — 6. Der Saft zeigt bei der Titration einen beträchtlichen Unterschied zwischen Lackmus- u. Phenolphthaleinpunkt, worin die einzelnen Arten erheblich

voneinander abweichen. — 7. Bei gewissen Arten (so bei *Diotostemon Hookeri* und *Crassula lactea*) wurde dieser Unterschied in alten Blättern größer als in den jüngeren gefunden. — 8. Die Menge der für diesen Unterschied verantwortlichen Substanzen ist, jedenfalls in gewissem Grade, abhängig von dem im Saft vorhandenen Al-Malat. — 9. Im Falle von *Rochea falcata* wurden Substanzen von hochgradig unbeständiger Natur gefunden, die bei den niedrigeren Graden der H-Konzentration (10^{-7} oder möglicherweise bei stärker saurem Zustande) als SS. auftreten. Diese Substanzen werden leicht oxydiert und nehmen dann den Charakter stärkerer SS. an. Ähnliche Substanzen, möglicherweise dieselben, begegnen einem in allen untersuchten Saftpflanzen, aber, nach den Ergebnissen der Titration beurteilt, in sehr wechselnden Mengen.

Bei Lupinenpflänzchen zeigte der aus der Achse gewonnene Saft sehr annähernd gleichmäßige Werte für die H-Konzentration, indem sich als Grenze die Werte $10^{-5,78}$ und $10^{-6,03}$ fanden, selbst wo beträchtliche Verschiedenheit in der Menge der bis zum Lackmuspunkt titrierbaren S. bestand. — In der Fl. aus nicht gereizten Kannen von *Nepenthes* erscheint die H-Konzentration gänzlich unbestimmt, wogegen bei einer Kanne, die der Reizung unterworfen war, sie konstant und größer als 10^{-7} zu sein schien. — In einer Nachschrift wird auf die inzwischen bekannt gewordene Arbeit von WAGNER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 708; C. 1916. I. 374) eingegangen. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 13. 1—129.)

SPIEGEL.

Graham Lusk, *Nährwerte*. (Vgl. Vf., Journal of the Washington Academy of sciences 6. 387; C. 1916. II. 664.) Der Vortrag ist im Auszuge kurz wiedergegeben; er behandelt die Ernährungsverhältnisse im gegenwärtigen Kriege in Deutschland und England und gelangt zu dem Vorschlage, daß soweit als möglich alle Nahrungsmittel nach ihrem Wärme- u. Nährwerte verkauft, u. daß Angaben hierüber auf den Packungen angebracht werden sollten. Gleichzeitig sollte auch dem verschiedenen Nährwerte der verschiedenen Eiweißstoffe Rechnung getragen werden. Durch Vers. wird auch gezeigt, daß Eiweiß zur Erhaltung der Muskelkraft nur insoweit erforderlich ist, als es den Verlust des Körpers an Eiweiß ersetzt. Zur Erzeugung der erforderlichen Energie dienen hauptsächlich die kohlenhydrathaltigen Nahrungsmittel u. die Fette. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 524. 31/5. [23/3. *])

RÜHLE.

Schrumpf, *Über Nährhefe*. Vf. teilt Erfahrungen mit „Hefe-Kraft-Extrakt“ (Hersteller: G. STOCK, Preßhefefabrik, Bernstadt i. Schles.) mit. Wenn auch das STOCKsche Präparat ebensowenig wie die Nährhefe als Nahrungsmittel im engeren Sinne aufzufassen ist, so ist es doch wegen seines Gehaltes an leicht verdaulichem Protein, sowie wegen seiner geschmacklichen Eigenschaften empfehlenswert. Das Präparat hatte folgende Zus.: Wasser: 10%; organische Substanz: 30,7%; Fett: 2,2%; fettfreie, organische Substanz: 23,5%; Protein: 24,4%; Asche 59,3% (wasserlöslich: Gemisch von phosphorsauren Ca- u. Mg-Salzen u. NaCl). Der calorische Wert betrug 141,3 g-Calor. in 100 g. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 1170—71. 13/9. Aus d. med.-poliklin. Inst. d. Univ. Berlin.)

BORINSKI.

G. Modrakowski und **V. Orator**, *Über positive und negative Fibrinogenschwankungen im Blute, abhängig von Erst- und Wiederinjektion von Pepton und Eiweißsubstanzen*. Der Fibrinogengehalt des Blutes erfährt nach parenteraler Erstzufuhr von artgleichen und fremden Eiweißstoffen eine akute, sehr erhebliche Steigerung, die 4—6 Stdn. nach der Injektion den Höhepunkt erreicht. Dann erfolgt wieder Absinken mit oder ohne kurze negative Nachschwankung, worauf sich der Fibrinogenspiegel auf einen höheren Wert als in der Norm einstellt. Nach einem be-

stimmten Intervall — anscheinend frühestens vom vierten Tage ab — nach der Erstzufuhr erfolgende Reinjektion bewirkt jetzt einen akuten Abfall des Fibrinogens, der wiederum nach 4—6 Stdn. am stärksten ausgeprägt ist. Darauf erfolgt, wie nach der Erstinjektion, Einstellung auf einen abnorm hohen Fibrinogenspiegel. Nach häufigeren Injektionen ist die der akuten negativen Schwankung folgende Erhöhung zunehmend schwächer ausgeprägt. Dies ist jedoch bisher nur für Pepton WITTE nachgewiesen. Das Auftreten der negativen Schwankung ist nicht streng an die Wiedereinspritzung mit dem ersten Eiweißkörper gebunden, da sie auch durch Pepton nach Ersteinjektion von Menschenblut, durch Pferdeserum nach Sensibilisierung mit Milch ausgelöst wird. Doch ist sie auch nicht ganz unspezifisch, da Injektion von Vaccine oder Tuberkulin die positive Schwankung trotz vorangegangener Peptoninjektion bewirkt. (Wien. klin. Wechschr. 30. 1093—97. 30/8. Aus der ersten med. Univ.-Klinik in Wien.)

BORINSKI.

Franz Blumenthal, *Über die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Trypanosoma Brucei*. Ein nennenswerter Einfluß der Röntgenstrahlen auf die Trypanosomen konnte nicht festgestellt werden. Auch bei Verwendung sehr großer Dosen wurden die Trypanosomen *in vitro* nicht abgetötet, trotzdem sie schon durch die Dauer der Bestrahlung gelitten hatten. Hierbei war die Qualität der Strahlen gleichgültig. In manchen Vers. schien durch sehr große Strahlenmengen eine geringe Verzögerung der Infektion bewirkt worden zu sein. Besonders zu betonen ist, daß auch, wenn die Beweglichkeit erloschen war, die Infektion bei den gespritzten Mäusen anging. Auch im infizierten Tierkörper ist die Wrkg. der Strahlen auf Trypanosomen nicht deutlich nachweisbar. Wohl tritt bei Verabfolgung enorm hoher Röntgendosis eine Verzögerung im Verlauf der Trypanosomenkrankung auf. Die Schädigung des Organismus ist aber so groß, daß der Tod der Maus schon eintritt, bevor die Trypanosomeninfektion manifest wird. (Berl. klin. Wechschr. 54. 918 bis 920. 17/9. Aus dem Univ.-Inst. f. Lichtbehandlung zu Berlin)

BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hans Walter Frickhinger, *Blausäureräucherung im Kampf gegen die Mehlschädlinge*. Blausäuredämpfe, welche mittels eines „Cyanofumer“ (Hersteller: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M.) entwickelt wurden, haben sich bei der Bekämpfung der Mehlmotte (*Ephestia Kuchniella* Zeller) gut bewährt. (Umschau 21. 693—97. 8/9.)

BORINSKI.

H. Braun und H. Schaeffer, *Die Desinfektionswirkung der Chininderivate gegenüber Diphtheriebacillen*. Es wurde eine Reihe von Chininderivaten auf ihre Desinfektionswirkung gegenüber Diphtheriebacillen untersucht und folgendes festgestellt: Die Abkömmlinge des Hydrocupreins, dadurch entstanden, daß Radikale verschiedener Alkohole der aliphatischen Reihe in das Hydrocupreinmolekül eingeführt werden, zeigen eine beachtenswerte antiseptische u. Desinfektionswirkung gegenüber Diphtheriebacillen. Die antiseptische Wirkung nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt des eingeführten Alkoholradikals, vom Methylhydrocuprein (Hydrochinin) bis zum Octylhydrocuprein zu, um dann wieder abzunehmen. Die abtötende Wirkung der Hydrocupreinderivate nimmt bis zum Heptylhydrocuprein zu. Das Octyl- und Decylhydrocuprein zeigen mindestens dieselbe Wirksamkeit wie die Heptylverb. Bei den weiteren Homologen sinkt die desinfektorische Fähigkeit wieder. Im allgemeinen geht die abtötende Wirkung der wachstumhemmenden parallel. Eine Ausnahme bildet die Hexylverb., welche antiseptisch wirksamer ist

als die Amylverb., aber desinfektorisch beträchtlich schwächer wirkt. Die einfach-sauren Salze der Hydrocupreinderivate wirken besser abtötend als die doppelt-sauren Salze. Die wachstumhemmende Fähigkeit beider Salzgruppen ist aber die gleiche.

Um festzustellen, ob zwischen Konstitution und Wirkung der untersuchten Chininderivate Beziehungen bestehen, wurde geprüft, wie die Alkohole, die zur Herst. der Hydrocupreinderivate dienen, auf die Diphtheriebacillen wirken. Die Verss. zeigten, daß mit steigendem Molekulargewicht die antiseptische u. die desinfizierende Fähigkeit der Alkohole gegenüber Diphtheriebacillen in stetem Neigen begriffen ist. Auch solche Alkohole, die in W. wenig l. sind und mit diesem Emulsionen bilden, zeichnen sich durch gute Wirksamkeit aus. Zwischen der Konstitution und der desinfektorischen Wrkg. der Hydrocupreinderivate besteht demnach ein gewisser Zusammenhang. Je wirksamer der A., ein desto stärkeres Desinfizienz entsteht durch Eintreten des Alkoholradikals in das Hydrocupreimolekül. Die Art der S. ist nicht von ausschlaggebender Bedeutung für die Wirksamkeit des Präparates. — Zur lokalen Desinfektion bei Diphtheriekranken, Rekonvaleszenten u. Bacillenträgern sind die MORGENROTHSchen Chininderivate gut geeignet. Das doppelt-salzsaure Eucupin kann ohne irgend welche Schädigung in Rachen und Nase des Menschen appliziert werden. (Berl. klin. Wchschr. 54. 885 bis 888. 10/9. Aus der bakter.-hyg. Abteil. d. hyg. Univ.-Inst. in Frankfurt a. M.)

BORINSKI.

Franz Ickert, *Ersatzverfahren für die Formalin-Raumdesinfektion (Naphthalin, Carbonsäure)*. Das von BAUMGARTEN empfohlene Naphthalin eignet sich sowohl wegen seiner Menge als auch wegen der erforderlichen Temp. nicht zur Raumdesinfektion. Durch getrennte Verdampfung von fl. Carbonsäure und von W. erreicht man bei Benutzung der FLÜGGESchen Apparatur eine hinreichende Abtötung aller praktisch wichtigen Keime, so daß das Carbonsäuredampfverf. — wenigstens während des Krieges — vollkommen an Stelle der Formalinmethode treten kann. Das Verf. eignet sich auch zur Entlausung für kleinere Betriebe, wo FLÜGGESche Apparate vorhanden sind, und wo die zu entlausenden Gegenstände 24 Stdn. lang entbehrt werden können. Kresole eignen sich für die Zimmerdesinfektion weniger gut als Carbonsäure. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 1172—73. 13/9.)

BORINSKI.

W. Stalbohm, *Die Schalen und Kerne der Apfelsine. Ihre Verwertbarkeit für die menschliche Ernährung*. Entgegnung auf die Ausführungen SERGERS (S. 313). (Chem.-Ztg. 41. 620. 1/8. Nordholz bei Cuxhaven.)

JUNG.

Ragnar Berg, *Die Schalen und Kerne der Apfelsine. Ihre Verwertbarkeit für die menschliche Ernährung*. (Vgl. vorst. Ref.) Bemerkungen zu der Veröffentlichung SERGERS. (Chem.-Ztg. 41. 620. 1/8. Weißer Hirsch.)

JUNG.

H. Serger, *Die Schalen und Kerne der Apfelsine. Ihre Verwertbarkeit für die menschliche Ernährung*. (Vgl. vorst. Ref.) Berichtigung zur Arbeit des Vfs. (Chem.-Ztg. 41. 620. 1/8. Berlin.)

JUNG.

Ragnar Berg, *Über den Einfluß des Zuckers beim Einkochen von Früchten*. Durch Verss. wurde nachgewiesen, daß beim Einkochen der wss. Lsgg. von Citronensäure, Weinsäure u. Äpfelsäure eine Verminderung des Säuregrades eintritt. Eine weitergehende Verminderung tritt ein, wenn man die genannten SS. mit Zucker einkocht. Es ist darum falsch, wenn augenblicklich viel empfohlen wird, die sauren Früchte ohne Zucker einzukochen u. erst beim Gebrauch zu süßen. (Münch. med. Wchschr. 64. 1165. 4/9. Physiol. Lab. in Dr. LAHMANN'S Sanatorium.)

BORINSKI.

H. Thoms, *Über die Herstellung haltbarer Fruchtextrakte, welche die Aromastoffe und Fermente von Fruchtsäften in unzersetzter Form enthalten.* Das Verf. ist bereits durch das DRP. Nr. 285304 des Vfs. (vgl. C. 1915. II. 452) bekannt. Es wurde danach unter Benutzung des Gleitdialysierapp. (vgl. S. 518), der gerade für solche Fälle durch die Abkürzung der Dialysierzeit, innerhalb deren sonst leicht Gärungen eintreten, von Wert ist, aus einem Ananassaft, der 0,9% freie Citronensäure, nach der Dialyse nur noch 0,3–0,2% enthielt, ein sehr wohlschmeckender Extrakt erhalten. Er besaß noch das volle Aroma der Früchte, das besonders beim Verdünnen mit W. oder Zuckerlsgg. deutlich hervortrat, und die unzersetzten Fermente, wie durch Verdauungsverss. an Fleisch und Ricin bewiesen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1240–42. 22/9. [12/7.; 18/6.*] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.)
SIEGEL.

Medizinische Chemie.

Wilhelm Müller und Christian Mol, *Über die Erzeugung experimenteller Sklerose mit den Albuminen des Tuberkelbacillus.* Der Reiz, der durch die Albuminantigene des Tuberkelbacillus auf die Haut ausgeübt wird, äußert sich bisweilen in einer Sklerose, die nach 1–2 Monaten mit einer Neubildung von Bindegewebe beginnt u. mit einer Verkalkung endet. (Wien. klin. Wehschr. 30. 1102–4. 30/8. Aus d. I. med. Abt. d. Tuberkuloseospitals Sternberg [Mähren].) BORINSKI.

Carl Bruck, *Weitere serochemische Untersuchungen bei Syphilis.* (Vgl. Münch. med. Wehschr. 64. 25; C. 1917. I. 454.) Vf. hat die Salpetersäurefällung weiterhin geprüft. In einer Versuchsreihe stehen bei der Vergleichung der WASSERMANNschen Rk. und der Salpetersäurefällung bei sicherer Lues und Luesverdacht 256 übereinstimmende 60 nicht übereinstimmenden Fällen gegenüber. Bei einer zweiten Versuchsreihe fand sich eine Übereinstimmung beider Rkk. in 131, eine Differenz in 53 Fällen. Vf. gibt in Übereinstimmung mit den meisten Autoren, die seine Methode nachgeprüft haben, zu, daß die bestehenden Differenzen zu hochgradig und vor allem die unspezifischen Ergebnisse zu häufig sind, als daß die Methode praktisch verwertet werden könnte. — Weiterhin wurde die Fällbarkeit der Globuline im Luesserum einer erneuten Prüfung, und zwar mit anderen chemischen Agenzien als Salpetersäure unterzogen. Von KLAUSNER ist bereits gezeigt worden, daß im aktiven Serum die Fällbarkeit der Globuline bei Lues mit großer Konstanz erhöht ist. Aktive Sera trüben sich häufig beim Vermischen mit dest. W. in gewissen Mengenverhältnissen sofort, u. die Globuline flocken nach einigen Stunden aus. Inaktive Sera bleiben dagegen bei derselben Behandlung klar oder zeigen nur geringe Trübung, eine Flockung tritt nicht ein. Eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten liegt in der Annahme, daß durch den Inaktivierungsprozeß die Acidität des Serums eine Veränderung erfährt. Verss. haben nun tatsächlich gezeigt, daß durch die Inaktivierung die im frischen Serum enthaltene S. abgeschwächt, bezw. verflüchtigt wird. Halbstündig aktiviertes Serum zeigt noch ca. die Hälfte des ehemaligen Säuregehaltes, einstündig inaktiviertes reagiert alkal. Bei längerem Stehenlassen kann der Säuregehalt aktiver Seren größeren Schwankungen nach oben und unten unterworfen sein; halbstündig inaktive Sera zeigen eine allmählich zunehmende Alkalisierung. Die Globulinfällbarkeit ist in hohem Maße abhängig von dem Säuregehalt des Mediums in der Weise, daß hoher Säuregehalt die Fällbarkeit erhöht, geringerer sie erniedrigt. Durch Ausschaltung des Normalsäuregehaltes des Serums (durch Inaktivieren) kann mittels genau dosierter chemischer Agenzien (organische SS.) die Fällbarkeit der Globuline quantitativ gemessen werden. Die Fällbarkeit der Globuline — durch verd. Alkohollsgg. oder

Milchsäureverdünnungen quantitativ gemessen — ist in WASSERMANNschen positiven Seren mit großer Regelmäßigkeit erhöht. Zwischen positiver u. negativer WASSERMANNscher Rk. und größerer und geringerer Globulinfällbarkeit besteht ein weitgehender Parallelismus. (Münch. med. Wchschr. 64. 1129—32. 28/8. u. 1166—69. 4/9. Altona.)

BORINSKI.

R. Habermann, *Eine praktische und billige Krätzbehandlung mit Bemerkungen über Glycerinersatz*. Zur Behandlung der Krätze wurde mit gutem Erfolg Schwefel (in 20%_{ig}. Aufschwemmung) oder β -Naphthol (in 5%_{ig}. Lsg.) in Verb. mit Kreide, Zinkoxyd, Glycerinersatz u. W. angewendet. Als brauchbarer Glycerinersatz wird Mollphorus (vgl. MEIROWSKY, Berl. klin. Wchschr. 53. 1366; C. 1917. I. 340) empfohlen. (Dtsch. med. Wchschr. 43. 1141—42. 6/9. Aus der Univ.-Hautklinik in Bonn.)

BORINSKI.

P. Mühlens, *Arsalytbehandlung, besonders bei Rückfallfieber*. Arsalyt (Bismethylaminotetraminoarsenobenzol) hat sich bei der Behandlung des Rückfallfiebers dem Neosalvarsan als mindestens gleichwertig erwiesen. Seine Anwendung ist wesentlich einfacher als dieses, da es in sterilen Ampullen gebrauchsfertig und haltbar hergestellt wird. Es hat sich ferner in einer Anzahl von hartnäckigen rezidivierenden Malariafällen u. bei Malariaanämie in Dosen von 0,3 g intravenös als ein gutes Hilfsmittel zur Beschleunigung der Rekonvaleszenz erwiesen. (Dtsch. med. Wchschr. 43. 1167—68. 13/9.)

BORINSKI.

K. H. Kostoff, *Arsalytbehandlung beim Rückfallfieber*. (Vgl. vorst. Ref.) Die vom Organismus gut vertragenen intravenösen Injektionen von 0,5 g Arsalyt sind ein dem Neosalvarsan mindestens gleichwertiges Heilmittel bei menschlichem Rückfallfieber. Arsalyt scheint Spirochäten und Fieber schneller zum Verschwinden zu bringen als Neosalvarsan. Die Anwendung der in zugeschm. Röhren vorrätigen haltbaren Lsg. (Hersteller: Höchster Farbwerke) ist namentlich für den Feldgebrauch sehr bequem. (Dtsch. med. Wchschr. 43. 1168—69. 13/9.)

BORINSKI.

Willy Hofmann, *Über die Anwendung des Eucupins in der urologischen Therapie*. 1—3%_{ige} ölige Lsgg. von Eucupinum basicum haben sich als symptomatisch wirkendes Mittel in der urologischen Therapie sehr gut bewährt, vor allem bei der Bekämpfung der Blasen tuberkulose. Die Wrkg. des Präparates ist vor allem eine anästhesierende. Schädliche Nebenwirkungen wurden nie beobachtet. (Berl. klin. Wchschr. 54. 913—15. 17/9. Aus der Kgl. chirurg. Univ.-Klinik in Berlin.)

BORINSKI.

Agrikulturchemie.

G. Filaudeau, „*Hautnadeln*“. Das vom Vf. untersuchte Material, welches als organischer N-Dünger verwandt wird, bildete nadelartige Konglomerate aus ungegerbten Kaninchenfellabfällen, gemischt mit wenig Haaren. (Ann. des Falsifications 10. 230—32. Mai-Juni. Paris. Lab. Central de la Répression des Fraudes.)

GRIMME.

E. Blanck, *Über die Umwandlung der Milcheiweißstoffe im Boden und ihre Wirkung als Stickstoffdünger*. Es wird die Verwendung von Galalithabfällen als Stickstoffdüngemittel erörtert. Die Ergebnisse der bisher ausgeführten Unters. über die Umwandlung des Galaliths im Sandboden (S. 129) werden mitgeteilt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 46. 177—79. 15/6. Rostock.)

JUNG.

Elbert C. Lathrop, *Organische Stickstoffverbindungen in Böden und Düngemitteln*. Von solchen Verbb. kommen in Böden gewöhnlich vor: Histidin, Hypoxanthin, Cytosin, Xanthin, Nucleinsäure, Kreatinin u. Cyanursäure. Arginin, Lysin, Adenin, Cholin und Trimethylamin kommen gewöhnlich nicht vor, weil sie entweder bei den im Boden stattfindenden Zersetzungs Vorgängen nicht gebildet oder schnell weiter zersetzt werden. Es sollte nun festgestellt werden, ob auch komplexere solcher Verbb. vorkommen; es geschah dies derart, daß zwei Bodenproben mit Dampf unter Druck behandelt (3 Stdn. bei 135°), und die Spaltungsprodd. nachgewiesen wurden; eine gleiche Probe in nicht erhitztem Zustande wurde ebenfalls auf solche Spaltungsprodd. untersucht. Die beiden Proben enthielten (%):

	1.	2.
Gesamt-N, bezogen auf Trockensubstanz	0,0859	0,0869
N löslich	91,83	91,08
N unlöslich in HCl	8,17	8,92
N als NH ₃	0,83	2,27
N als Amide	12,06	12,45
N als Melanin-N	18,96	19,63
N als Diaminosäure	5,53	7,17
N als Monoaminosäure	54,45	49,56

An Zersetzungsprodd. wurden in den beiden Proben gefunden:

1.		2.	
nicht erhitzt	erhitzt	nicht erhitzt	erhitzt
Nucleinsäure	Nucleinsäure	Nucleinsäure	Nucleinsäure
Xanthin	Xanthin	—	Xanthin
—	Hypoxanthin	Hypoxanthin	Hypoxanthin
Adenin	Adenin	—	—
—	Cytosin	—	Guanin
Histidin	Histidin	—	Cytosin
—	—	Histidin	Histidin
Kreatinin	Kreatinin	—	Arginin
		Kreatinin	Kreatinin

Um die Zerz. organischer Stoffe und solche enthaltender Düngemittel kennen zu lernen, wurde getrocknetes Blut und Boden im Verhältnisse 3 : 40 gemischt, auf im allgemeinen 10% Feuchtigkeit gehalten und 240 Tage aufbewahrt. Nach je 18, 44, 86, 148 und 240 Tagen wurden Proben genommen und untersucht. Das Blut enthielt 13,92% Gesamt-N, der Boden 0,0301%, das verwendete Gemisch 0,8945%. Die Menge der einzelnen Verbindungsformen des N in dem Gemisch nach Ablauf der angegebenen Zeiträume, ausgedrückt in Teilen auf 100 Teile hydrolysierbarem N im ursprünglichen Gemische, betrug:

Verbindungsform	Ursprünglicher Boden	Nach Tagen				
		18	44	86	148	240
Amide	7,008	7,515	6,025	5,429	3,454	3,222
Melanin	4,767	5,080	4,374	2,276	1,391	1,698
Arginin	7,601	5,162	3,041	1,857	1,342	1,395
Histidin	12,366	12,975	5,547	2,912	2,382	2,010
Lysin	10,093	7,610	1,110	0,429	0,528	0,972
Monosaminosäuren	58,220	40,493	18,612	8,970	7,938	7,187
Sonstige N-Verbb.	0,312	1,120	1,675	2,191	0,738	0,297
Hydrolysierbar	100,000	79,660	40,598	24,070	17,740	16,741

Die Unterschiede der Summen der einzelnen senkrechten Reihen von 100 lassen zugleich den Verlust an hydrolysierbarem N während der einzelnen Zeiträume erkennen. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Journ. Franklin Inst. 183. Nr. 3; Chem. News 115. 220—22. 11/5. 229—32. 18/5.) RÜHLE.

M. Gerlach und G. Gropp, *Bewässerungsversuche auf leichtem und besserem Boden.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1917. 415—35. Juli. — C. 1917. II. 190.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Niggli, *Zur Krystalsymmetriehre des Diskontinuums (verallgemeinerte Symmetriehre).* Vf. macht darauf aufmerksam, daß der Krystalsymmetriehre des Kontinuums die Krystalsymmetriehre des Diskontinuums gegenübersteht, den 32 Krystallklassen (Krystalsymmetriegruppen) die 230 Krystalraumsysteme (Raumgruppen) entsprechen. Die Ausführungen hierzu sind im Original nachzulesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1917. 313—21. Leipzig.) ETZOLD.

H. Leitmeier, *Pisanit vom Lading in Kärnten.* Auf einer Masse, die aus zersetztem, zum größten Teile in Limonit umgewandelten Pyrit, der auch etwas Kupferkies enthält, besteht, haben sich Sulfatkrystalle, und zwar solche von blauer Farbe, überkrustet von grüngefärbten gebildet. Die qualitative Probe ergab, daß beide BB. Mischungen von Kupfer- und Eisensulfat, also Pisanit darstellen. Sowohl die blauen, wie auch die grünen Krystalle sind sehr einfach gebaut, indem sie nur Prismenflächen u. die Endfläche zeigen, zu kristallographischen Messungen sind sie ungeeignet. 1. Der blaue Pisanit. D. 1,95. Die in Analyse 1 gefundenen Zahlen führen nach Abzug des unl. auf die Formel $(\text{Fe,Cu})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Bei 100° getrocknetes Material zur Analyse zu verwenden, empfiehlt sich nicht, weil die Sulfate schon bei 105° den größten Teil ihres W. abgeben. Auf ein stöchiometrisches Verhältnis lassen sich Eisenoxydul und Kupferoxyd nicht zurückführen. Es liegt eine Mischung vor, die angegeben werden kann mit 45 Kupfersulfat und 55 Eisensulfat. — 2. Der grüne Pisanit. D. 1,941. Aus den Zahlen unter 2. erhält man die Zus. aus 31 Kupfersulfat und 69 Eisensulfat. — Im Anschluß an diese analytischen Ergebnisse werden die Analysen der natürlichen Sulfate vom Melantherit über den Pisanit bis zum Boothit zusammengestellt und mit den synthetischen Ergebnissen, namentlich von RETGERS, verglichen. Die Ursachen der sich zeigenden geringen Unstimmigkeiten lassen sich zurzeit nicht angeben. Zum Schluß vergleicht Vf. die von ihm für die D. gefundenen Zahlen mit denen, welche sich auf Grund der Formeln für die natürlichen Vorkommnisse und für die synthetischen Prodd. ergeben.

	CuO	FeO ₃	NiO	SO ₃	H ₂ O
1.	11,67	13,43	—	23,18	46,72
2.	8,21	17,23	0,27	27,33	46,96.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1917. 321—31. Wien.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Die körnigen Gesteine eines leucitischen Magmas, untersucht an holokrystallinen Blöcken der Somma.* Vf. hebt hervor, daß die Zahl leucitischer Laven trotz vieler Unterss. beschränkt geblieben ist, und daß der Leucit in denselben zumeist in Orthoklas und Nephelin umgewandelt ist, welchen Prozeß die Auswürflinge des Vesuvus von 1906 sehr schön zu studieren gestatteten. Beobachtungen an in großer Tiefe gelegenen Laven auf Réunion machen wahrscheinlich,

daß auch die homöogenen Einschlüsse der Somma teilweise auf präexistierende, mit emporgerissene Gesteine zurückzuführen sind. In der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich Vf. ausschließlich mit Gesteinen, in denen das Kalium vor dem Natrium vorwiegt. Es sind das Leucitsyenite, Leucitmonzonite, Monzonite, Kentallenite, Missurite, Puglianite, Leucitshonkinite, Sebastianite und Pyroxenolite. Unter den Leucitsyeniten repräsentieren die *Campanite* mit großen Leucitkrystallen, die sich auch in den Aschen von Pompeji finden, einen neuen Typus. Ein solcher findet sich auch unter den Leucitmonzoniten als Übergang von den körnigen, sehr orthoklasreichen und leucitarmen, zu den leucitischen orthoklasfreien Typen und wird als *Ottajanit* bezeichnet. Als *Puglianit* führt Vf. Gesteine mit großen Augiten und lichten Leuciten und Anorthiten ein, die außerdem Biotit, Hornblende und Orthoklas enthalten, also in der Reihe der Kaligesteine, die Theralite der Natrongesteine vertreten. Die *Sebastianite* stehen chemisch den Leucitshonkiniten sehr nahe, weichen aber mineralogisch erheblich ab, indem sie aus mehr oder minder automorphem Anorthit mit wenig Augit u. Apatit bestehen und parallel gestellte Biotite einschließen, während Leucit fehlt. Von allen diesen Gesteinen werden Analysen gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 205—11. [6/8.*]) ETZOLD.

Max Gonsalves, Der Simplontunnel. Eine petrographische Studie. Vf. bringt die Beschreibung der im Simplontunnel (S. 423) vorgefundenen Gesteine zum Abschluß. In der Zusammenfassung der allgemeinen Resultate verwirft er die Methode, Gesteine nach dem Orte ihres Vorkommens zu bezeichnen, den Vorzug verdiente die Bezeichnung nach der mineralogischen Zus. Was die Gesteine im Simplontunnel anlangt, so handelt es sich um metamorphe Gesteine, die mit verkieselten Kalken anfangen, welche durch Aufnahme von Glimmer zu Cipolinen werden und zonenweise Hornblende mehr oder minder reichlich enthalten. Auf diese folgen Glimmerschiefer mit Übergängen in Gneis durch Aufnahme von Orthoklas, Plagioklas und Mikroklin. In der Tunnelmitte fehlen die Cipolinkalke, und treten Glimmerschiefer oder Gneise mit Hornblende oder Epidot auf. Nach dem Südende des Tunnels hin wiederholt sich die Gesteinsfolge in umgekehrter Ordnung. Der gesamte Gneis- und Kalkkomplex bietet also das Bild einer granitischen Intrusion in Kalke. Schnüel von Anhydrit werden auf spätere hydrothermale Prozesse zurückgeführt. Im ganzen gelangt Vf. also zu Resultaten, die mit denen von ROTHPLETZ übereinstimmen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 44. 93—110. 15/8.)

ETZOLD.

H. Frauenfelder, Bayrischer Graphit. Besprechung des bayrischen Graphitvorkommens, der Gewinnung und Aufbereitung des Graphits daselbst, der technischen Verwertbarkeit u. der Eigenschaften des Graphits. (Umschau 21. 610 bis 613. 4/8.)

RÜHLE.

G. Ponte, Die Fumarolen mit Tenorit und Alkalichlorüren in der Lava des Stromboli. Vf. konnte am Stromboli die Entstehung von Fumarolen beobachten und 20 Tage später die Fumarolenminerale sammeln. Es handelt sich dabei um grau gefärbte Alkalisalze mit einer Beimengung von 2—3% Tenorit. Jene Salze bestanden aus 60,63 KCl, 39,37 NaCl und Spuren von LiCl und wiesen eine baum- oder federartige Gestaltung auf. Die Ausführungen des Vfs. über die Entstehung des Tenorits ($\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} + 2\text{HCl}$) sind im Original nachzulesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. 641—46. [17/6.*]) ETZOLD.

Albert Brun, Beitrag zur Kenntnis der vulkanischen Auswürfe. Vf. untersuchte zahlreiche Eruptivprodukte und Laven des Vesuvs, des Spagnuolo, Ätna, Chinyro u. anderer Vulkane, insbesondere in bezug auf das V. von Bor, Lithium

und *Thallium*. Diese Elemente sind in Eruptivprodd. u. Magmen weit verbreitet. Lava ist um so reicher an Li, je größer ihre Acidität ist. Die NaCl- und KCl-reichen Salze der Vesuvauswürfe enthalten nur wenig Li; dieses findet sich dagegen häufig zusammen mit Ammoniumsalzen. Li wurde ferner nachgewiesen in Vesuvasche, in Sulfaten vom Kilauea, im Magma vom Vesuv usw. Das Thallium kam in folgender Form in den verschiedenen vom Vf. untersuchten Prodd. vor: als Chlorür (in den Ammoniumsalzen und Haliten des Vesuvs usw.), als unl. Verb. (in den roten und violetten Schlacken des Vesuvs und Ätna), als Sulfür (neben Realgar, Schwefel usw.). (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 44. 5—18. 15/7. [Juni]. Genf.)

BUGGE.

Analytische Chemie.

G. Respondek, *Die Durchstrahlung von Metallen mittels Röntgenstrahlen*. Vf. beschreibt ein einfaches Verf. zur Unters. von Metallen mittels Röntgenstrahlen auf Fehlstellen. (Stahl u. Eisen 37. 709. 2/8. Halensee-Berlin. Lab. der SIEMENS & HALSKE A.-G.)

GROSCHUFF.

J. Clarens, *Titration von Gemischen von Bicarbonat und Carbonat oder von Alkalicarbonat und Ätzalkali ohne Wägung und ohne titrierte Lösungen*. Das Prinzip der Methode beruht auf der Best. der durch die gebräuchliche alkalimetrische Best. entwickelte Kohlensäuremenge. Man benutzt das früher (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 97; C. 1909. II. 1385) beschriebene Ureometer, dessen Pipette durch eine etwa 10 cem fassende in $\frac{1}{10}$ cem geteilte Pipette ersetzt wird. Wenn man mit x den Prozentgehalt des als Bicarbonat vorhandenen Metalls, mit V_m die zur Absättigung des untersuchten Gemisches nötige Säuremenge und mit V_n diejenige Menge der gleichen S. bezeichnet, welche eine Menge reinen neutralen Natriumcarbonats absättigt, die ebensoviel CO_2 liefert als bei der Absättigung des untersuchten Gemisches entstanden ist, so besteht, wie im Original abgeleitet wird, die

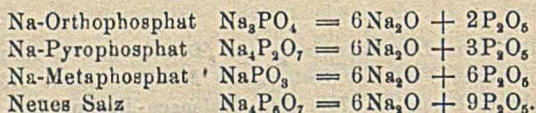
Gleichung $x = \frac{100(V_n - V_m)}{V_m}$. Die Best. von V_n und V_m geschieht folgender-

maßen: Man bringt in den App. eine beliebige Menge des zu untersuchenden Gemisches, die aber von der in der Pipette vorhandenen Säuremenge abgesättigt werden muß und hierbei eine Menge CO_2 entwickelt, die dem Fassungsvermögen des Manometers entspricht. Dann setzt man ein bestimmtes Vol. dest. W. und 1 Tropfen Helianthin zu, bringt den App. auf konstante Temp., liest den Nullpunkt des Manometers ab und läßt tropfenweise S. bis zur Absättigung einfließen. Die verbrauchte Säuremenge ist V_m , dann läßt man den Rest der S. einfließen, liest den Überdruck H des Manometers ab. Dann macht man unter gleichen Bedingungen eine analoge Best. mit einer beliebigen Menge reiner Soda, die aber so ausgewählt ist, daß sie ungefähr ebensoviel CO_2 entwickelt, wie das vorher angewandte Gemisch. Verbraucht man hier zur Absättigung von derselben S. wie vorher v_n cem, u. liest man hier schließlich den Manometerüberdruck h ab, so ist $V_n = v_n \cdot H/h$. Hatte man eine titrierte S. angewandt, so war die zur Absättigung des Bicarbonatanteils nötige Säuremenge $N_a = V_n - V_m$, die zur Absättigung des Carbonatanteils nötige Säuremenge $N_n = 2V_m - V_n$, und man kann die absoluten Werte und bei vorangegangener Wägung auch die Anwesenheit einer indifferenten Substanz berechnen. Analog kann man Gemische von Alkalicarbonat u. Ätzalkali bestimmen. Hier ist $x = \frac{100(V_m - V_n)}{V_m}$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 22. 120 bis 124. Juni. [12/3.]

POSNER.

John H. Smith, *Bestimmung von Phosphorsäure und Phosphaten durch alkalimetrische Verfahren*. Vf. bespricht zusammenfassend kritisch an Hand eigener Erfahrungen und Verss. die in Betracht kommenden Verff. unter besonderer Berücksichtigung der Indicatoren u. der bei den Titrationsen zu ergreifenden Maßnahmen. Die Erörterungen entziehen sich einer Wiedergabe im Auszuge. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 415—19. 30/4. [12/1.*]) RÜHLE.

John H. Smith, *Über ein neues saures Natriumphosphat und seine Einwirkung auf Gefäße aus Glas, Porzellan, Kieselsäure, Platin und Nickel*. Bei Gelegenheit der im vorst. Ref. beschriebenen Verss. gelangte Vf. auch zu einem neuen sauren Na-Phosphat mit noch höherem Gehalt an P_2O_5 , als die drei bekannten hitzebeständigen Na-Phosphate besitzen, nämlich:



Das neue Salz (*Na-Polyphosphat*) wird leicht erhalten durch Eindampfen von Lsgg. von NaOH oder Na_2CO_3 und P_2O_5 und Erhitzen bis zu heller Rotglut. Es ist geschmolzen eine glasige M., die sich langsam in k., schneller in w. W. löst und nahezu neutral gegen Methylorange und Phenolphthalein ist. Beim Kochen seiner wss. Lsg. wird es in Na-Metaphosphat und freie Orthophosphorsäure, nicht Metaphosphorsäure gespalten. Beim Kochen mit überschüssiger Mineralsäure findet sich in der Lsg. schließlich nur Orthophosphorsäure. Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Salzes ist seine stark korrodierende Wrkg. auf Glas, Porzellan, SiO_2 , Pt und Ni, die auch eine genaue Best. der Zus. des Salzes bisher verhinderte. Indes dürfte die angegebene Formel zutreffend sein. Das Na-Polyphosphat kann wahrscheinlich mit Erfolg dann angewendet werden, wenn es sich um die Erreichung einer besonders starken chemischen Einw. handelt, wie etwa bei der Zers. von komplexen Mineralien, Silicaten u. a. (vgl. auch nachfolg. Ref.). (Journ. Chem. Soc. Ind. 36. 419—20. 30/4. [12/1.*]) RÜHLE.

John H. Smith, *Über die Zusammensetzung der Alkaliphosphate und einiger neuen Doppelposphate*. Zusammenfassende Besprechung der Zus., Darst. u. Eigenschaften von Na_2HPO_4 , $Na_4P_2O_7$, NaH_2PO_4 , $NaPO_3$, $Na_4P_6O_7$ (vgl. vorsteh. Ref.) und Na_3PO_4 . Bei der Darst. des Na_2HPO_4 und des Na_3PO_4 gelangte Vf., je nach den Versuchsbedingungen, zu mehreren krystallisierenden Doppelsalzen folgender Zus.: $8Na_2HPO_4 + Na_3PO_4$, zu Büscheln angeordnete blättrige Krystalle; $6Na_2HPO_4 + Na_3PO_4$, rhombische Tafeln mit Winkeln von 66° ; $3Na_2HPO_4 + Na_3PO_4$, rhombische Pyramiden; $3Na_2HPO_4 + 2Na_3PO_4$, feine Nadeln; der Krystallwassergehalt war immer hoch, ist aber nicht bestimmt worden. Weiter wurde festgestellt, daß Na_3PO_4 sich mit Na_2CO_3 leicht vereinigt bis zum Verhältnis eines Moleküls jenes Salzes zu 2 Molekülen dieses. Zwei andere Doppelsalze zeigten die angenäherte Zus.: $NaH_2PO_4 + 3Na_2CO_3 + 8Na_2HPO_4$ u. $3NaH_2PO_4 + 4Na_2HPO_4 + 17Na_2CO_3$. Wegen der Einzelheiten der Versuche muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 420—24. 30/4. [12/1.*]) RÜHLE.

C. Hollins, *Verwendung der Gutzeitschen Probe zur Bestimmung von Arsen in der Fabrik*. Der App. besteht aus einer Flasche von etwa 100 ccm Inhalt, die mit einem kurzen, weiten Halse versehen u. mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Öffnung geht ein Glasrohr, das außen rechtwinklig umgebogen ist, mittels Gummischlauches und eines Glasstäbchens abgeschlossen

werden kann und zur Zuführung frischer Luft nach Beendigung eines Vers. dient. Durch die zweite Öffnung führt ein Glasrohr, das zu 3 Kugeln, von je etwa 2 cm Durchmesser, aufgeblasen ist; von diesen enthalten die beiden ersten, die nach Art kommunizierender Röhren miteinander verbunden sind, eine 10–20%ig. Lsg. von Pb-Acetat, die dritte ist dicht mit Glaswolle, die mit der Pb-Acetatlg. befeuchtet ist, gefüllt und trägt ein 10 cm langes, gegen die Senkrechte um 45° geneigtes Glasrohr, das mit HgCl₂-Papier beschickt ist. Dies Papier wird dargestellt, indem man angefeuchtetes Zeichenpapier 1/2 Stde. in 1%ig. HgCl₂-Lsg. beläßt, dann ablaufen läßt, im Trockenschränke trocknet und in Streifen schneidet; diese sind vor der Einw. hellen Lichtes zu schützen; deshalb ist auch das damit beschickte Rohr abzublenden. Zur Herst. von Vergleichsstreifen verwendet man die erforderlichen Mengen einer As-Lsg., die 0,001 mg As₂O₃ in 1 ccm enthält. Man gibt in die Flasche x ccm dieser As-Lsg., 40–x ccm W. und 2 ccm reine As-freie H₂SO₄, beschickt das Rohr mit einem Streifen des HgCl₂-Papieres und gibt zur Fl. 3–4 g reines As-freies Zn. Der Gasstrom soll so stark sein, daß in der Sekunde 2 bis 4 Blasen gezählt werden. Nach 1/2 Stunde ist der Vergleichsstreifen fertig. Man fertigt sich solche, die 0,001–0,050 mg As₂O₃ entsprechen, an. Wenn sie trocken und vor Licht geschützt aufbewahrt werden, sind sie etwa 3 Monate brauchbar. Zur Best. des As-Gehaltes in von As befreiter H₂SO₄ gibt man in die Flasche 40 ccm W, 0,5–2 ccm dieser S. und so viel reine, As-freie H₂SO₄, daß der Säuregehalt insgesamt 2 ccm bei 168° Tw. beträgt. Dann gibt man noch 3 Tropfen As-freie SnCl₂-Lsg. zur Reduktion von etwa vorhandenem As₂O₃ und 3–4 g Zn hinzu und vergleicht nach 1/2 Stde. die Färbung des Streifens mit den Vergleichsstreifen (vgl. auch SANGER u. BLACK, Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1115; C. 1908. I. 169). (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 576–77. 15/6. [26/1.*]) RÜHLE.

F. Lehmann, *Zur quantitativen Ausmittlung des Arsens.* (3. Mitteilung.) *In Anwendung auf Eisenarsenpillen.* (Vgl. Arch. der Pharm. 251. 1; C. 1913. I. 958.) Das l. c. beschriebene Verf. war auf tierisches Material beschränkt worden, da pflanzliche Substanz jodbindende, flüchtige Spaltstücke liefert, welche zu hohe Resultate verursachen. Weitere Unters. ergaben nun, daß dieser Übelstand durch unmittelbare Nachoxydation des Destillats behoben werden kann, indem dieses in 25%ig. HNO₃ aufgefangen wird. Man verdampft sodann zur Trockne, nimmt zur Entfernung etwaiger Eisenspuren mit Lauge auf und titriert im Filtrat nach Jodkalium-Schwefelsäurezusatz die Arsensäure mit Thiosulfat. In Anwendung des Verf. auf Eisenarsenpillen wurde gefunden, daß hierbei die Permanganat- u. Ferrosulfatbeigabe entbehrlich ist.

Zur Gehaltsbest. von Eisenarsenpillen erhitzt man 25 Pillen in einem mit eingehängtem Trichter verschlossenen, schräggestellten KJELDAHLSchen Kolben 15 Min. mit 50 ccm konz. H₂SO₄ anfangs gelinde, dann stark, läßt das Gemisch auf etwa 50° abkühlen, verd. mit 25 ccm W. und kühlt auf Zimmertemp. ab. Hierauf gibt man 50 g NaCl und 10 Tropfen Olivenöl hinzu, verschließt den Kolben mit einem STUTZERSchen Aufsatz und verbindet ihn mit der (im Original abgebildeten) Vorlage, die mit 20 ccm 25%ig. HNO₃ beschickt ist und in einem mit W. gefüllten Kühlgefäß steht. Nun unterwirft man die Mischung der Dest. im Luftbade. Nach 20–25 Min. langer, lebhafter HCl-Entw. ist alles As übergetrieben. Man spült das Destillat in eine Porzellanschale, wäscht Vorlage und Perrohr (Figur im Original) mehrmals mit W. nach und dampft über kleiner Flamme zur völligen Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit einem h. Gemisch von 2 ccm 15%ig. Natronlauge und 10 ccm W. auf, filtriert die Lsg. in einen Jodzählkolben und wäscht Schale und Filter zweimal mit je 10 ccm h. W. nach. Die vereinigten Filtrate werden mit 5 ccm konz. H₂SO₄ angesäuert u. nach dem völligen Erkalten

mit 2–3 g KJ versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. titriert man das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat ohne Stärkezusatz. 1 ccm Thiosulfat gleich 0,00495 g As_2O_3 . (Arch. der Pharm. 255. 305–7. 15/9. [11/5.] Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Zur Vermeidung von Fehlerquellen bei der volumetrischen Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl und deren Legierung. Es wird ein App. zur schnellen C-Best. in Stahl und Eisen beschrieben und auf verschiedene Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung von Fehlerquellen aufmerksam gemacht. Der App. wird von der Firma STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf, Aderstr. 93, vertrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 191–92. 7/8. [16/8.]) JUNG.

Th. Döring, Fortschritte auf dem Gebiete der Metallanalyse im Jahre 1916. Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Metallanalyse im Jahre 1916. (Chem.-Ztg. 41. 633–35. 8/8. u. 650–52. 15/8.) JUNG.

K. von Auwers, Zur Darstellung des α -Benzildioxims. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die von GROSZMANN und MANNHEIM kürzlich (S. 427) empfohlene Methode zur Darst. des α -Benzildioxims durch Kochen des Ketons mit Methylalkohol und gepulvertem Hydroxylaminhydrochlorid schon früher von V. MEYER und ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 792) angegeben worden ist. Mit dem Verf. von ATACK (Chem.-Ztg. 37. 773; C. 1913. II. 540) hat Vf. im Gegensatz zu den genannten Autoren gute Ergebnisse erzielt. Das Osazon des Benzils läßt sich analog darstellen, während Benzil mit salzsaurem Semicarbazid nur wenig Disemicarbazon u. reichlich Diphenyloxytriazin liefert. Auch die alte Methode zur Darst. des α -Benzilmonoxims ist vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 792. Anm.) verbessert worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 952–53. 14/7. [9/6.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Friedrich L. Hahn, Über die Bestimmung des Kupfers als Sulfür und durch Elektrolyse. Ausführliche Verss. des Vfs., deren Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind, ergaben für die Best. des Cu als Sulfür u. durch Elektrolyse folgende Resultate: Durch Erhitzen von Sulfid im H-Strom läßt sich Cu_2S nicht rein darstellen. Ein gutes Verf., sichere Ergebnisse zu erhalten, ist, das Sulfid in einem Gemisch von H_2 u. H_2S kurze Zeit zu glühen. Durch Elektrolyse in salpetersaurer Lsg. läßt sich Cu außerordentlich genau bestimmen. Bei Verwendung von Elektroden aus reinem Pt besteht die Gefahr, daß es anodisch gel. wird. Platiniridiumanoden werden nie angegriffen. Das Nachgießen von W. läßt nicht immer erkennen, ob noch Cu in Lsg. ist. Elektrolysiert man über Nacht oder 10–30' im Schnellelektrolyseapp., so kann man sicher damit rechnen, daß kein Cu mehr in Lsg. bleibt. Wenn nur Cu zu bestimmen ist, kann man durch eine calorimetrische Restbest. die letzten Spuren Cu ermitteln. (Ztschr. f. anorg. Ch. 99. 201–48. 16/8. [10/3.] Chem. Inst. Univ. u. Physik. Verein. Frankfurt a. M.) JUNG.

George W. Heise und Amando Clemente, Entzinnen und Analyse verzinnter Gegenstände. Vff. erörtern die hierzu vorliegenden Verf. (vgl. u. a. SERGER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 465; C. 1913. I. 2180 u. MEYER, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 68; C. 1909. I. 582) und empfehlen auf Grund ihrer Erfahrungen, das Entzinnen vorzunehmen entweder mittels eines elektrischen Stromes (3,5 Volt, 0,7 Ampère), wobei das verzinnte Eisenblech als Anode in einer 30%ig. Lsg. von NaNO_3 dient, u. das Sn als schwammiger, leicht zu entfernender Nd. gewonnen wird, oder durch Eintauchen in eine Lsg. eines Pb-Salzes, die mit

NaOH alkal. gemacht würde (Na-Plumbat). Auf beiderlei Weisen wird das Sn schnell in eine leicht zu analysierende Form übergeführt. (Chem. News 115. 241 bis 243. 25/5.; The Philippine Journ. of Science A. 11. Nr. 4.) RÜHLE.

K. Löffl, *Über quantitative Bestimmung von Glycerin, Rohglycerin und Glycerin-unterlaugen im wissenschaftlichen Laboratorium und in der Technik.* Kritische Besprechung der verschiedenen Methoden zur Glycerinbest. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 197—200. 21/8. 1917. [19/12. 1916.] München.) JUNG.

A. A. Besson, *Der Nachweis geringer Mengen von Oxalsäure im Wein.* Die Verss. des Vfs. ergaben einwandfreie Resultate mit der Methode von KREIS und BARAGIOLA (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 81; C. 1917. I. 916) zur Best. geringer Mengen Oxalsäure im Wein. Die Konzentrationsverhältnisse der Reagenzien haben einen Einfluß auf die Empfindlichkeit des Verf. und auf die Form der entstehenden Krystalle. Die Herst. einer Stammlsg. vereinfacht das Verf. (Chem.-Ztg. 41. 642—43. 11/8. Basel.) JUNG.

v. Czajkowski, *Eine vereinfachte Methode zur Extraktbestimmung in den Trebern.* Der Vf. verwendet die Methode von PAWLOWSKI zur Gerstenextraktbest. für die Extraktbest. in Trebern. (Ztschr. f. ges. Brauwesen [N. F.] 40. 225—27. 21/7. Brautechn. Vers.-Stat. Weihenstephan.) JUNG.

A. de Waele und F. Smith, *Bestimmung der flüchtigen Bestandteile von Ölfirnissen.* 3—4 g des Firnisses werden mit 60—70 g W. gekocht, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr nach dem flüchtigen Bestandteil riechen (etwa 5 Minuten). Dann wird je nach der physikalischen Beschaffenheit des Rückstandes das W. entweder sofort oder nach dem Abkühlen abgegossen; der Rückstand wird, um ihn zu entwässern, wobei er klar u. durchscheinend wird, mit A. und darauf mit Aceton in der Wärme behandelt; Reste des Acetons werden durch Einblasen von Luft entfernt, u. das Gefäß wird nach dem Abkühlen gewogen. Das Verf. vermeidet die Nachteile des Verfahrens von MC ILHINEY, mit dem es nahe übereinstimmende Werte gibt. Der gewogene Rückstand ist unmittelbar zu weiterer Prüfung geeignet. (The Analyst 42. 170—73. Mai. [4/4*].) RÜHLE.

Georg Gregor, *Zur Prüfung der officinellen Narkosemittel.* Eine kritische Besprechung der von dem österreichischen, ungarischen und deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungsvorschriften des Ä., absol. A. u. Chlf. unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von STENGEL, BUDDÉ und UTZ. Die BUDDÉsche Benzidinprobe wird zur Aufnahme in die nächste Pharmakopöe vorgeschlagen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 55. 203—4. 23/6.) DÜSTERBEHN.

Percy E. Spielmann und F. B. Jones, *Die Bestimmung von Xylol in Solventnaphtha.* Es werden 100 cem Solventnaphtha unter Verwendung des Destillationsaufsatzes von YOUNG mit der üblichen Geschwindigkeit von 1 Tropfen in der Sekunde abdestilliert. Die bis 138° übergehende Fraktion wird nach COLMAN (Journ. Gas Lighting 1915. 314; vgl. auch JAMES, Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 236; C. 1916. I. 1196) auf Bzl., Toluol u. Xylol untersucht; von der zwischen 138 und 170° übergehenden Fraktion wird im App. von NORTHALL-LAURIE (The Analyst 40. 384; C. 1915. II. 1263) der konstante Kp. bestimmt und danach von einer beigegebenen Kurve der Gehalt an Xylol entnommen. Diese Kurve wird derart konstruiert, daß man den Rückstand, der bei der bis 170° übergehenden Fraktion ver-

bleibt u. bei Solventnaphtha verschiedener Herkunft fast gleichen Kp. zeigte, mit reinem Handelsxylol (Kp. 139,15°) in verschiedenem Verhältnis mischt u. die Kpp. dieser Gemische im App. von NORTHALL-LAURIE (l. c.) bestimmt. An einem Beispiel wird die Ausführung des Verf. und besonders die Ausführung der für Temp. und Druck erforderlichen Korrekturen erläutert (vgl. auch SPIELMANN u. WHEELER, sowie EDWARDS, Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 396 u. 587; C. 1916. II. 281 u. 349). Zur *Best. des Paraffins im Xylol* an Hand des Verf. von WILSON und ROBERTS (Journ. Gas Lighting 1916. 225; Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 684) destilliert man 100 ccm der Probe, die meist genügen, wie vorstehend angegeben; die Fraktion von 138—143° fängt man für sich auf u. schüttelt in einem Meßgefäß 10—20 ccm davon während etwa 40 Minuten heftig mit dem 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Raumteil schwachen Oleums (1 Raumteil Oleum von 22%, gemischt mit 2 Raumteilen H₂SO₄ von 95%); beim Stehen über Nacht scheidet sich das Paraffin scharf ab. An einem Beispiel wird das Verf. erläutert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 489—90. 15/5.) RÜHLE.

R. Hamburger und R. Bauch, Untersuchungen über die Weil-Felixsche Reaktion. I. Es sollte festgestellt werden, ob die WFIL-FELIXsche Rk. durch regelrechte Agglutinine im Sinne der bisher bekannten bedingt ist, oder ob sie durch andersartige Stoffe oder vielleicht durch eine chemisch-physikalische Zustandsänderung hervorgerufen wird. Zu diesem Zwecke wurde ein X₁₉-Immunserum mit dem Serum von Fleckfieberkranken in einigen die echte Agglutination kennzeichnenden Punkten verglichen. Es wurde festgestellt, daß in den für Agglutinine charakteristischen Proben Immunserum und Patientenserum im wesentlichen identisch waren. Ein Unterschied bestand nur hinsichtlich der Thermoresistenz. Der im Patientenserum reagierende Stoff ist deshalb als Agglutinin im üblichen Sinne zu betrachten. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 1130—31. 6/9.) BORINSKI.

Philaethes Kuhn, Die Verwendung der Tierkohle zum Nachweis von Typhusbacillen. Es wurde beobachtet, daß Tierkohle auf Bakterien eine starke Anziehungskraft besitzt, und daß diese Wrkg. gegenüber Typhusbacillen und Paratyphusbacillen stärker ist als gegenüber Colibakterien. Diese Eigenschaft der Kohle wurde benutzt, um den Nachweis von Typhusbacillen aus Stuhl und Urin zu erleichtern. Durch eine größere Versuchsreihe wurde festgestellt, daß das Kohle-Verf. der gemeinsamen Anwendung der Malachit- und Endoplatte überlegen ist. (Med. Klinik 11. 1323—24. 28/11. 1915. Aus dem Inst. f. Hyg. u. Bakter. d. Univ. Straßburg u. der bakter. Anstalt f. Elsaß.) BORINSKI.

Eugen Jennicke, Das Absinken der Typhus-, Paratyphus- und Colibacillen und das Kuhnsche Verfahren des Typhusnachweises im Stuhl. Im Gegensatz zu KUHN (vgl. vorsteh. Ref.) kommt Vf. zu folgendem Ergebnis: Die Tierkohle besitzt nicht die Eigenschaft, das Absinken der Typhus- u. Paratyphusbacillen in elektiver Weise zu beeinflussen. Colibacillen sinken mit u. ohne Kohle im gleichen Verhältnis ab wie Typhusbacillen, vielfach sogar schneller, da anscheinend die Eigenbewegung des Typhus dem Absinken in geringem Grade entgegenzuwirken scheint. Bezüglich der Wrkg. von Bolus alba konnte nicht festgestellt werden, daß sich dieser in besonderer Weise der Paratyphusbacillen bemächtigt. Dies ergab sich, sowohl wenn Paratyphus und Coliaufschwemmungen getrennt untersucht wurden, als auch bei Verwendung von Mischungen. Beide Bakterienarten sanken stets in gleichem Verhältnis ab. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 813. 28/6.) BORINSKI.

M. Freiberger, Die Bestimmung des Holzgummis in unvollständig gereinigter Baumwolle. Um die Anteile des Holzgummis in Baumwolle, die nicht Fett und

nicht reine Baumwollcellulose sind, zu bestimmen, hat der Vf. Baumwolle mit kalter, 5%ig. NaOH-Lsg. extrahiert und durch Fällen mit A. das „alkalische“, nach dem Neutralisieren des Filtrats das „neutrale“ und nach dem Ansäuern das „saure Holzgummi“ bestimmt. (Ztschr. f. anal. Ch. 56. 299—308. 10/6.) JUNG.

Willy Kinberg, *Vorschlag zur Prüfungsmethode für Holzkonservierungsmittel*. Der Vf. macht verschiedene Vorschläge zur Erzielung einheitlicher Untersuchungsergebnisse von Holzkonservierungsmitteln. (Chem.-Ztg. 41. 665—66. 22/8.) JUNG.

Technische Chemie.

Walter Brieger, *Das Laboratorium Glauberianum. Zum Jubiläum eines Arztes und Chemikers des 17. Jahrhunderts*. Besprechung der letzten Schrift GLAUBERS. (Medizinische Klinik 1917. 1—5. 18/7. Sep.) JUNG.

H. J. Holgen, *Über das Zeitalter der beiden Alchemisten J. I. und Isaak Hollandus*. (Chem.-Ztg. 41. 643—44. 11/8.) JUNG.

A. Goldberg und A. Barth, *Zur Kenntnis der verschiedenen festen Abscheidungsprodukte aus einem Dampfkessel. Betrachtungen über ihre Beziehungen zur Beschaffenheit des Kesselspeisewassers und zu dem verursachten Kesselschaden*. Die Unters. verschiedener Proben der Abscheidungen in einem Dampfkessel führten eine Rißbildung in dem Kessel auf die Ablagerung silicatreicher Kesselsteinschichten zurück. (Chem.-Ztg. 41. 683—84. 29/8. Chem. Lab. d. Kgl. Gewerbeakad. Chemnitz.) JUNG.

Edmund Victor Flack, *Einige Umstände, die die Löslichkeit der Phosphorsäure in gemischten, Superphosphat enthaltenden Düngemitteln beeinflussen*. Es sollte die Rückbildung wasserl. P_2O_5 in unl. P_2O_5 , die in Superphosphaten vor sich geht, näher untersucht werden. Sie wird z. B. herbeigeführt durch Ggw. von Tricalciumphosphat, das mit Monocalciumphosphat unl. Dicalciumphosphat bildet, oder von Ferrisulfat, das mit Monocalciumphosphat Ferriphosphat, Gips u. freie H_2SO_4 bildet. Es wurden zu dem Zweck Gemische gleicher Teile bereitet aus Superphosphat mit $(NH_4)_2SO_4$ (a), K_2SO_4 (b), Kainit (c), Guano (d) und Knochenmehl (e), und es zeigte sich, daß sich die Gemische a, b und c 3 Wochen lang ohne wahrnehmbaren Verlust an wasserl. P_2O_5 hielten; bei dem Gemisch mit $(NH_4)_2SO_4$ schien sogar eine Zunahme der wasserl. P_2O_5 möglich zu sein. In dem Gemisch d war bereits nach 3 Stdn. ein Verlust von nahezu 7% wasserl. P_2O_5 eingetreten; im Gemisch e betrug der Verlust nach 3 Stdn. 2%, nach 14 Tagen über 14½%. Zu den gleichen Ergebnissen führten auch entsprechende Verss. von GRAY (Trans. Australasian Assoc. for the Advancement of Science. Dunedin 1904). (Chem. News 115. 291—94. 22/6.; South African Journal of Science 13. Nr. 5.) RÜHLE.

Emil Podszus, zum Teil gemeinsam mit **G. Masing**. *Die Herstellung von keramischen Körpern aus reinen Stoffen, insbesondere aus Borstickstoff*. Der Vf. beschreibt seine Verss., keramische Gegenstände, insbesondere dünnwandige Körper komplizierterer Gestalt aus reinen, nicht tonhaltigen Stoffen zu gewinnen. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 153—57. 12/6. [5/5.]) JUNG.

E. Leuenberger, *Über den Einfluß des Siliciums und der Glühdauer auf die mechanisch-physikalischen Eigenschaften des schmiedbaren Gusses*. Der Einfluß der Fremdstoffe macht sich beim schmiedbaren Guß viel mehr bemerkbar als beim

grauen Gußeisen. Außer der unmittelbaren Wrkg. auf die Gießfähigkeit und die Festigkeitseigenschaften kommt noch die Wrkg. auf den *Glühfrischprozeß* in Betracht. Vf. untersuchte den Einfluß des Si (0,17—1,08%), sowie der Glühdauer (260 Stdn.) bei schmiedbarem Guß (3,34—2,97% C; ca. 0,13% Mn, 0,061% P, 0,057% S) auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften, sowie auf das *Rosten in fließendem Wasser*. Je niedriger der Si-Gehalt (unter 0,65% Si), desto weitgehender ist die Entkohlung. Auf die Zugfestigkeit hat Si keinen Einfluß. Die Härte nimmt mit steigendem Si-Gehalt in geringem Maße zu. Dehnung, Querschnittsverminderung, Kerbschlagsfestigkeit werden mit zunehmendem Si-Gehalt, namentlich bei längerem Glühen, stark herabgedrückt. Mit der Dauer des Glühfrischens nimmt Zugfestigkeit und Härte ab, Querschnittsverminderung, Kerbschlagsfestigkeit, bezw. Zähigkeit des Materials zu. 1% Si erhöht das spezifische Volumen des glühgefrischten Materials um rund 0,01; durch weiteres Glühen wird das spezifische Volumen nur wenig gesteigert. Niedrigsiliciertes Material erfährt durch das Glühfrischen eine Volumabnahme, hochsiliciertes eine Volumzunahme; mit zunehmender Glühdauer wird die Grenze zwischen Zu- und Abnahme des Volumens von 0,55% Si auf 0,70% Si verschoben. Durch 1% Si wird der spezifische elektrische Widerstand des glühgefrischten Materials um 20, der des unbehandelten um $32 \Omega \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 10^6$ erhöht; mit der Dauer des Glühens nimmt entsprechend dem abnehmenden Kohlenstoff auch der spezifische Widerstand ab. Auf das Rosten hat Si in den im schmiedbaren Guß vorkommenden Mengen keinen Einfluß. Das Gefüge des schmiedbaren Gusses wird mit der Glühdauer u. höherem Si-Gehalt grobkörniger. Trotzdem mit der Glühdauer die Zugfestigkeit etwas sinkt, ist langes Glühen von Vorteil, da hierdurch die Zähigkeit des Materials sehr gesteigert wird. Um schmiedbaren Guß mit hoher Dehnung und großer Zähigkeit zu erhalten, ist weitgehendes Glühfrischen u. niedriger Si-Gehalt notwendig. (Stahl u. Eisen 37. 513—21. 31/5. 601—10. 28/6. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

P. Chevenard, *Registrierendes Differentialdilatometer*. Vf. hat ein Dilatometer zur thermischen Analyse der Stähle und zum Studium der Ausdehnungsfähigkeit besonderer Legierungen konstruiert. Der App. bezieht die Ausdehnung des untersuchten Metalls auf diejenige eines passend ausgewählten Normalmaßes. Er zeichnet automatisch eine Kurve, deren Ordinate die Differenz der Ausdehnungen von Probe und Normalmaß ist, während die Temp., gekennzeichnet durch die Ausdehnung des Normalmaßes, auf die Abszissenachse aufgetragen ist. Die Probestücke haben die Form eines Zylinders, der auf einer Seite durch eine ebene Fläche, auf der anderen Seite durch eine abgerundete Spitze begrenzt ist. Sie befinden sich in zwei nebeneinander angeordneten, einseitig geschlossenen Quarzröhren und können elektrisch auf gleiche Temp. erhitzt werden. Die Ausdehnungen werden durch Quarzstäbchen auf einen optischen Hebel übertragen, der einen Spiegel trägt. Die Vergrößerung im Sinne der Ordinate beträgt 300. Die Länge der Probestücke beträgt im allgemeinen 50 mm. Als Normalmaß für die Unters. der Stähle dient eine als Baros bezeichnete Legierung von Nickel u. Chrom (10%). Sie ist wenig oxydierbar, von ungefähr gleicher Ausdehnungsfähigkeit wie Stahl u. amagnetisch und daher frei von thermischer Anomalie; seine Ausdehnung ist fast genau umkehrbar und läßt sich zwischen 0 u. 90° durch eine parabolische Formel darstellen: $\alpha = 12,80 \cdot 10^{-6}$; $\beta = 4,33 \cdot 10^{-9}$.

Im Original sind einige Kurven wiedergegeben. Die Kurve für Ferronickel (59,2% Ni) läßt die anomale Kontraktion hervortreten, die die magnetische Umwandlung begleitet. Diese Kontraktion ist maximal bei einer Zus. entsprechend Fe_2Ni , wird 0, wenn der Nickelgehalt 68% erreicht; dann erscheint die Eigenart der Ausdehnung wieder, aber im entgegengesetzten Sinne. Die Diagramme für

Ferronickel (59,2% Ni) und geschmiedetes Nickel (99% Ni) sind symmetrisch zur Temperaturachse angeordnet. Das Verschwinden des Magnetismus bei elektrolytischem Eisen verursacht eine ähnliche Veränderung der Dilatationskurve, wie sie beim Ferronickel beobachtet worden ist, doch ist dieselbe symmetrisch zur Temperaturachse angeordnet. Gegen 760° zeigt sich entsprechend der Beobachtung von BENEDICKS (Journ. of the Iron and Steel Institute, Mai 1914) eine Krümmung, wahrscheinlich entsprechend einer Temperaturschwankung infolge der umkehrbaren magnetischen Umwandlung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 916—18. 11/6.)

POSNER.

P. Chevenard, *Anomalie des Zementits in mit Kohle erhitzten, gehärteten und halbgehärteten Stählen*. Die von WOLOGDINE (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 776; C. 1909. I. 1530) entdeckte magnetische Umformung des Zementits der Kohlenstoffstäbe ist von einer Richtungsänderung der Dilatationskurve begleitet. Zum Studium dieser Anomalie wurde das im vorst. Ref. beschriebene registrierende Differentialdilatometer benutzt. Die Verss. wurden mit 9 sehr reinen Stählen angestellt, die durch Schmelzen von schwedischem Eisen mit Elektrodengraphit im elektrischen Ofen gewonnen waren. Als Normalmaß diente ein völlig kohlenstofffreies elektrolytisches Eisen. Die erhaltenen (im Original abgebildeten) Differentialkurven zeigen eine fast genau umkehrbare Anomalie der negativen Dilatation, die der des Ferronickels, Fe₂Ni, völlig vergleichbar ist. Für alle Stähle liegt der Umwandlungsknick bei 210°. Dieser Punkt fällt zusammen mit der von HONDA und TAGAKI (Journ. of the Iron and Steel Institute 1915) gefundenen Temp. für den plötzlichen Abfall der Magnetisierung des Zementits. Jenseits von 300° sind die Kurven fast geradlinig. Die Vertikalentfernung der Kurve zur Asymptote gibt für jede Temp. die Amplitude der Anomalie. Diese Amplitude ist für die untersuchten Stähle (bis 1,30% C) in erster Annäherung proportional dem Kohlenstoffgehalt.

Das Studium der Anomalie des Zementits dient zur Feststellung des Zustandes des Kohlenstoffs im Stahl. Die Kurve der ersten Ausdehnung (für einen bei 800° in k. W. gehärteten Stahl von 0,83% C) zeigt die Resultante zwischen normaler thermischer Ausdehnung und Kontraktion beim Rückgang der Härtung. Diese Kontraktion resultiert aus der Superposition der vorübergehenden und der fortschreitenden Veränderungen. Jede weitere Erhitzungskurve fällt für ein beträchtliches Stück mit der unmittelbar vorher erhaltenen Abkühlungskurve zusammen. Die Ausdehnungsfähigkeit des Metalls ist also charakteristisch für den bei der vorhergegangenen Abkühlung geschaffenen Zustand. Die Anomalie des Zementits schreitet nach Maßgabe der fortschreitenden Erweichung fort u. erreicht nach dem Erhitzen auf 700° seine endgültige Amplitude. Dies Ergebnis beweist die Identität der Konstitution von *Sorbit* u. *Perlit*. Bei halbgehärtetem Stahl, der aus *Troostit* u. *Martensit* besteht, zeigt das Dilatometer eine Anomalie des Zementits vom ersten Erhitzen auf 250° an. Die Amplitude ist um so kleiner, je höher die verhältnismäßige Menge von *Martensit* ist. Danach kann man den *Troostit* als Komplex der in der Kälte beständigen Phasen Ferrit und Zementit auffassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 1005—8. 25/6. [18/6.*])

POSNER.

H. W. Brownsdon, *Die Verwendung von technischem, saurem Natriumsulfat (nitre cake) zur Behandlung angelassenen Messings als Ersatz für Schwefelsäure*. Die einschlägigen Verhältnisse werden besprochen und Vorschläge gemacht, wie dieser Ersatz am vorteilhaftesten verwendet wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 575—76. 15/6. [29/3.*])

RÜHLE.

G. Ellrodt, *Die Alkoholausbeute aus Melasse*. Bericht über die Unters. verschiedener Melasseproben auf Zuckergehalt u. Alkoholausbeute. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 40. 305. 9/8.)

JUNG.

S-t., *Die Herstellung und Verwendung von Zellon.* Zusammenfassende Besprechung. (Umschau 21. 613—15. 4/8.) RÜHLE.

H. Will, *Einige Beobachtungen über den Einfluß von Schüttelbewegung auf die Haltbarkeit des Bieres in biologischer Hinsicht.* Der Vf. berichtet über Unterss. über die Haltbarkeit des Bieres bei Schüttelbewegung. (Ztschr. f. ges. Brauwesen [N. F.] 40. 249—52. 11/8. [Juli.] 1916. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei. München.) JUNG.

A. Chaston Chapman, *Über das natürliche Vorkommen großer Mengen von Kohlenwasserstoffen in gewissen Fischleberölen.* Das Öl hatte eine schwach gelbe Farbe und roch ausgesprochen wie Fischöl. Die Kennzahlen waren: D.¹⁵₁₅ 0,8666, VZ. 22,5, Jodzahl (WIs) 358, Unverseifbares 89,1%, Jodzahl des Unverseifbaren 376,2, freie Fettsäuren als Ölsäure 0,42%, Bromnd., unl. in Ä., 76,5%. Über den KW-stoff *Spinacen*, C₅₀H₅₀, der bis zu 90% in dem Öl enthalten ist, vgl. S. 153. Die Viscosität des Spinacens wurde im REDWOODSchen Viscosimeter gemessen. 50 ccm brauchten bei 21° 78 Sekunden (Rapsöl 370 Sekunden). 1,662 g Spinacen hatten, nachdem sie 2 Monate der Einw. einer O-Atmosphäre bei gewöhnlicher Temp. ausgesetzt gewesen waren, 0,397 g O absorbiert u. waren dabei völlig zäh geworden. Wurde der Kohlenwasserstoff in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, so bildete er, wie Leinöl, harte Häute. Der von TSUJIMOTO (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8 889 [1916]) in japanischem Fischleberöl zu 70—90% gefundene und *Squalen* genannte KW-stoff ähnelt dem Spinacen sehr und ist mit ihm wahrscheinlich wesensgleich. Hinsichtlich der technischen Verwendung solcher, irgend erhebliche Mengen ungesättigter KW-stoffe enthaltender Öle wird bemerkt, daß diese infolge ihrer Neigung, sich zu oxydieren, sich leicht erhitzen und dadurch bei Verwendung zum Ölen von Wolle gefährlich werden können (vgl. FAIRLEY u. BURRELL, Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 113; C. 1917. I. 1164). (The Analyst 42. 161—68. Mai. [4/4.].) RÜHLE.

W. Stadlin, *Über einen eigentümlichen Fall des Überganges eines Ölfarb-anstriches in lösliche Form bei einem Bahnhofsneubau.* Der Vf. führt das Wasserlöslichwerden eines *Leinölfarbenanstriches* an einem Bahnhofsneubau in St. Gallen auf die B. einer in W. l. Zinkseife zurück. (Chem.-Ztg. 41. 619. 1/8.) JUNG.

W. Moeller, *Chemische und kolloidchemische Umwandlungen in Celluloseextrakten.* Die Endlaugung der Sulfitcelluloseherst. ist im kolloidchemischen Sinne eine wahre Lsg., die auch nach längerer Zeit, selbst nach Reinigung, beständig bleibt. Die Ablauge der Natronzellstoffherst. ist aber von vornherein als eine wenn auch nur schwache, kolloidale Lsg. von Melanoidinen zu betrachten. Bei längerem Lagern der ersteren unterliegt sie aber weitgehenden Veränderungen, wobei sie kolloide Beschaffenheit annimmt. Der Umwandlungsvorgang ist dabei so zu erklären, daß der Ligninrest mit der Phenolgruppe auf Kosten des O der Sulfonsäuregruppe oxydiert wird unter Abspaltung von molekularem S. Es hat sich also aus den Phenolverbb. des Ligninrestes mittels Oxydation Huminsäure gebildet, die in den Glucoseverbb. der Zellstoffextrakte in peptisiertem Zustande verbleibt. Das Eintreten solcher Veränderungen ergibt sich aus dem Verhalten gegenüber der Anilin-HCl-Probe. Es werden die hieraus sich ergebenden Fragen unter Hinweis auf frühere Darlegungen des Vfs. (Collegium 1916. 330 u. 1917. 74; C. 1916. II. 856 u. 1917. I. 922) eingehend erörtert. Anschließend wird auch auf die Einww. dieser Oxydationserscheinungen der Celluloseextrakte auf die Beschaffenheit der Leder bezug genommen. („Der Gerber“ Nr. 1016. 1/1. und 1017. 15/1.; Collegium 1917. 177—86. 7/4.) RÜHLE.

J. H. Coste, *Bemerkung über die Entzündbarkeit von Petroleumspiritus bei niedrigen Temperaturen.* Vf. verweist auf die leichte Entzündbarkeit von Motorspiritus und die dadurch erforderliche große Vorsicht bei der Handhabung von solchem. Drei Proben entzündeten sich bei -30° , -16° und -11° . Es ist dies verständlich auf Grund des niedrigen Dampfdruckes der niedrigen Glieder der Paraffinreihe; dieser beträgt (mm):

	für n-Pentan	n-Hexan	Diisopropyl
bei -30°	37,95	6,95	—
„ -20°	68,85	14,10	—
„ -10°	183,25	25,90	45,2
„ 0°	183,25	45,45	79,95.

(The Analyst 42. 163—70. Mai. [4/4.*] Teddington.)

RÜHLE.

E. Haack, *Das Verfeuern von Koks im Dampfkessel.* Der Vf. berichtet über Verss., Koksgrus zum Heizen von Dampfkesseln zu verwenden. (Wchschr. f. Brauerei 34. 261—63. 11/8. Maschinentechn. Abt. d. V. L. B. Berlin.) JUNG.

H. Markgraf, *Über die Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen.* Vf. beobachtete, daß der Martinofen schon bei Verwendung von Koks-Kohlegemischen anstatt Kohle im Gaserzeuger langsamer ging, und bei Verwendung von Koks allein die Schmelzung überhaupt nicht fertig zu machen war. Vf. glaubt, dies auf eine von ihm beobachtete, in ihrer Ursache noch unaufgeklärte, für Koks ungünstige Flammenführung zurückführen zu können, u. regt zu Verss. insbesondere über die passendste Ofenkopfform an. (Stahl u. Eisen 36. 1245—46. 23/12. 1916; 37. 456. 10/5. [April] 1917. Essen-Ruhr.) GROSCHUFF.

K., *Über die Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen.* (Vergl. vorst. Ref.) Eine wärmetechnische Betrachtung auf Grund der von MARKGRAF mitgeteilten Gasanalysen ergibt theoretisch einen Unterschied von 90° in der Flammentemp., der beim Fertigmachen der Schmelze um so mehr ins Gewicht fällt, je mehr sich der F. der Schmelze der Flammentemp. nähert, zugunsten des Kohlegeneratorgases. Ferner veranlaßt der Gehalt an KW-stoffen bei dem Kohlegas eine günstigere (kurze und h.) Flammenbildung. Mit dem veränderten pyrometrischen Effekt muß sich nicht nur die Wärmeübertragung, sondern auch der Wirkungsgrad des Ofens zuungunsten des Koksgases ändern. Vf. illustriert seine Ansicht noch durch einige ihm aus der Praxis mitgeteilte Versuchsergebnisse, bei welchen die Beseitigung von Teer, Ruß und Wasserdampf aus Kohlegeneratorgas ebenfalls eine Verschlechterung bewirkte. (Stahl u. Eisen 37. 448—52. 10/5. [Jan.]) GROSCHUFF.

W. Höfinghoff, *Über die Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen.* (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund eigener im Dauerbetrieb erzielter Ergebnisse ist Vf. der Ansicht, daß jeder mit Kohlegas betriebene Martinofen ohne weiteres mit Koksgas betrieben werden kann. Die Schwierigkeit liegt allein in der richtigen Bemessung der Luftzuführung. Ein mit Koksgas richtig geführter Ofen arbeitet, entsprechend dem theoretisch höheren Heizwert dieses Gases, schneller. Die größere Reinheit des Koksgases ist ein weiterer Vorteil (Fortfall der Reinigungsarbeiten an Gaskanälen u. Rohrleitungen). (Stahl u. Eisen 37. 452—53. 10/5. [Jan.] Hermsdorf bei Berlin.) GROSCHUFF.

Fritz Hoffmann, *Über die Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erklärt sich die unbefriedigenden Ergebnisse mit dem

theoretisch niedrigeren pyrometrischen Effekt des Koksgeneratorgases (im allgemeinen etwa 15—25% niedriger als der des Rohkohlengeneratorgases) u. regt an, die thermischen Grundlagen (Wärmebilanz) durch Verss. aufzuklären. (Stahl u. Eisen 37. 453—54. 10/5. [Jan.] Berndorf, N.-Öst.) GROSCHUFF.

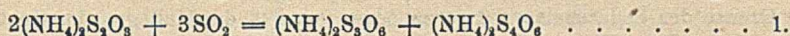
Fr. Bernhardt, *Über die Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen.* (Vgl. vorsteh. Ref. von MARKGRAF.) Nach Vf. ist eine Beeinflussung der Flammenführung durch andere Gestaltung der Ofenköpfe nicht wahrscheinlich, Die ungünstige Flammenwrkg. ist wahrscheinlich auf das spezifische Gewicht der Verbrennungsgase, sowie auf die Zus. des Generatorgases zurückzuführen. Für flotten Ofengang ist nicht eine nichtleuchtende, kurze Flamme, sondern eine leuchtende, wolkige, langsam über das Bad hinziehende, lange Flamme, wie sie ein Gas erzeugt, das an schweren KW-stoffen reich ist, erwünscht. Die schlechtere Wrkg. des Koksgases dürfte auf fehlenden Gehalt an schweren KW-stoffen zurückzuführen sein. Die Zerlegung der KW-stoffe durch zu hohe Erhitzung der Gaskammer muß vermieden werden. (Stahl u. Eisen 37. 454—55. 10/5. [Januar.] Königshütte O.-S.) GROSCHUFF.

Oskar Simmersbach, *Über die Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen.* (Vgl. vorsteh. Ref. von MARKGRAF.) Aus den von MARKGRAF ausgeführten Gasanalysen ergibt sich für das Koksgeneratorgas ein um 17% niedrigerer Heizwert, ein um 30% geringerer Verbrauch von Luft zur Verbrennung und ein kleinerer an verbrennenden Bestandteilen. Hierzu kommt noch die infolge des niedrigeren Gehaltes an freiem Kohlenstoff geringere strahlende Wärme der Flamme. Ein Steinkohlengaserzeuger läßt sich nicht ohne Änderung der Abmessungen und der Betriebsweise für Koksvergasung benutzen. (Stahl u. Eisen 37. 455—56. 10/5. [Februar.] Breslau) GROSCHUFF.

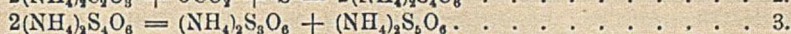
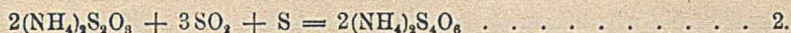
K., *Die wärmetechnische Bedeutung der Gewinnung der Nebenerzeugnisse aus Generatorgas.* (Vergl. vorstehende Ref. von MARKGRAF und K.) Vf. erörtert in zusammenfassender Darst. die bei Einführung der Gewinnung der Nebenerzeugnisse aus Generatorgas sich ergebende Veränderung der thermischen Eigenschaften dieses Gases und den Einfluß dieser Veränderung auf den Kohlenverbrauch, die Chargendauer, den Gaserzeugerdurchsatz, die Erzeugungshöhe beim Martinofen und bespricht einige Mittel, den ungünstigen Einfluß der Gewinnung der Nebenerzeugnisse aus Generatorgas auf den Martinofenbetrieb wieder auszugleichen. (Stahl u. Eisen 37. 538—45. 7/6.) GROSCHUFF.

Oskar Simmersbach, *Über den Koksverbrauch im Hochofen.* Vf. zeigt an der Hand von Betriebsbeispielen, daß die Verhüttung schwerreduzierbarer Eisenerze nicht ohne weiteres einen höheren Koksverbrauch bedingt. Die direkte Reduktion benötigt wohl mehr Wärme, aber bei heißem Wind weniger Kohlenstoff als die indirekte Reduktion. Durch Verhüttung schwerreduzierbarer Erze kann daher der Koksverbrauch erniedrigt werden, wenn vor den Formen genügend Wärme von außen für die direkte Reduktion zur Verfügung steht. Die im Gestell zur Verfügung stehende Wärme hängt ab von der Windtemp., der Schlackenmenge u. dem F. der Schlacke. Je höher die Windtemp. ist, je geringer die Schlackenmenge wird, u. je niedriger der F. der Schlacke, desto mehr Wärme wird für die direkte Reduktion frei, u. desto mehr schwerreduzierbare Erze lassen sich verhütten, und desto mehr Abfalleisen läßt sich umschmelzen ohne Erhöhung des Koksverbrauches, ja sogar mit Erniedrigung desselben. Berechnungen des Koksverbrauches auf Grund des Verhältnisses CO_2/CO haben keinen Wert. (Stahl u. Eisen 37. 561 bis 568. 14/6. Breslau.) GROSCHUFF.

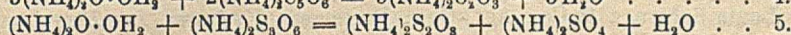
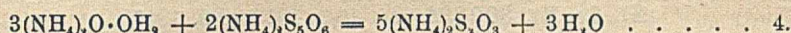
E. V. Espenhahn, *Einige Bemerkungen über Ammoniumthiosulfat-Polythionatlösungen. Ein Beitrag zur Reinigung von Kohlendgas auf flüssigem Wege.* Vf. erörtert eingehend die bei dem Verf. von FELD (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 705; C. 1912. I. 2082) mit Ammoniumthiosulfat-Polythionatwaschl. eintretenden chemischen Vorgänge und gelangt auf Grund seiner Erfahrungen damit zu verschiedenen technischen Verbesserungen des Verf. Die Ergebnisse sind: Die Rk. zwischen Thio-sulfat und SO_2 findet entsprechend FELD (l. c.) statt nach der Gleichung:



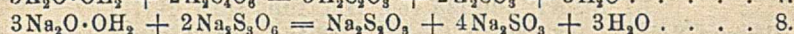
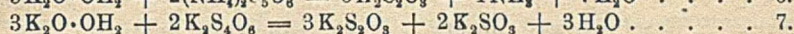
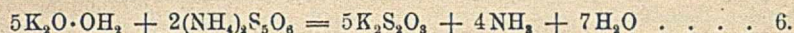
Andere Rkk., die unter gewissen Bedingungen eintreten können, ohne dabei die Hauptrk. (Gleichung 1) zu beeinflussen, sind:



Wenn auch die Rk. zwischen Polythionat u. NH_3 -Lsg. einfach zu sein scheint, so bewegt sie sich doch zwischen zwei Grenzfällen nach den Gleichungen:



Die Rkk. zwischen Tri-, Tetra- u. Pentathionat und KOH oder NaOH können für sich nach folgenden Gleichungen erfolgen:



Die Schnelligkeit der angegebenen Rkk. nimmt bei höheren Temp. erheblich zu. SO_2 wird in Ggw. von NH_3 durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ nicht absorbiert, wenn nicht Polythionat in der Lsg. zugegen ist. Ist dies aber der Fall, so wird es von jenem unter B: von Polythionat addiert, das sich bei 100° nicht zu Sulfat zersetzt. Wirkt NH_3 auf NH_4 -Polythionat und SO_2 in Ggw. von H_2S [NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$] ein, so wird weniger Sulfat gebildet, als bei Abwesenheit von H_2S , und die Schnelligkeit der Rk. ist beträchtlich größer. (Journ. Chem. Soc. Ind. 36. 483—89. 15/5.) RÜHLE.

G. E. Foxwell, *Einige Ausblicke auf die zukünftige Entwicklung der Koks- bereitung.* Vf. bespricht einige Fragen, die bei der Herst. von Koks ihrer Lösung entgegengehen u. neben der rein technischen Darst. des Kokes selbst insbesondere auch die Gewinnung der Nebenprodd. betreffen. (Journ. Chem. Soc. Ind. 36. 525 bis 528. 31/5. [30/4.*].) RÜHLE.

H. R. Trenkler, *Das Heizungs- und Stickstoffproblem nach dem Kriege.* Der Vf. behandelt die technische und wirtschaftliche Seite des Heizungsproblems. (Chem.-Ztg. 41. 625—27. 4/8. Berlin-Steglitz.) JUNG.

W. Moeller, *Zur Theorie über die Ursachen der Salzflecken.* Die umfangreichen Erörterungen haben als wichtigstes Ergebnis für die Verhinderung der B. von Salzflecken und die Behandlung entstandener Salzflecken zu der Tatsache geführt, daß es sich hier um Gerbvorgänge handelt mit kleinsten Mengen der Bestandteile, die aus der Haut selbst oder auf mycogenem Wege entstanden sind. Zur Verhinderung der B. von Salzflecken muß man also in der Hauptsache bedacht sein, histogene Salzfleckenbildner aus den Hautbestandteilen zu entfernen und die B. gerbender Bestandteile auf histogenem oder mycogenem Wege hintanzuhalten. Dies geschieht durch Hinzufügen eines Alkalis (Soda) zu dem Konservierungsmittel;

beim Waschen so vorbereiteter Häute mit W. bewirkt die geringe Alkalität ein völliges Herauswaschen der Salzfleckenbildner, ohne daß vorher eine Vereinigung dieser mit der Haut stattgefunden hat. Werden trotzdem bei dieser Behandlung noch Salzflecken beobachtet, so ist der Sodazusatz zu spät erfolgt, und es hatte bereits eine Vereinigung der gerbenden Bestandteile mit der Hautsubstanz stattgefunden, oder es war bereits eine so starke Fäulnis der Haut eingetreten, daß die sauren Bestandteile der Prodd. der Zers. die geringen Mengen Soda neutralisierten. Die Grenze des Sodazusatzes ist so zu bemessen, daß das Kollagen der Haut nicht angegriffen wird. Wegen der Ausführungen im einzelnen muß auf das Original verwiesen werden. (Collegium 1917. 7—14. 6/1. 55—59. 3/2. 105—24. 3/3. 153 bis 161. 7/4. 1917. [13/12. 1916.])

RÜBLE.

Patente.

Kl. 6r. Nr. 300394 vom 16/3. 1913. [8/9. 1917].

Louis Schwaiz & Co., Akt.-Ges., Dortmund, *Verfahren zur Herstellung von Überzügen im Innern von metallenen Transportgefäßen*. Die mit einer organischen Überzugsmasse kalt ausgespülten oder ausgespritzten Gefäße werden in rollender Bewegung durch einen Ofen geführt unter gleichzeitiger Abführung der entstehenden Dämpfe.

Kl. 8i. Nr. 300523 vom 11/6. 1916. [10/9. 1917].

Ottmar Reich, Lindenberg i/Allgäu, *Verfahren zur Wiedergewinnung der in nicht mehr verwendungsfähigen Bleichbädern und den zugehörigen Waschwässern enthaltenen Oxalate, Pyrophosphate und Phosphate*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bäder zunächst bis zur hellen Färbung verd. und dann diese Salze als Erdalkaliverbb., insbesondere als Bariumsalze, in der Hitze ausfällt, worauf man zweckmäßig hieraus die SS. mit Schwefelsäure unter Gewinnung von Erdalkalisulfaten abscheidet.

Kl. 8i. Nr. 300524 vom 19/5. 1916. [10/9. 1917].

Erich Möhring, Halle a. S., *Verfahren zur Herstellung eines Seifenersatzes* unter Verwendung von Ton u. dgl., sowie Alkalien, dadurch gekennzeichnet, daß man diesen Mischungen Mineralöl zusetzt.

Kl. 8i. Nr. 300532 vom 9/5. 1915. [10/9. 1917].

Wilhelm Brauns G. m. b. H., Quedlinburg a. H., *Verfahren zum Waschen tierischer Gewebe* mittels alkal. Mittel, wie Borax und Natriumphosphat, in Ggw. von Leimsstoffen, deren kolloidale Eigenschaften durch Behandlung mit Salzen organischer Sulfosäuren herabgemindert sind.

Kl. 8i. Nr. 300592 vom 12/1. 1917. [20/9. 1917].

Carl Thieme, Zeitz, *Waschverfahren*. Die oxydierten Fettsäuren (Oxyfett-säuren) stellen in Gestalt ihrer Natrium- u. Kaliumsalze Seifen dar, die man wohl anderen Seifen beigefügt hat (z. B. Ricinusölseifen zur Erzielung von Transparentseifen), die aber für sich allein kaum Seifen ersetzen können. So gibt das ricinus-ölsäure Natrium in Lsg. 1:100 einen ganz flüchtigen Schaum, der sofort verschwindet. Wenn man statt W. eine 5%ige Pottaschelsg. nimmt, erhält man einen lange anhaltenden Schaum. Ähnliche Resultate wurden auch mit anderen oxydierten fettsäuren Salzen erzielt. Mit neutralen Salzen wurde eine geringe Schaumvermehrung konstatiert.

Kl. 8i. Nr. 300593 vom 21/1. 1917. [20/9. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 300592; s. vorst. Ref.)

Carl Thieme, Zeitz, Waschverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die nach dem Hauptpatent benutzten Oxyfettsäuren oder solche enthaltenden Materialien mit höheren Alkoholen, wie Wachsalkohol, oder mit höhere Alkohole enthaltenden Prodd., wie verseiftem Montanwachs, gemischt zur Verwendung kommen.

Kl. 8m. Nr. 300540 vom 12/2. 1915. [10/9. 1917].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Verfahren zur Erzeugung wasch- und lichtechter, blauer bis blaugrüner Drucke und Färbungen. Die durch gelinde Schwefelung von Gallocyaninfarbstoffen, welche sich von der Gallaminsäure ableiten, wie *Gallaminblau* (Kondensationsprod. von Nitrosodimethylanilin mit Gallaminsäure), *Cölestinblau* (Kondensationsprod. von Nitrosodiäthylanilin und Gallaminsäure) oder deren Leukoverbb. nach den verschiedensten Schwefelungsverf. (am besten durch alkoh. Polysulfidschmelze) erhaltenen schwefelhaltigen Farbstoffe eignen sich sowohl als solche, wie auch in Form ihrer Leukoverbb. in hervorragendem Maße für die Verwendung als Chromfarbstoffe, sei es zum Drucken nach dem für Chromfarbstoffe üblichen Verf., sei es zum Färben von chromierter Wolle in saurem Bade.

Kl. 12a. Nr. 300589 vom 6/2. 1916. [18/9. 1917].

Carl Fabian Richert von Koch, Berlin, Verfahren zur Ausscheidung von Schwebkörpern aus Gasen auf elektromechanischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Gas mit einem Sprühregen elektrisch geladener Partikel behandelt wird.

Kl. 12k. Nr. 300812 vom 28/7. 1915. [20/9. 1917].

Aktiebolaget Kväfvindustri, Gothenburg, Schweden, Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Bariumcyanid durch Einwirken von Wasser oder Wasserdampf im Autoklaven, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Aufschwemmung des bariumoxydhaltigen Cyanids in W. zunächst ein Teil des hierbei gebildeten Bariumhydrats durch Abkühlung der Mischung bis auf eine niedrigere Temp. als diejenige, die durch die Rk. des Oxyds mit W zu Hydrat erhalten wird, ausgefällt wird.

Kl. 12p. Nr. 300513 vom 28/10. 1915. [10/9. 1917].

Kurt Kottmann, Bern, Schweiz, Verfahren zur Darstellung von Schwermetallverbindungen von Eiweißstoffen oder deren Abbauprodukten. Es wurde gefunden, daß sich Eiweißverbb. aus pathologisch oder physiologisch veränderten menschlichen oder tierischen Organen und Geweben, wie Carcinom und anderen Tumoren, syphilitischen oder anderweitig infektiös veränderten Geweben, tuberkulösen Organen, ferner aus Placenta usw. durch Behandlung mit Schwermetallverbb., bezw. kolloidalen Schwermetallen in wohldefinierte Schwermetalleiweißverbb. überführen lassen; diese haben sich als wertvolle Mittel zur Diagnose, z. B. von Krankheiten, die durch pathologische Veränderungen gewisser Organe bedingt sind, ferner von Schwangerschaft usw. erwiesen und können außerdem auch therapeutische Verwendung finden. An Stelle der erwähnten Eiweißverbb. können auch deren Abbauprod. in Schwermetallverbb. übergeführt werden. Die Schwermetallverbb. sind Stoffe von bestimmtem Metallgehalt, welche das Metall in maskierter, bezw. nicht ionisierter Bindung enthalten und noch die besonderen Eigenschaften der Ausgangseiweißkörper besitzen. Bei der Behandlung mit spezifisch abbauenden Fermenten, bezw. fermentartigen Stoffen werden die erhaltenen Metalleiweißverbb. spezifisch abgebaut, wobei das Metall in Freiheit gesetzt wird und durch die

üblichen Reagenzien nachgewiesen werden kann. Diese Eigenschaft befähigt die Metalleiweißverb. zum Nachweis von eiweißabbauenden Fermenten, wie sie bei gewissen normalen und pathologischen Veränderungen im menschlichen und tierischen Organismus auftreten.

Kl. 12 q. Nr. 300567 vom 6/2. 1914. [20/9. 1917].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus aromatischen Oxysulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man *Sulfosäuren* von Phenolen oder Naphtholen auf *Phenoldialkohole* einwirken läßt. Je nach der Menge der angewandten Ausgangsstoffe wirkt dabei entweder 1 Mol. Phenolsulfosäure auf 1 Mol. Phenoldialkohol, und es entsteht wahrscheinlich eine Monosulfosäure vom A. des *Dioxydiphenylmethans*, oder es verbinden sich 2 Mol. Phenolsulfosäure mit 1 Mol. Phenoldialkohol, und es wird so eine Disulfosäure eines *Trioxydibenzylbenzols* gebildet. Beide Körper fallen leim- und gerben tierische Haut. Auch ein Gemisch beider Körper, wie es entsteht, wenn 1 Mol. des Dialkohols mit einer zwischen 1 und 2 Mol. liegenden Menge der Phenolsulfosäure zur Einw. gelangt, zeigt diese technisch wichtige Eigenschaft. Die Kondensation zwischen Phenoldialkoholen und Phenolsulfosäuren tritt außerordentlich leicht ein; einigermaßen konz. Lsgg. erwärmen sich dabei in der Regel, und schon nach einigen Minuten ist die Umsetzung vollendet. Verdünntere Lsgg. erwärmt man etwas, wenn nötig, bis 100°. Die Sulfosäuren der Kresole und Xylenole, auch der Naphthole zeigen das gleiche Verhalten, und auch Disulfosäuren und noch höher sulfurierte Phenole wirken im gleichen Sinne auf Phenoldialkohole ein. Dem Dialkohol des gewöhnlichen Phenols analog verhalten sich die der drei Kresole und der Xylenole.

Kl. 16. Nr. 300506 vom 3/6. 1915. [6/9. 1917].

Conrad Claessen, Berlin, Verfahren zur Verwertung von Abfällen der Fabrikation von rauchschwachem Pulver als Düngemittel. Um die in den Abfällen der Fabrikation rauchschwacher Pulver oder in den zum Schießen unbrauchbar gewordenen fertigen Pulvern enthaltenen großen Stickstoffmengen für die Landwirtschaft nutzbar zu machen, werden das Nitroglycerin und die Nitrocellulose durch Vermischen der Abfälle mit ungelöschtem Kalk u. allmählichem Zutritt von Feuchtigkeit zersetzt. Hierbei erfolgt der Abbau oder die Verseifung des Pulvers, ohne daß teerige Prodd. entstehen, so daß die Mischung nach Beendigung der Rk. ohne weiteres auf den Boden als Stickstoffdünger gestreut werden kann.

Kl. 17 g. Nr. 290809 vom 29/3. 1913. [7/9. 1917].

Rudolf Mewes, Berlin, Verfahren und Vorrichtung zur Verflüssigung und Trennung schwer kondensierbarer Gasgemische. Das Gasgemisch wird einer abwechselnden Kondensation und Verdampfung dadurch ausgesetzt, daß es in einen Raum geführt wird, in dem schichtenweise wärmere u. kältere Temp. herrschen, doch so, daß beide von oben nach unten von der Entspannungsvorrichtung nach dem Wärmeaustauscher hin in der Temp. zunehmen.

Kl. 18 a. Nr. 300461 vom 11/7. 1912. [6/9. 1917].

Walther Mathesius, Nicolassee b. Berlin, Verfahren zum Brikettieren von Eisenerzen, Gichtstaub u. dgl. Die einzubindenden Materialien werden mit Aluminosilicaten von derart hoher Basizität gemischt, daß ein Teil des Eisenoxydmaterials an der Abbindungsreaktion teilnimmt.

Kl. 21 g. Nr. 300369 vom 8/6. 1915. [31/8. 1917].

Bell Telephone Manufacturing Company, Antwerpen, Verfahren zur Her-

stellung von Elektronen aussendenden Glühkathoden, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathodendraht mit einer oder mehreren aufeinanderfolgenden Lagen von Verb. der Erdalkalimetalle überzogen wird, wovon mindestens eine Lage aus einer organischen Verb. besteht, und hierauf bis zur Entzündungstemp. der organischen Verb. erhitzt wird.

Kl. 21h. Nr. 300535 vom 11/12. 1912. [10/9. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 285490; C. 1915. II. 296.)

Allgemeine Deutsche Aluminium-Kochgeschirrfabrik Guido Gnüchtel, Lauter i. Sa., Verfahren zum elektrischen Widerstandsschweißen. Das Verf. des Hauptpat. ist nicht nur für das Schweißen von Aluminium, sondern auch von anderen leicht schmelzbaren Metallen, insbesondere Messing, anwendbar. Es werden zwischen Schweißstelle und Elektrode leitende Einlagen, am besten Eisenblecheinlagen lose eingeschaltet, die, ohne Unterbrechung der Schweißarbeit, leicht auswechselbar anzuordnen sind.

Kl. 22a. Nr. 300561 vom 24/1. 1914. [20/9. 1917].

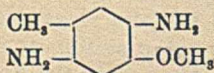
Saccharinfabrik Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost, Verfahren zur Herstellung von Azoderivaten der Quecksilbersalicylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercurisalicylsäure in alkal. Lsg. mit aromatischen Diazoverbb. bei gewöhnlicher Temp. kuppelt. Durch den Eintritt des Azorestes läßt sich der chemische Charakter beeinflussen, so daß man je nach der angewandten Azokomponente zu Verb. gelangen kann, ll. in kohlen-saurem Alkali oder auch in Wasser.

Kl. 22b. Nr. 300467 vom 9/11. 1915. [3/9. 1917].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von violetten Säurefarbstoffen der Triarylmethanreihe. Die der allgemeinen Formel: $R \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (worin R den aromatischen Rest bedeutet) entsprechenden ω -Sulfosäuren des Methyl-anilins u. Methyl- o -toluidins liefern, in Form ihrer Salze der Einw. von Wasserstoffsperoxyd in wss. Lsg. ausgesetzt, Farbstoffe, welche Wolle und Seide in saurem Bade in rein violetten Tönen anfärben. Die so erhältlichen Säurefarbstoffe spalten beim Erhitzen mit verd. Ätzalkalilaugen die Gruppe $-CH_2 \cdot SO_3H$ ab und gehen in die entsprechenden Fuchsin-carbinolbasen über, und zwar in Triamin- o -tolylearbinol (Neufuchsin-carbinolbase) und in die Carbinolbase des Parafuchsin. Aus diesem Verh. ergibt sich, daß die Farbstoffe als ω -Sulfosäuren methylierter Fuchsin anzusprechen sind.

Kl. 22c. Nr. 300253 vom 11/8. 1916. [3/9. 1917].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe der Oxazingruppe, darin bestehend, daß man m -Aminophenole, bezw. ihre Mono- und Dialkylverb. mit den Nitrosoverb. von Mono- oder Dialkyl- m -aminophenoläthern kondensiert oder p -Diaminoverbb. von Phenoläthern, bezw. ihren Alkylverb., in denen die zur Alkoxygruppe in Orthostellung befindliche Aminogruppe nicht substituiert ist, zusammen mit m -Aminophenolen, bezw. ihren Derivaten oxydiert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von Diäthyl- m -aminophenol zusammen mit salzsaurem Nitrodiäthyl- m -phenetid in und von Methoxy- p -toluylendiamin nebenstehender Formel.



Kl. 22g. Nr. 300521 vom 1/1. 1916. [7/9. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 280922; C. 1915. I. 182.)

Genthiner Kartonpapierfabrik G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung

von Farb- oder Bronzefolien. Als vorübergehender Träger der Folie dient Pergaminpapier, welches nachher durch bloße Erwärmung ohne vorausgehende Säurebehandlung geschwächt oder zerstört wird.

Kl. 26 b. Nr. 300347 vom 26/1. 1917. [31/8. 1917].

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München, *Verfahren zur Aufspeicherung ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen*, durch Lsg. in einer Fl. unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Diäthylketon, Äthylmethylketon oder höhere einfache oder gemischte Ketone rein oder in Mischung untereinander oder mit Aceton angewendet werden.

Kl. 26 a. Nr. 300383 vom 2/4. 1915. [1/9. 1917].

Aktien-Gesellschaft der Chemischen Produktenfabrik Pommerensdorf, Stettin, und Robert Siegler, Pommerensdorf b. Stettin, *Verfahren zur direkten Gewinnung von Ammoniumsulfat und Schwefel aus Kohlendestillations-, Generator- und ähnlichen Gasen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gase bei erhöhter Temp. in der Nähe ihres Taupunktes für W. mit schwefeliger S. versetzt u. unter Mitwirkung der sich einstellenden, Wasserdampf-tensionsunterschiede (Taupunktserniedrigung) die sich bildenden Ammoniaksalze u. den Schwefel auf mechanische Weise, beispielsweise durch Filter-, Stoß-, Schleudwirkung oder elektrische Entstäubung oder eine beliebige Kombination dieser Mittel zur Abscheidung bringt, worauf die erhaltene hochkonz. Lauge zum Zwecke der Sulfatbildung einem Kochprozeß unterworfen wird. Die hierbei aus dem Tetrathionat sich entwickelnde schwefelige S. kehrt in den Betrieb zurück; ein Teil davon führt in der Lauge Thiosulfat in Sulfat über: $2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{S}$. Der sich körnig abscheidende Schwefel wird abfiltriert und das Filtrat auf Ammoniumsulfat eingeeengt.

Kl. 29 b. Nr. 300419 vom 26/8. 1915. [1/9. 1917].

August Kautsch, Drensteinfurt b. Münster i. W., *Verfahren zur Gewinnung von Gespinnstfasern aus Holz*. Es wird das in kleinere Teile längsgespaltene Holz einem Gefrier- u. Trocknungs- u. dann auf mechanische oder andere Weise von der gelockerten Zellenmembran befreit, so daß die Längsfasern zur weiteren Verarbeitung gewonnen werden.

Kl. 29 b. Nr. 300515 vom 28/11. 1916. [10/9. 1917].

Gebrüder Schmid, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Erzeugung von Schaumbädern zwecks Veredelung von Gespinnstfasern und Textilwaren aller Art, gegebenenfalls unter Gewinnung eines Nährstoffes für Tiere oder eines Düngers*, dadurch gekennzeichnet, daß der durch Sieden in Schaum zu verwandelnden Fl. als Schaumbildner urinfreie oder urinhaltige Fäkalien menschlichen oder tierischen Ursprungs, mit oder ohne Alkalien zugesetzt u. gegebenenfalls die festen Fäkalienteile, nachdem sie durch das Schaumsieden bakterienfrei geworden, als Tiernährmittel oder als Dünger verwendet werden.

Kl. 29 b. Nr. 300527 vom 14/12. 1915. [10/9. 1917].

H. Wagner, Duisburg, *Verfahren zur Gewinnung eines zwirn- u. spinnfähigen Faserstoffs aus der Brennessel und ähnlichen faserhaltigen Pflanzen*. Die Pflanzen werden mit einem Gemisch von Salzsäure u. Schwefelsäure bei 70–80° behandelt, mit Riffelwalzen bearbeitet, die rohen Bastfasern in ganzer Länge gebündelt, in einem Bade aus Ammoniumcarbonat u. Soda oder Natriumbicarbonat u. Ammoniak in Druckgefäßen auf 100° erhitzt, ausgewaschen u. mit einem Benzol-Alkoholtetra-

chlorkohlenstoffgemisch unter schwachem Druck behandelt, ausgewaschen, geseift und getrocknet.

Kl. 29^b. Nr. 300595 vom 19/2. 1916. [20/9. 1917].

Claessen, Berlin, *Verfahren zur Reinigung des bei der Herstellung von Kunstseide, Nitrocellulosepulvern, Celluloid usw. erhaltenen Abfallsprits*. Es hat sich gezeigt, daß man diesen Verseifungs- und Reinigungsprozeß auf das wirksamste beschleunigen und vervollkommen kann, wenn man ihn in einer, gegebenenfalls heizbaren, Pumpe ausführt, welche gleichzeitig das verseifte Prod. in den Destillierapp. bringt u. andererseits das zu verseifende Material u. die Lauge ansaugt.

Kl. 30^h. Nr. 300303 vom 20/2. 1912. [28/8. 1917].

Robert Marous, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung cutifrizischer und dentifrizischer Präparate*, d. h. Emulsionen, Salben, Seifen, Pasten, Cremes, Pulver usw., die zur Haut-, Mund- u. Zahnpflege usw. geeignet sind. Es wurde gefunden, daß künstlich hergestellte Kieselsäure sich zur Herst. cutifrizischer und dentifrizischer Präparate dann mit vorzüglicher Wirkg. verwenden läßt, wenn man die Kieselsäure vor ihrer Verwendung der elektroosmotischen Reinigung unterzieht.

Kl. 30^h. Nr. 300339 vom 21/12. 1910. [31/8. 1917].

Emilie Ottilie Kraft, Emilie Klara Kraft, Hedwig Gertrud Kraft und Margaretha Charlotte Kraft, Brugg, Schweiz, *Verfahren zur Gewinnung eines neuen therapeutisch wirksamen Präparats aus Digitalisblättern*, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion der Digitalisblätter mit W. erfolgt, und daß bei der Extraktion und — soweit wss. Fl. zugegen sind — auch bei der Reinigung des erhaltenen Prod. Tempp. oberhalb 30° vermieden werden. Das Prod. bildet ein weißes, luftbeständiges Pulver von neutraler Rk., das bei etwa 150° schm., mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure eine violette Farbenrk. gibt und sich in etwa 600 Tln. W. von 15° löst; in Chlf. ll., ohne verändert zu werden; geht beim Übergießen mit wenig verd. A. teilweise in ein Hydrat über, das sich sofort in mkr. Krystallen ausscheidet, die lufttrocken bei 75° schm. u. sich erst in 3000 Tln. W. lösen. Durch Lösen in Chlf. und Fällen z. B. mit PAe. oder vorsichtiges Verdampfenlassen der Lsg. (am besten im Vakuum) kann dieses Hydrat wieder in die ursprüngliche amorphe ll. Substanz umgewandelt werden. Erwärmt man die wss. Lsg. des Prod. auf 30°, so tritt eine Trübung ein, u. es scheidet sich beim weiteren Erhitzen eine Verb. ab, die sich durch Umlösen aus A. in schönen Krystallen erhalten läßt. Auch wenn man das Prod. längere Zeit mit starkem A. oder Aceton in Berührung läßt, erhält man zum Teil die gleiche Verb. Diese letztere, ein bisher unbekanntes Glykosid, läßt sich sehr scharf charakterisieren und von den übrigen Digitalisglykosiden unterscheiden. Es ist in W. ganz unl. und außerordentlich wl. in Chlf., sowie in den übrigen Lösungsmitteln. Am besten l. in verd. A. und braucht z. B. eine Mischung von 300 Tln. A. und 60 Tln. W. kochend heiß zur Lsg. Aus dieser wird es krystallisiert erhalten in wetzsteinförmigen Krystallen, F. 255°. Mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure übergossen, färbt es sich sehr intensiv violett; es gibt die KILIANsche Digitoxoserk. und wird bei der Hydrolyse zerlegt in Digitoxose u. ein Spaltungsprod. vom F. 218—219°. Gegenüber Chlf., Acetylen-tetrachlorid u. a. ist das Glykosid beständig.

Kl. 30ⁱ. Nr. 300321 vom 25/1. 1913. [30/8. 1917].

Paul Flemming und Schülke & Mayr Akt.-Ges., Hamburg, *Desinfektionsmittel*, bestehend aus einem Gemisch von chloriertem, symmetrischem Xylenol, F. 117°, mit *p*-Chlor-*m*-kresol, F. 66°.

Kl. 31c. Nr. 300378 vom 23/9. 1915. [11/9. 1917].

Abraham M. Erichsen, Berlin-Pankow, *Verfahren und Vorrichtung zum Gießen von Eisen und sonstigen Metallen oder Legierungen in Metallformen*. Das angewendete Kühlmittel wird auf die jeweilig gewünschte Gießtemp. der Metallform vorgewärmt, damit diese unmittelbar nach dem Gießen ohne besondere Regelung auf die konstante Temp. des Kühlmittels zurückgebracht wird.

Kl. 39b. Nr. 300370 vom 30/1. 1916. [1/9. 1917].

Radium- & Strombolitwerke Bantlin & Schmidt, Akt.-Ges., Gräfenroda, *Verfahren zur Herstellung einer zur Verarbeitung auf Furniere, Schulwandtafeln, Cameras u. dgl. brauchbaren Masse*. Es kommt Cellulose unter Zusatz von Harz, Paraffin und Montanwachs zur Verarbeitung.

Kl. 39b. Nr. 300542 vom 31/10. 1915. [10/9. 1917].

Kurt Biltz, Neukirchen, Pleiße, *Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse*, darin bestehend, daß man Schwefel in Terpentinöl unter Erhitzen löst und nach Zusatz von Leinöl mit Kaliumbichromat bei höherer Temp. behandelt, worauf man in das Reaktionsgemisch Kupferoxydammoniakcelluloselg. unter Rühren einträgt und bis zur B. einer festen, elastischen M. weiter erhitzt.

Kl. 40a. Nr. 300507 vom 24/4. 1914. [7/9. 1917].

„Kohle und Erz“, G. m. b. H., Essen, Ruhr, *Verfahren zur Vorbereitung des Reduktionsgemisches für die Zinkreduktion*, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch von Kohle und Erz unterhalb der Reduktionstemp. des Zinks mittels hindurchgeleiteten Heißgases verkocht wird.

Kl. 40b. Nr. 300508 vom 2/12. 1915. [6/9. 1917].

Carl Hassler, Aalen, Wttbg., *Verfahren zur Herstellung antimonfreier Lagerweißmetalle*, bestehend aus Zink, Zinn, Kupfer und mehr als 17% Blei, dadurch gekennzeichnet, daß a) Blei, Zinn und Kupfer in den Gewichtsverhältnissen: 70 Blei + 26 Zinn + 4 Kupfer bis 69 Blei + 26 Zinn + 5 Kupfer zu einer Vorlegierung V_1 und b) Zink, Zinn und Kupfer in den Gewichtsverhältnissen von 76 Zink + 20 Zinn + 4 Kupfer zu einer Vorlegierung V_2 und c) von den Vorlegierungen $V_1 + V_2$ zur Herst. der fertigen Legierung Gewichtsteile im Rahmen von $25 V_1 + 75 V_2$ bis $80 V_1 + 20 V_2$ zusammengeschmolzen werden.

Kl. 40c. Nr. 300334 vom 16/2. 1915. [30/8. 1917].

Noak Victor Hybinette, Kristiania, Norwegen, *Verfahren zur Trennung des Kupfers von Nickel in Stein, Nickelkupferlech und anderen Produkten* unter Anwendung einer Elektrolyse mit aus dem Kupfernickelmaterial dargestellten Anoden in einer Nickelsulfatlg., woraus das aufgenommene Kupfer nachträglich abgeschieden wird durch Zementation auf nickelhaltige Metallplatten. Es werden schwefelhaltige Zementationsplatten verwendet, welche vor der Verwendung für Zementationszwecke durch Anwendung als Anoden in einem elektrolytischen Bade vorbereitet worden sind.

Kl. 45i. Nr. 300571 vom 30/1. 1917. [20/9. 1917].

Richard Falk, Hann.-Minden, *Verfahren zur Bereitung eines keimfreien Zwischenstrats für die Kultur eßbarer Pilze aus Stroh*, dadurch gekennzeichnet, daß man Stroh der Einw. von Ammoniak aussetzt.

Kl. 48b. Nr. 300380 vom 27/2. 1916. [1/9. 1917].

C. Paetow und H. Lippmann, Berlin, *Verfahren zum einseitigen Verzinnen*

von Blechen, bei dem zwei aufeinanderliegende Bleche miteinander in Verbindung gebracht und dann in das Bad von fl. Zinn eingetaucht werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleche an den Rändern oder in der Nähe derselben durch autogene oder elektrische Lötung oder Schweißung so verbunden werden, daß sie auch während der Verzinnung dicht aneinanderliegen.

Kl. 53h. Nr. 300222 vom 26/6. 1915. [22/8. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 300221; s. vorst. Ref.)

Joseph le Claire, Groß-Flottbek, *Verfahren zur Herstellung von Margarine*. Die Alkalisalze der Milchsäure werden teilweise oder ganz durch die milchsauren Erdalkalien ersetzt.

Kl. 55c. Nr. 300538 vom 15/4. 1916. [10/9. 1917].

Gottfried Napp, Rölsdorf b. Düren, Rhld., *Verfahren zum Leimen von Papier und Pappe*, dadurch gekennzeichnet, daß Knochen, Peddige, Leimfleisch oder ähnliche Stoffe nach Befreiung von phosphorsauerm Kalk, Fett und Schmutz in rohem, ungekochtem, aber zerkleinertem Zustand dem Stoffbrei im Holländer zugesetzt werden, und die Unwandlung in Leim der Hitze z. B. auf den Trockenzylindern überlassen wird.

Kl. 57a. Nr. 300390 vom 3/9. 1916. [7/9. 1917].

P. M. Richard Roth, Hamburg, *Verfahren und Vorrichtung zum Entölen von Filmen*. Es wird der ölige Film mit einem Löschpapierstreifen zusammen auf eine Trommel oder Achse fest aufgewickelt und einige Zeit so belassen, bis das auf der Fläche des Films und in der Perforation befindliche Öl von dem Löschpapier aufgesogen ist.

Kl. 80b. Nr. 300396 vom 23/12. 1913. [31/8. 1917].

Albert Lampe, Herne i. W., *Verfahren zur Herstellung glasierter Betonkörper*, dadurch gekennzeichnet, daß der Beton mit Schotter aus leicht schmelzbarem Gestein, wie Basalt, hergestellt oder der Beton mit solcher Putzschicht versehen, die zu glasierende Fläche des Betonkörpers auf der Oberfläche und in gehöriger Tiefe vom Zementmörtel befreit u. das bloßgestellte Gesteinskorn erforderlichenfalls unter Einbringung von Flußmitteln durch eine darüber hinbewegte Wärmequelle zu einer zusammenhängenden Schicht verschmolzen wird.

Kl. 85a. Nr. 300318 vom 27/3. 1915. [30/8. 1917].

Anton Hambloch, Andernach, und Carl Mordziol, Koblenz a. Rh., *Verfahren zur Entkeimung von Trinkwasser mittels Filtrierung über abgestufte Schichten von zunehmender Korngröße des Filtermaterials*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Filtermaterial Vulkanit, d. h. eigens dazu bearbeitete basaltische Lavaschlackensande, welche zuvor zweckmäßig mit verd. Natriumcarbonat- oder Salzsäurelösung behandelt wurden, verwendet und die oberste Schicht ganz oder zum größten Teil aus feinstem Vulkanitschlamm von etwa 0,02 qmm Kornquerschnitt und darunter zusammengesetzt.

Kl. 85c. Nr. 299590 vom 10/3. 1915. [4/8. 1917].

Wilhelm Radermacher, Wiesbaden, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzielung einer einheitlichen Schlammfäulung in Schlammfäulräumen, die aus mehreren selbständigen Einheiten zusammengesetzt sind*. Es wird faulender Schlamm in entsprechender Menge u. Beschaffenheit zwischen beliebigen Schlammfäulräumen bei gleichem Wasserspiegel wechselseitig ausgetauscht, wobei die Überführung von

einer Kammer zur anderen zweckmäßig mit Hilfe eines Verteilungsbehälters, aus welchem reines W. oder Frischschlamm in den jeweiligen Entnahmeraum unter Druck eingeleitet wird, erfolgt.

Kl. 85c. Nr. 300293 vom 23/4. 1916. [1/9. 1917].

Wilhelm Geue, Pankow, *Verfahren zum Entfernen und zur Förderung von in Gebrauchs- oder Abwässern enthaltenem Schmutz*, dadurch gekennzeichnet, daß dieser innerhalb der (Saug-) Rohrleitungen oder vor dem Eintritt in diese vorübergehend durch Schmutzrechen abgefangen wird, von denen er nach dem Einschalten in eine andere Stelle der Rohrleitung, unter Umgehung einer Pumpe, eines Ventilators, Kondensators u. dgl., durch das Fördermedium fortgespült wird.

Kl. 85c. Nr. 300511 vom 11/11. 1913. [14/9. 1917].

Karl Imhoff und Heinrich Blunk, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Trocknung von mittels Pumpe aus dem Schlammfaulraum gehobenem Abwasserschlamm*, dadurch gekennzeichnet, daß der gepumpte Schlamm, bevor er der Trocknung unterzogen wird, in einen zweiten Behälter gebracht wird, worin er das überschüssige W. abscheiden und die beim Pumpen verloren gegangenen Gasbläschen wieder neu bilden kann.

Bibliographie.

- Hesse, A., und Grossmann, H., *Englands Handelskrieg u. die Chemische Industrie. Neue Folge: England; Frankreich; Amerika.* Stuttgart 1917. gr. 8. III und 344 SS. Mark 11.
- Englands Handelskrieg u. die Chemische Industrie. 1915. 307 SS. Mark 12.
- Kobert, R., *Über die Benutzung von Blut als Zusatz zu Nahrungsmitteln.* 4., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Stuttgart 1917. 8. XI u. 147 SS. Mark 3.
- *Beiträge zur Geschichte des Gerbens und der Adstringenzen.* Leipzig 1917. 8. Mit 19 Figuren. Mark 4.
- Lassar-Cohn, *Praxis der Harnanalyse für Mediziner, Apotheker und Chemiker.* 3. Auflage. Leipzig 1917. kl. 8. 79 SS. Mark 1,80.
- Lipschütz, H., *Erfahrungen mit Kalkstickstoff, auf Grund eigener Beobachtungen.* Wien 1917. gr. 8. Mark 1,25.
- Milius, H. C., *Analytisch-chemische Definitie van Suikers.* Utrecht 1916. 8. V u. 46 SS. mit 1 Tabelle.
- Thoms, H., Mylius, E., Gilg, E., und Jordan, K. F., *Schule der Pharmazie.* (5 Bände.) Bd. II: *Chemischer Teil*, von THOMS. 6. Auflage. Berlin 1917. gr. 8. VII u. 447 SS. mit 90 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Band I (praktischer Teil). 4. Aufl. 1910. 258 SS. mit 137 Figg. Mark 4.
- Bd. III (physikalischer Teil). 4. Aufl. 1912. 260 SS. mit 153 Figg. Mark 5.
- Bd. IV (botanischer Teil). 5. Aufl. 1915. 457 SS. mit 559 Figg. Mark 8.
- Bd. V (Warenkunde). 4. Aufl. 1911. 530 SS. mit 389 Figg. Mark 8.
- Wiechowski, S., *Grundlinien der Chemie für Realgymnasien.* Teil 2: *Organische Chemie.* Wien 1916. gr. 8. V u. 198 SS. mit 1 Bildnis, 1 Tafel u. 42 Figuren. Leinenband. Mark 3,60.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1914—1916. 239 und 203 SS. mit 4 Bildn., 2 Tafeln u. 95 Figg. Leinenband. Mark 7,20.

Klasse:

1. Oktober 1917.

- 12c, 2. E. 22 305. Krystallinische Körper, Verfahren zur Herstellung in Wasser leicht löslicher —. Elektrochemische Werke G. m. b. H. Berlin u. Dr. Drehbrodt, Bitterfeld, 26/4. 1917.
- 12e, 2. E. 21 694. Reinigung von Gasen, Verfahren zur Zerstäubung von flüssigen Stoffen zwecks — und Herbeiführung physikalischer und chemischer Prozesse. 30/6. 1916.
- 121, 26. St. 20506. Salpetersäure, Verfahren zur Verhinderung vorzeitiger Bildung von — innerhalb der Einrichtung zum Kühlen stickoxydhaltig Oefengase. Josef Straub, Rochem, 17/7. 1915.
- 12n, 2. N. 15 875. Chloride des Eisens und der Tonerde, Verfahren zur Gewinnung von — aus Eisen- und Tonerdeverbindungen enthaltenden Abfallprodukten. Ernst Natho, Lippstadt, Westf. 17/6. 1915.
- 12q, 14. M. 60378. Einwertige Phenole, Verfahren zur Darstellung von —. Dipl.-Ing. O. Maitter, Cöln. 14/10. 1916.
- 18c, 1. St. 30145. Chrom-Stahl, Verfahren zum Härten von zu Magneten bestimmten Stücken aus —. Stahlwerke Rich. Lindenberg Akt.-Ges., Remscheid-Hasten, 7/9. 1916.
- 28a, 6. B. 79184. Gerben tierischer Häute, Verfahren zum —; Zus. z. Pat. 281484. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 13/8. 1915.
- 86a, 2. K. 54711. Gewebe, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Pat. 295802. Rudolf Kron, Thalheim i. Erzgeb. 23/4. 1918.

4. Oktober 1917.

- 13q, 31. K. 55 659. Calciumsalz der Acetylsalicylsäure, Verfahren zur Darstellung eines —. Dr. Otto Gerngroß, K. K. Oberleutnant, Batterle 3/94, Res. Feldaub. Regt., K. u. K. Feldpost 36 (Österreich) u. Dr. Hermann Kast, Frankfurt a. M. 11/10. 1912.
- 16, 5. F. 41311. Düngemittel, Verfahren zur Herstellung dauernd streufähig bleibender —. Farbwerke Vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5/10. 1916.
- 29b, 2. M. 61181. Pflanzenteile, Verfahren zur Behandlung von —. Camillo Mehlhardt, Starnberg, z. Zt. Mödling b. Wien. 18/4. 1917.
- 58e, 4. A. 27 024. Lösungen, Verfahren zur Eindickung oder Eintrocknung von —, Suspensionen u. dgl. Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemantel, Berlin. 11/5. 1915.

8. Oktober 1917.

- 1a, 26. S. 46 685. Erze, Verfahren und Vorrichtung zum Anreichern von — mittels schaumbildender Mittel unter Einpressung von Luft oder anderen Gasen. Karl Sundberg, Guldsmedshyttan, Schweden. 19/5. 1917.
- 81, 5. B. 81 669. Reinigungsmittel. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 17/5. 1916.
- 81, 5. K. 64 302. Saponin, Verfahren zur Gewinnung von — bzw. eines saponartigen Stoffe. Johanna Kaufmann, Asperg, Württg. 18/6. 1917.
- 12a, 3. Sch. 50 897. Flüssigkeit, Einrichtung zur Rektifizierung von flüchtigen Bestandteile enthaltender — durch Behandlung mit Dampf; Zus. z. Pat. 297 495. Paul Schultes, Cöln-Lindenthal. 6/12. 1918.
- 12r, 1. B. 82 552. Brennstoffe, Verfahren zur Erleichterung der Destillation bituminöser —. Ferdinand Brimeyer, Saarbrücken. 25/9. 1916.
- 22b, 3. C. 26 098. Lacke, Verfahren zur Herstellung von —. Chemische Fabrik Flörshelm Dr. H. Noerdlinger, Flörshelm a. M. 15/4. 1916.
- 29b, 3. K. 63 915. Wollartige Kunstfaser, Verfahren zur Herstellung — und Gespinste; Zus. z. Anm. K. 63 640. Dr. Paul Kraus, Tübingen. 23/3. 1917.
- 301, 3. C. 25 706. Desinfektionsmittel, Verfahren zur Herstellung von halogenierten Phenole bzw. Phenolsalze enthaltende —. Carbolesäure-Fabrik

Klasse:

G. m. b. H., Ladenburg b. Mannheim. 12/7. 1916.

- 301, 3. D. 31 978. Desinfizierende Verbandmittel, Verfahren zur Herstellung eines —. Deutsche Desinfektionsmittelfabrik Lipschitz & Co., Berlin-Wilmersdorf. 25/8. 1915.
- 40a, 16. H. 67 237. Zinn- und Bleirauch, Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von — u. dgl. aus Hüttengasen. Henry Hocking u. Elemér Apor, Budapest. 27/7. 1914.
- 80b, 11. F. 42 180. Schleifsteine, Verfahren zur Herstellung von künstlichen — für Lithographiesteine, Marmor u. dgl. Robert Friedrich und Jacob Wimmer, München. 21/7. 1917.
- 80b, 23. S. 45 407. Metallisierte Flächen, Verfahren zum Verzieren von —; Zus. z. Anm. S. 46 642. Dr. Ludwig Adrian Sanders, Amsterdam und Arthur Julius Sanders, Sloten b. Amsterdam. 13/6. 1915.
- 85c, 1. F. 40 916. Reinigung von Abwässern, Verfahren zur — von färbenden, riechenden oder giftigen gelösten Bestandteilen, wie Phenolen und Rhodan. Dr. Curt Fischer, Dortmund. 6/6. 1915.
- 891, 2. Sch. 48 465. Eisenhaltiger Kunsthonig, Verfahren zur Herstellung von —. Wilhelm Schmitz, Berlin und Ernst Jansen, Berlin-Wilmersdorf. 27/3. 1915.

11. Oktober 1917.

- 12m, 3. C. 26 734. Magnesiumoxychloridhaltiger Körper, Verfahren zur Herstellung eines schwerlöslichen, krystallinischen —. Heinrich Cappenberg, Cassel. 15/5. 1917.
- 12o, 11. C. 25 281. Ameisensäure, Verfahren zur Destillation von — aus dem Reaktionsgemisch von Formiaten und Mineralsäure. Chemische Fabrik Grünau Landshof & Meyer Akt.-Ges. u. Adolf Brüner, Grünau b. Berlin. 28/8. 1914.
- 12o, 12. C. 25 557. Essigsäure, Verfahren zur Gewinnung von —; Zus. z. Anm. C. 25 281. Chemische Fabrik Grünau Landshof & Meyer Akt.-Ges. u. Adolf Brüner, Grünau. 17/4. 1915.
- 18a, 9. M. 57 839. Schlacke, Koks u. dgl., Verfahren zum nützlichen Kühlen von glühender — in bohlförmigen Kühlformen unter Benutzung der kreisenden Kühlfähigkeit zur Dampferzeugung. Carl Semmler, Wiesbaden. 26/3. 1915.
- 89b, 12. J. 18 034. Lederersatz, Verfahren zur Herstellung eines —. Carl Jung-Reinhart, Aggsbach-Markt, N.-Österr. 2/12. 1916.
- 48d, 1. F. 41 111. Feilenartige Werkzeuge, Verfahren zum Schärfen von — auf chemischem Wege. Franz Fürstenhaupt, Gotschdorf 1. Schles. 7/8. 1916.
- 76b, 6. K. 63 366. Kunstwolle, Schmelze für —. Dr. August Kraus, Neuf a. Rh. 24/11. 1916.

15. Oktober 1917.

- 12e, 1. E. 22 086. Lösen fester Stoffe, Vorrichtung zum ununterbrochenen —; Zus. z. Anm. E. 21 496. H. Eberhardt, Wolfenbüttel. 15/12. 1916.
- 12p, 16. B. 81 140. Spaltungsprodukte der Eiweißkörper, Verfahren zur Reinigung von —. Dr. Carl Bennert, Cöpenick b. Berlin. 23/12. 1916.
- 29b, 2. A. 27 002. Flachs, Verfahren zur Beschleunigung der bakteriellen Fermentation bei der Wasserreste von — o. dgl. Matthew Athinson Adam, London, William James Fernis, Dro-mara, Irland und The Fibre Corporation Ltd., London. 4/5. 1915.
- 31c, 10. M. 61 284. Metall, Verfahren und Vorrichtung zum gleichzeitigen Abgießen von flüssigem — in eine größere Anzahl eiserner Gußformen. Franz Melau, Neubabelsberg. 8/6. 1917.
- 451, 3. K. 63 325. Pilzkrankungen der Pflanzen, Bekämpfungsmittel von —, insbesondere Oldium. Dr. Ignaz Kreidl, Wien. 18/11. 1916.
- 85e, 9. B. 83 447. Abwässer (Spülwässer), Verfahren und Vorrichtung zur Ausschcheidung von Schwefel- und Fettstoffen aus —. Friedrich Berghauer, Berlin-Friedenau. 14/9. 1916.

Eine Gruppe der Papierverarbeitung sucht ein

(309)

Rezept für Ersatz von heifs zu verarbeitenden Leim.

Angebote unter **B. V. Nr. 309** an den Verlag dieses Blattes erwünscht.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6,
Karlst. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente von W. Preyer.

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Millionengeschäft!

Mein Warenzeichen: Desinfektions-
mittel gegen die Weiterverbreitung der
Maul- und Klauenseuche verkaufe billig
(308) **E. Rudolph**, Greifswald.

Ca. 1000 Ballon-Flaschen

(50 Liter)

gebraucht von Säure preiswert abzugeben.
Emil Kleemann, Berlin-Wilmersdorf,
Brandenburgischestr. 10.
Fernspr.-Amt Pfalzburg 2213.

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

In unserem Verlage ist erschienen:

**Wiebecke, R., Geschichtliche Entwick-
lung unserer Kenntnis der Ptomalae
und verwandter Körper.**

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0,60

Verlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin NW 6.

In unserem Verlag erschien 1891:

Biographisch-literarisches Handwörterbuch der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

→ Preis gebunden in Leinwand 3 M. 60 Pf. ←

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Abel's Untersuchungen über Schiessbaumwolle.

(Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London
in deutscher Bearbeitung von

Dr. Bernhard Pleus,

Chemiker am Militärversuchsamt.

Abteilung I: Über die Fabrikation und die Zusammensetzung
der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß Oktav. 1907. — Preis 2 Mark.

Abteilung II: Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle

128 Seiten groß Oktav. 1907. — Preis 4 Mark.