

Chemisches Zentralblatt.

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

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.

Stellvert. Redakteur: Dr. E. Förster.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.



Ständige Mitarbeiter: Dr. E. ALEFELD in Leipzig. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Tirschenreuth i. Bayern. — Dr. P. BORINSKI in Berlin. — Dr. G. BUGGE in 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. GEMME 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 (Hannover). — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. H. SCHÖNFELD in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. L. SPIEGEL in Charlottenburg. — Dr. H. STEINHORST in Aussig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Schierstein a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublin.

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.

- Plaisance (G. P.) u. Pervier (N. C.), Einfaches Hilfsmittel, um Lsgg. auf ein bestimmtes Volumen einzudampfen 717.
- Kober (P. A.), Nephelometercolorimeter 717.
- Weiss (R.), Sedimentierrohr zur schnellen und klaren Trennung von Sedimenten aus Flüssigkeiten 717.
- Müller (A.), Röntgenröhre für Laboratoriumsunterss. 717.
- Bezenberger (F. K.), Schwefelwasserstoffentwickler 717.
- Méguin (F.) & Co. A.-G., Saugtrockner zur Schlamm entwässerung 718.

Anorganische Chemie.

- Ephraim (F.), Über die Natur der Nebenvalenzen. Polyhalogenide 718.

Ephraim (F.) und Wagner (P.), Natur der Nebenvalenzen. Haftintensität des Wassers in Krystallwasserverb. 721.

Jänecke (E.), Über die Lsgg. ozean. Salze. Über Lsgg. reziproker Salzpaare 722. — Lsgg. der doppelt-ternären Salzgemische ($\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg}(\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$) bei Sättigung an NaCl 722.

Sjöström (F. W.), Zinkperhydrat 722.

Organische Chemie.

- Binz (A.), Hueter (R.) u. Goldenzweig (E.), Diformaldehydsulfoxylsäure 722.
- Bülow (C.) u. Huß (R.), Umwandlung des Acetessigesters in Hydrazinderivate 724.
- Hantzsch (A.), Konstitution der Carbonsäuren, sowie über die optischen und chem. Vorgänge bei der Bildg. von Estern, Salzen

- und Ionen 726. — Einfluß von Lösungsmitteln auf die Lichtabsorption gelöster Stoffe 739.
- Artini (E.), Polymorphismus des Dinitrotoluidins 729.
- Brander (M.), Vier primäre Amine mit einer NH_2 -Gruppe am tertiären Kohlenstoffatome und über einige ihrer Derivv. 729. — Einw. von alkoh. NH_3 auf einige Alkylurethane 730.
- Jörlander (H.), Über einige aromat. Keto-oxidoverbb. 731.
- Dieckmann (W.), Über die isomeren Formylphenylessigester 732.
- Sonn (A.) u. Schellenberg (A.), Katalyt. Reduktion von ω -Nitrostyrolen 734.
- Ruzicka (L.), Totalsynthese des Fenchons 735.
- Semmler (F. W.) u. Liao (F.), Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Über Elemol 738.
- Auwers (K. v.) u. Müller (W.), Bldg. und Öffnung des Cumaranonringes 740.
- Auwers (K. v.), Derivv. des Propiophenons 744.
- Pfeiffer (P.) und Negreanu (P. A.), Zur Sulfurierung der Chalkone 744.
- Braun (J. v.), Über das N-Methylconiin 747.
- Bachmann (W.), Dampfspannungsisothermen von Körpern mit Gelstruktur 747. — Zur Kenntnis des Berlinerblauhydrosols 748.
- Jones (W.) und Read (B. E.), Das Adenin-araiddinucleotid und die Struktur der Hefenucleinsäure 748. — Bindungsart der Nucleotide im Molekül der Hefenucleinsäure 750.
- Physiologische Chemie.**
- Herzfeld (E.) u. Klinger (R.), Chem. Studien zur Physiologie und Pathologie. Eiweißchemische Grundlagen der Lebensvorgänge 750.
- Small (J.), Durchdringlichkeit des Protoplasmas 752.
- Hoyer (D. G.), Über Orangenkernöl 752.
- Baumgarten (A.) u. Luger (A.), Wirkung verd. Metallsalzlösung auf Diastase 752.
- Kobert (R.), Über den Adlerfarn, *Pteris aquilina* L. 752.
- Buckner (G. D.) u. Kastle (J. H.), Wachstum von isolierten Pflanzenembryonen 753.
- Kolkwitz (R.), Über die Standorte der Salzpflanzen 753.
- Embrey (G.), Über die Verwendung von Kupfersulfat zur Zerstörung von Algen 753.
- Backman (F. L.), Über die Verstäubungselektrizität der Riechstoffe 753.
- Bloor (W. R.) u. Knudson (A.), Cholesterin und Cholesterinester im menschlichen Blut 754.
- Denis (W.), Cholesterin im menschlichen Blut unter pathologischen Bedingungen 754.
- Myers (V. C.) und Killian (J. A.), Die vermehrte diastatische Fähigkeit des Blutes bei Diabetes und Nephritis 754.
- Bock (J. C.), Gehalt an Aminosäurestickstoff im Blut verschiedener Arten 755.
- Ouweleen (J.), Einfluß von Eiweiß und Lipoiden auf die Phagozytose von Kohle und Amylum 755.
- Asher (L.) und Mauerhofer (F.), Sekretorische Innervation der Niere 756.
- Corner (G. W.), Schwankungen im Phosphatgehalt des Corpus luteum beim Schwein während der Trächtigkeit 756.
- Guggenheim (M.), Zur Kenntnis des wirk-samen Prinzips der Hypophyse 756.
- Galletti (H. R.), Über die elektroton. Erscheinungen der Nerven nach Aufenthalt in verschieden zusammengesetzten Salzlösungen 756.
- Hammett (F. S.), Schwankungen in der Zus. der menschlichen Milch während der ersten elf Tage nach der Geburt 757.
- Euler (H.), Änderungen des Enzymgehaltes in Keimkörnern und in *Bact. lactis acidi* 757.
- Ruttan (R. F.) u. Marshall (M. J.), Zus. der Adipocire 758.
- Bradley (H. C.) u. Taylor (J.), Einfluß der Galle auf die Autolyse 759.
- Edlbacher (S.), Wirkung und Vork. der Arginase 759.
- Smith (G. E.) u. Welch (H.), Fötale Athyrosis. Studie über den Jodbedarf der trächtigen Sau 759.
- Hart (E. B.), Halpin (J. G.) u. McCollum (E. V.), Verhalten junger Hühner bei ausschließlicher Ernährung mit Getreidekörnern 760.
- Osborne (T. B.), Mendel (L. B.), Ferry (E. L.) und Wakeman (A. J.), Relativer Wert gewisser Eiweißarten und Eiweißpräparate als Zolagen zu Korngluten 760.
- McCollum (E. V.), Simmonds (N.) und Pitz (W.), Natur der fehlenden Ernährungsfaktoren beim Haferkorn 761.
- Bokorny (T.), Verh. einiger organ. Stickstoffverbb. in der lebenden Zelle 761.
- Pütter (A.), Sauerstoffverbrauch u. Sauerstoffdruck 761.
- Fenger (F.), Chem. Zus. der Placenta 762.
- Halverson (J. O.) u. Bergeim (O.), Calciumgehalt der Gebrospinalflüssigkeit, besonders bei *Tabes dorsalis* 762.
- Pauletig (M.), Unters. über die Verdaulichkeit der Stärke verschiedener pflanzlicher Futtermittel durch Malz-, Pankreas- und Speicheldiastase 762.
- Kingsbury (F. B.), Wrkg. von Galle und Gallensalzen auf die Rk. zwischen Ölsäure und Natr.umbicarbonat 763.
- McDaniel (L.) u. Underhill (F. P.), Einfluß von Alkalizufuhr auf den Blutzuckergehalt in Beziehung zu den Säure oder Base produzierenden Eigenschaften der Nahrung 763. — Kohlenhydratstoffwechsel. Einfluß Säure bildender und Basen bildender Nahrung auf den Blutzuckergehalt 764. — Beziehungen der Adrenalinglykosurie zur Dosierung und zum Charakter der Nahrung 764. — Einfluß intravenöser Injektion von Natriumcarbonat auf die Adrenalinhyperglykämie u. Glyko-

surie 764. — Beziehung der Nahrungsart zum Glykogengehalt der Leber 764. — Einfluß intravenöser Injektion von Natriumcarbonat auf die Hyperglykämie u. Glykosurie nach subcutaner Zufuhr von Glucose 765. Über den Mechanismus der Salzglykosurie 765.

Addis (T.) u. Watanabe (C. K.), Wrkg. der Änderungen der Harnstoffkonzentration im Blut auf den Verlauf der Harnstoffausscheidung 765. — Wrkg. von Änderungen im Harnvolumen auf den Verlauf der Harnstoffausscheidung 765.

Asher (L.) u. Müller (H.), Neue Funktion des inneren Sekretes der Thymusdrüse 766.

Rohde (K.), Einfluß der freien H-Ionen im Innern lebender Zellen auf den Vorgang der vitalen Färbung 766.

Baumgarten (A.) u. Luger (A.), Olygodynam. Wrkg. von Metallen auf Fermente 766.

Pfeiffer (H.) u. Kadletz (H.), Olygodynam. Wrkg. verd. Kupfersalzlösungen 767.

Schulz (H.), Vermag ein geringes Quantum Alkohol, in Gestalt von Bier aufgenommen, die Wahrnehmung eines kurzfristigen Signals zu beeinflussen? 767.

Lyman (J. F.) und Trimby (J. C.), Ausscheidung v. parenteral zugeführtem Kreatin und Kreatinin 767.

Medizinische Chemie.

Chiaria (P.), Über den Gehalt physiolog. Kochsalzlösung 767.

Kuriyama (S.), Einfluß intravenöser Peptoninjektionen auf den Blutzuckergehalt. Adrenalinhyperglykämie und -glykosurie 767.

Woodyatt (R. T.), Methode der zeitlich regulierten intravenösen Injektionen 768.

Hollande (A.-C.) u. Levart (H.), Albuminurie, hervorgerufen durch einen Probeinlauf von Hühnerweiß und Rk. der spezifischen Präcipitate auf den Harn 768.

Falta (W.) und Quittner (M.), Chemismus verschiedener Ödemformen 768.

Franz (T.), *Erodium cicutarium* als Stypticum 769.

Hatlegan (J.) u. Döri (B.), Behandlung der Malaria mit Optochin 769.

Pharmazeutische Chemie.

Wiebelitz, Drogenunterss. 769.

Eukodal 769.

Stich, Injektionsgelatine und ihre Viscosität 769.

Kühl (H.), Gelatineleimpulver 769.

Kosian (W.), Serumpräparate und Impfstoffe 770.

Agrikulturchemie.

Krause (Fritz), Saatweizen 770.

Lucks (R.), *Butyrospermum Parkii*, *Illipe latifolia* und *Illipe melabrorum* 770.

Osborne (T. B.), Mendel (L. B.), Ferry

(E. L.) und Wakeman (A. J.), Gebrauch von Baumwollsamens als Futtermittel 770.

Analytische Chemie.

Hutin (G.), Best. der CO₂ in Ackererden. Registrierung des Ergebnisses und Klassifizierung der Erden 771.

David, Best. des Ozons 771.

Givens (M. H.), Benedictsche Best. des Gesamtschwefels im Harn 771.

Richmond (H. D.) u. Merreywether (J. E.), Best. der Stärke der Schwefelsäure 771.

Folin (O.) u. Bell (R. D.), Colorimetr. Best. von Ammoniak im Urin 771.

Jeffries (Z.), Messungen der Korngröße in Metallen und die Wichtigkeit dieser Best. 772.

Lyman (H.), Best. von Ca in Blut u. Milch 772.

Mach (F.) u. Lederle (P.), Verwendung von Titantrichlorid in der analyt. Praxis 773. — Unterscheidung von aufgeschlossenem Stroh und Rohstroh nebst Verss. zur Best. der verdaulichen Rohfaser 773.

Schoeller (W. R.) u. Powell (A. R.), Best. von Nickel und Kobalt in Erzen u. Legierungen 775.

Ley (H.), Jodometr. Best. des Kupfers und Eisens 775.

Prescher (J.), Säuregrad u. Ranzigkeit 775.

Phelps (I. K.) und Palmer (H. E.), Trennung und Best. der Buttersäure in biolog. Prodd. 776.

Grey (E. C.), Best. der Bernsteinsäure 776.

Plaisance (G. P.), Thiobarbitursäure als qualitative Reagens auf Ketoexosen 776.

Willaman (J. J.), Best. der Blausäure und die wahrscheinliche Form, in der sie in Sorghum vulgare vorkommt 777. — Wirkung einiger Narkotica, sowie des Erfrierens auf die blausäurehaltigen Substanzen von Sorghum vulgare 777.

Radford (N.) und Brewer (G.), Best. des Theobromins 777.

Knecht (E.), Best. der Nitrotoluole 778.

Lajoux (H.) und Ronnet (L.), Analysetabelle für zuckerhaltige Nahrungsmittel: Sirupe, Konditorwaren, Honig etc. 778.

Ackermann (E.), Milchuntersuchung 780.

Gettler (A. O.) und Oppenheimer (R.), Faktoren, die für die Genauigkeit der Kreatininbest. im menschlichen Blut maßgebend sind 780.

Butter 780.

Wilkie (J. M.), Best. des Unverseifbaren in Ölen, Fetten und Wachsen 780.

Engfeldt (N. O.), Best. der Acetonkörper im Harn u. a. 781.

Nowicki (W.), Unters. der Typhus-, Paratyphus- und Ruhrstühle 782.

François (M.), Nachw. von Alkaloiden, besonders des Emetins, im Harn 782.

Raadt (O. L. E. de), Diagnostischer Wert des Serumpeptonverf. bei der bakteriolog. Diagnose der Cholera 782.

Burkhardt (J. L.) und Enriquez (M. L.),
Diphtheriediagnose 783.

Labache, Prüfung von Baumwolle und an-
deren Verbandmaterialien 783.

Technische Chemie

Freund (H.), Behebung des Korkmangels
783.

Fairlie (A. M.), Kontrolle des Bleikammer-
vorganges in der Schwefelsäureherstellung
784.

Browne (F.), Quarzwaren 784.

Stadeler (A.), Über Flußeisenblöcke 784

Chevenard (P.), Mechanismus der Härtung
kohlenstoffhaltiger Stähle 784.

Portevin (A.), Über die Manganstähle 785.

Ridge (H. M.), Nutzbarmachung des Schwefel-
gehaltes der Zinkerze 785.

Windisch (W.), Zur Dünnbierfrage 786.

Mumme (P.), Dünnbier gegen „Bierersatz“
786.

Zänker (W.), Abrechnen bei Wiederbenutzung
alter Farbflotten 786.

Jakabfalvy (A.), Heimischer Kautschuk 786.

Vakil (K. H.), Baumwollsaaterzeugnisse 786.

Maclaurin (R.), Vergasen von Kohle bei
niedriger Temp. und einige Erzeugnisse 786.

Weitlaner (R. J.), Kohlenstaubfeuerung in
den Vereinigten Staaten 786.

Pictet (A.), Kaiser (O.) u. Labouchère
(A.), Alkohole und Basen des Vakuumteers
787.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik,
Kondensationsprodd. aus aromat. Oxysulfö-
säuren 787*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer
& Co., Lichtechte Farbblacke 788*.

Abderhalden (E.), Hochwirksame, Abwehr-
fermente enthaltende Heilseren 788*.

Rothenburg (R. v.), Veredelung und Ent-
nicotinisierung von Tabak 788*.

Stock (O.), Zers. von in Faulbecken ge-
sammeltem wasserarmen Abwasserschlamm
788*.

Namenregister.

- | | | | |
|--|---|---------------------------------|-------------------------------|
| Anderhalden, E. 788. | Embrey, G. 753. | Kadletz, H. 767. | Müller, H. 766. |
| Ackermann, E. 780. | Engfeldt, N. O. 781. | Kaiser, O. 787. | Müller, W. 740. |
| Addis, T. 765. | Enriquez, M. L. 783. | Kastle, J. H. 753. | Muller, A. 717. |
| Artini, A. 729. | Ephraim, F. 718. 721. | Killian, J. A. 754. | Mumme, P. 786. |
| Asher, L. 756. 766. | Euler, H. 757. | Kingsbury, F. B. 763. | Myers, V. C. 754. |
| Auwers, K. v. 740.
744. | Fairlie, A. M. 784. | Klinger, R. 750. | Negreanu, P. A. 744. |
| Bachmann, W. 747.
748. | Falta, W. 768. | Knecht, E. 778. | Nowicki, W. 782. |
| Backman, E. L. 753. | Farbenfabriken vorm.
Friedr. Bayer & Co.
788. | Knudson, A. 754. | Oppenheimer, R. 780. |
| Badische Anilin- und
Soda-Fabrik 787. | Fenger, F. 762. | Kober, P. A. 717. | Osborne, T. B. 760.
770. |
| Baumgarten, A. 752.
766. | Ferry, E. L. 760. 770. | Kobert, R. 752. | Ouwelen, J. 755. |
| Bell, R. D. 771. | Folin, O. 771. | Kolkwitz, R. 753. | Palmer, H. E. 776. |
| Bergeim, O. 762. | François, M. 782. | Kosian, W. 770. | Pauletig, M. 762. |
| Bezenberger, F. K.
717. | Franz, T. 769. | Krause, F. 770. | Pervier, N. C. 717. |
| Binz, A. 722. | Freund, H. 783. | Kühl, H. 769. | Pfeiffer, H. 767. |
| Bloor, W. R. 754. | Galletti, H. R. 756. | Kuriyama, S. 767. | Pfeiffer, P. 744. |
| Bock, J. C. 755. | Gettler, A. O. 780. | Labouchère, A. 787. | Phelps, I. K. 776. |
| Bokorny, T. 761. | Givens, M. H. 771. | Lahache 783. | Pictet, A. 787. |
| Bradley, H. C. 759. | Goldenzweig, E. 723. | Lajoux, H. 778. | Pitz, W. 761. |
| Brander, M. 729.
730. | Grey, E. C. 776. | Lederle, P. 773. | Plaisance, G. P. 717.
776. |
| Braun, J. v. 747. | Guggenheim, M. 756. | Leyart, H. 768. | Portevin, A. 785. |
| Brewer, G. 777. | Halpin, J. G. 760. | Ley, H. 775. | Powell, A. R. 775. |
| Browne, F. 784. | Halverson, J. O. 762. | Liao, F. 738. | Prescher, J. 775. |
| Buckner, G. D. 753. | Hammitt, F. S. 757. | Lucks, R. 770. | Pütter, A. 761. |
| Bülk, C. 724. | Hantsch, A. 726. 739. | Luger, A. 752. 766. | Quittner, M. 768. |
| Burkhardt, J. L. 783. | Hart, E. B. 760. | Lyman, J. F. 767. | Raadt, O. L. E. de
782. |
| Chevenard, P. 784. | Hatiegan, J. 769. | Lyman, H. 772. | Radford, N. 777. |
| Chiaria, P. 767. | Herzfeld, E. 750. | Mach, E. 773. | Read, B. E. 748. 750. |
| Corner, G. W. 756. | Hewer, D. G. 752. | Mc Collum, E. V. 760.
761. | Richmond, H. D. 771. |
| David 771. | Holler, A. G. 768. | Mc Danell, L. 763.
764. 765. | Ridge, H. M. 785. |
| Denis, W. 754. | Hueter, R. 723. | Maclaurin, R. 786. | Rohde, K. 766. |
| Dieckmann, W. 732. | Huß, A. 724. | Marshall, M. J. 758. | Ronnet, L. 778. |
| Döri, B. 769. | Hutin, G. 771. | Mauerhofer, F. 756. | Rothenburg, R. v. 788. |
| Edlbacher, S. 759. | Jänecke, E. 722. | Méguin, F. & Co. A. G.
718. | Rut'au, R. F. 738. |
| | Jakabfalvy, A. 786. | Mendel, L. B. 760. 770. | Ruzicka, L. 735. |
| | Jeffries, Z. 772. | Merreywether, J. E.
771. | Schellenberg, A. 734. |
| | Jörlander, H. 731. | | Schoeller, W. R. 775. |
| | Jones, W. 748. 750. | | |

Chemisches Zentralblatt.

1917 Band II.

Nr. 23/24.

12. Dezember.

Apparate.

G. P. Plaisance und N. C. Pervier, *Ein einfaches Hilfsmittel, um Lösungen auf ein bestimmtes Volumen einzudampfen*. Mit 3 Abbildungen. Die Bechergläser oder Schalen, die sämtlich gleiche Größe haben und mit der gleichen Menge Fl. beschickt sein müssen, ruhen in Löchern einer Platte, deren Rahmen das eine Ende eines an einem Teleskoprohr aufgehängten und daher bzgl. der Höhe der Drehpunkte veränderlichen Wagebalkens bildet. Am anderen Arm befindet sich ein Gewicht, das den ersten in die Höhe zieht und daher die Gefäße von der Heizfläche abhebt, sobald die gewünschte Menge Fl. verdampft ist. Dabei kommen die oberen Ränder der Gefäße gegen eine Glasplatte, die in einem darüber befestigten Rahmen liegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1238—40. Ames, Iowa.)

SPIEGEL.

Philip Adolph Kober, *Ein verbessertes Nephelometercolorimeter*. Beschreibung und Abbildung eines neuen App. mit einer Reihe praktischer Vorteile, sowie einer zugehörigen einfachen Beleuchtungsvorrichtung, die eine gleichmäßige Belichtung beider colorimetrisch zu vergleichenden Felder gestattet. Die Anwendung des App. ist ebenfalls vereinfacht worden. (Journ. of Biol. Chem. 29. 155—68. März. [4/1.] Albany. Div. of Lab. and Res. New York. State Dep. of Health.)

RIESSER.

Rich. Weiss, *Sedimentierrohr zur schnellen und klaren Trennung von Sedimenten aus Flüssigkeiten*. Der Apparat besteht aus zwei auseinandernehmbaren Teilen. Der untere verjüngte Teil, der das Sediment aufnimmt, ist mittels Glasschliff auf den oberen Teil aufgesetzt. (Münch. med. Wehschr. 64. 1268. 25/10.)

BORINSKI.

Alex Muller, *Röntgenröhre für Laboratoriumsuntersuchungen*. Vf. beschreibt eine einfache und mit geringen Mitteln konstruierbare Röntgenröhre für Laboratoriumszwecke. Die Kathode besteht ebenso wie die kühlbare Antikathode aus Aluminium. Um die charakteristische Strahlung eines Metalles zu erhalten, bringt man einen Tropfen einer Lsg. eines Salzes des betreffenden Metalles auf die Antikathode u. verdampft sie mittels Bunsenbrenner, oder man schlägt das Metall mit Hilfe von Kathodenstrahlen auf der Antikathode nieder, indem man die Kathode aus Aluminium durch eine mit dem betreffenden Metall überzogene Kathode ersetzt. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 44. 89—92. 15/8. [20/7.] Genf. Univ.-Lab. f. Phys.)

BUGGE.

F. K. Bezenberger, *Ein Schwefelwasserstoffentwickler*. Die angegebene Abänderung des OSTWALDschen App. (Fig. 3) soll dazu dienen, den in verhältnismäßig großen Mengen entstehenden freien S automatisch zu entfernen. A ist ein tubulierter Säurebehälter von wenigstens $1\frac{1}{2}$ mal so großem Inhalt wie die Gaskammer B. Ungefähr den gleichen Inhalt wie B hat der Generator C, der bis zu der angezeichneten Höhe mit Stücken oder Stangen von FeS gefüllt wird; dessen

Tubus ist mit weitem Glasrohr, Gummiverbindung und Quetschhahn zum Ablassen der verbrauchten Fl. versehen. *D* und *D'* sind Ventile, die sich nur beim Abwärtsfließen öffnen. Ihre Konstruktion geht aus der in größerem Maßstabe gehaltenen Sonderzeichnung hervor: *A'* ist das runde, zugeschmolzene Ende eines schmalen Reagensglases, von solchem Umfange, daß es frei innerhalb des Glasrohres *T'* gleitet. Das Ventillager *B'* ist ein kurzer Abschnitt eines Gummischlauches, dicht an *T'* anschließend und durch den Stopfen *C'* festgehalten. Die genaue Krümmung von *B'* wird dadurch erhalten, daß man *A'* heiß dagegen drückt, wonach man

den adhärenenden Charakter durch Einreiben mit Bimssteinpulver oder Töpfererde beseitigt. *E'* hat die aus der Zeichnung ersichtliche Gestalt, um bei Senkung von *A'* den Abfluß zu gestalten.

Läßt man Gas bei *F* ausströmen, so fließt *S.* von *A* nach *B* unter Ausreibung des vorhandenen Gases nach *C*, worauf die *S.* durch Rohr *G* folgt u. auf das Sulfid in *C* einwirkt. Wird hierbei zuviel Gas entwickelt, so hält der Druck den Nachfluß von *S.* durch *G* auf und drückt die Fl. in *B* durch die Röhren *H* und *I* zurück. Das Ventil in *I* schließt sich, und die Fl. wird zum Wege durch *H* gezwungen, um auf einen Trichter mit Glaswolle gefüllt ist. Die mittlere

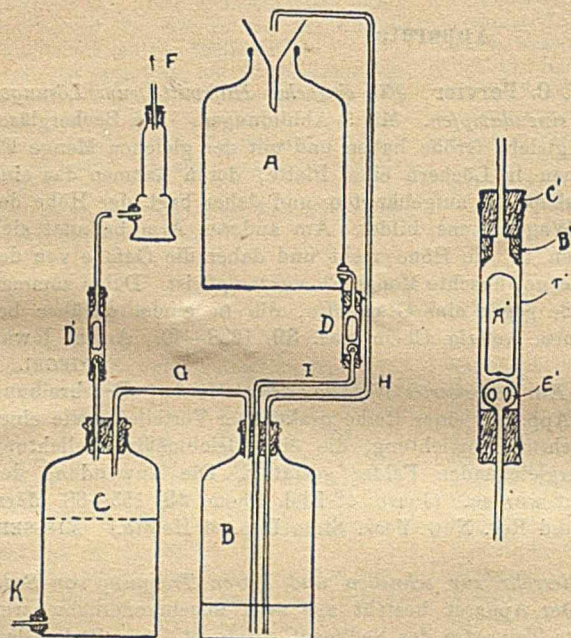


Fig. 3.

durchschnittliche Höhe der Fl. in *B* ist direkt proportional dem Auslaß von *G*, dessen Weite so gewählt sein soll, daß jene so niedrig, wie in der Zeichnung angegeben, bleibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1240—41. Juni.) SPIEGEL.

Franz Méguin & Co. A.-G., Saugtrockner zur Schlammwässerung. An Hand einer Abbildung wird ein App. für ununterbrochenen Betrieb nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 240. 2/10. Dillingen a. Saar.) RÜHLE.

Anorganische Chemie.

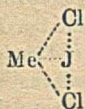
Fritz Ephraim, Über die Natur der Nebervalenzen. XV. Polyhalogenide. (Forts. EPHRAIM u. MILLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 529; C. 1917. I. 986.) Die früheren Mitteilungen haben eine Reihe von Resultaten ergeben, die die theoretische Vorausbestimmung der Existenzmöglichkeit chemischer Verbindungen in gewissem Umfange gestatten: Die Abhängigkeit der Beständigkeit vom chemischen

Bau wurde für gewisse Körperklassen erfaßt, u. umgekehrt schien die Möglichkeit gegeben, durch Prüfung der Stabilität die Konstitution zu ermitteln.

Die Stabilität der Rubidium- und Caesiumpolyhalogenide und ihre Vorausberechnung. Die Stabilität der Polyhalogenverb., bestimmt aus der Dissoziationskurve durch einen besonderen Tensionsmeßapparat, bei welchem zwischen Hg-Manometer und Substanz ein U-Rohr mit konz. H_2SO_4 und ein zweites U-Rohr mit rotem Phosphor (zum Fernhalten etwa durch die H_2SO_4 übergetretener Halogendämpfe vom Hg) eingeschaltet wurde. Die Tensionsgleichgewichte stellten sich verhältnismäßig leicht ein. Die folgende Tabelle enthält für eine Reihe von Cs- und Rb-Verbb. unter p_{760} die experimentell ermittelten Dissoziationstemp. bei 760 mm Druck; unter $T:\sqrt{v}$ den Quotienten aus dieser Dissoziationstemp. (absol.) und der Wurzel aus dem Atomvolumen des Alkalimetalls; unter $T_{Cs}:T_{Rb}$ den Quotienten aus den Dissoziationstemp. (absol.) der Cs- u. der analogen Rb-Verbb.:

Verb.	p_{760}	$T:\sqrt{v}$	$T_{Cs}:T_{Rb}$	Verb.	p_{760}	$T:\sqrt{v}$	$T_{Cs}:T_{Rb}$
CsJ_3	250°	62,5	} 1,126	$CsJCl_2$	209°	57,6	} 1,137
RbJ_3	192°	62,2		$RbJCl_2$	151°	56,8	
$CsBr_3$	147,5°	50,2	} 1,111	CsJ_2Cl	—	—	}
$RbBr_3$	105,5°	50,6		RbJ_2Cl	—	—	
CsJ_2Br	201,5°	56,7	}	$CsClBr_2$	124°	47,4	} 1,121
RbJ_2Br	—	—		$RbClBr_2$	81°	47,7	
$CsJBr_2$	242,5°	61,8	} 1,122	$CsCl_2Br$	133°	49,1	} 1,123
$RbJBr_2$	186,5°	61,5		$RbCl_2Br$	93°	49,0	

Bei analogen Verb. des Cs u. Rb ist der Quotient $T:\sqrt{v}$ innerhalb der Grenzen der Messungsfehler gleich. Man kann deshalb den Zerfallspunkt der Rb-Verb. rechnerisch aus dem der Cs-Verb. vorher bestimmen u. umgekehrt. Für alle Paare ergibt ferner der Quotient $T_{Cs}:T_{Rb}$ annähernd den Wert 1,12 (ausgenommen bei den Jodidchloriden, bei welchen nicht vergleichbare Modifikationen vorlagen). Will man die relativen Beständigkeiten der Verb. zahlenmäßig ausdrücken, so vergleicht man am besten ihre absol. Dissoziationstemp. mit der Dissoziationstemp. des beständigsten Gliedes der Verbindungsklasse (Trijodide). Solange überhaupt noch ein Jodatome in der Verb. bleibt, sinkt die Beständigkeit nicht allzu stark unter die des Trijodids. Ebenso ist auch die Beständigkeit der Verb., die Br, aber kein Jod enthalten, einander fast gleich. Daß mit dem Austritt des letzten Br wieder ein bedeutender Sprung in der Stabilität eintritt, folgt aus dem Fehlen der Trichloride. Die jodhaltigen u. die bromhaltigen, aber jodfreien Verb. bilden also je eine Klasse für sich. Das Halogen mit dem höchsten At.-Gew. hat den maßgebenden Einfluß auf die Stabilität in Übereinstimmung mit WERNER, der das positivste Halogen stets als Zentralatom annimmt. Dieser Anschauung widersprechen die Reaktionsprodd. der thermischen Zers. ($CsCl$ u. ClJ statt CsJ u. Cl_3).



Vf. nimmt deshalb statt der Formel $Cs[J(Cl_3)]$ die nebenstehende Formulierung an, ohne daß die punktierten Linien etwas über die Intensität der Bindung sagen sollen. Die direkte Bindung aller drei Halogenatome mit dem Metall erschwert auch das Auftreten von Isomerie, welche aber nicht ganz fehlt; so kommen die Verb. $Cs(JBr_2)$ und $Cs(JCl_2)$ in je zwei (krystallographisch und der Farbe nach) verschiedenen Formen vor. Mit der leichten Abspaltung von JBr und $BrCl$ hängt vielleicht auch zusammen, daß die Verb. $Me[J(JBr)]$ und $Me[Br(BrCl)]$ die unbeständigsten der Jod-, bezw. der Bromreihe sind. Im Gegensatz zu ABEGG und BODLÄNDER kommt der Elektroaffinität der Bestandteile keine maßgebende Bedeutung für die Beständigkeit zu, dagegen der

räumlichen Größe des Kations. Die Stabilität der Polyhalogenide steigt mit zunehmendem Atomvolumen des Kations.

Nutzanwendung auf andere Polyhalogenide. Vom Kalium kennt man nur die Verbb. KJCl_2 , KJBr_2 und vielleicht KJ_3 . Da aber nur diejenigen Polyhalogenide in stabiler Form vorliegen können, deren Halogendruck geringer ist als der des freien Halogens, ist, wie Vf. durch theoretische Berechnung der Dissoziationsstemp. nach der Formel $T: \sqrt{v} = k$ zeigt (als k werden die Mittelwerte bei den analogen Rb- und Cs-Verbb. benutzt), wenig Aussicht vorhanden, die noch fehlenden *Polyhalogenide des Kaliums* zu isolieren. Das gleiche ergibt sich auch für die Verb. RbJ_2Br . Günstigere Beständigkeitsverhältnisse lassen sich dagegen beim Ammonium voraussetzen; die vom Vf. geprüften *Ammoniumpolyhalogenide* NH_4JBr_2 , NH_4Br_3 und NH_4BrCl_2 deuten auf völlige Analogie mit den Verbb. des Rb u. Cs hin.

Vergleich der Polyhalogenide mit anderen Nebervalenzverbindungen. Die Regel von RAMSAY-YOUNG ist nicht nur bei den Ammoniakaten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1327; C. 1912. II. 1832), sondern auch bei den Polyhalogeniden anwendbar. Man kann den Dissoziationsverlauf sogar durch Vergleich solcher Nebervalenzverbb. sehr annähernd nach RAMSAY-YOUNG berechnen, die ihrer chemischen Natur nach sehr wesentlich verschieden sind, wie Vf. durch Vergleich von $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ mit CsBr_3 , $\text{CsJ} \cdot 4\text{SO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{NiJ}_2 \cdot 6(\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, BaO_2 zeigt. Hiermit ist, wie Vf. bereits früher zeigte, die Möglichkeit gegeben, die Tensionskurven bei Kenntnis eines einzigen Tensionspunktes vorauszuberechnen.

Einzelmaterial. Daraus ist noch folgendes nachzutragen: Die Polyhalogenide wurden in der Regel nach WELLS und WHEELER dargestellt. Die Tensionskurve für CsJ_3 setzt sich aus zwei Ästen zusammen, die sich bei etwa $207,5^\circ$, dem F. der Verb., schneiden. Die Dissoziationsstemp. 250° bei 760 mm ergibt sich durch Extrapolation des unteren Teils der Kurve. Ebenso zeigt die Kurve für CsJ_2Br einen Knick bei $195,5^\circ$ (F.). — Während WELLS u. WHEELER die Verb. CsJBr_2 als dunkelkirschrot (ähnlich wie bei RbJBr_2 und NH_4JBr_2) beschreiben, erhielt Vf. bichromatfarbene Krystalle (F. $246-248^\circ$). Es liegt vielleicht Isomerie (wie bei $\text{Cs}[\text{J}(\text{Cl}_2)]$ u. $\text{Cs}[\text{Cl}(\text{JCl})]$) oder Polymerisation (wie bei den Additionsprodd. von SO_2 , Alkalijodid) vor. — CsBr_2Cl wurde durch Eintröpfeln von Br_2 bei 50° in eine wss. Lsg. von CsCl (1:3), CsBrCl_2 (schwefelgelb) durch langsames Einleiten von Cl_2 unter Schütteln in eine wss. Lsg. von CsBr (1:2 $\frac{1}{2}$) bis zur Sättigung dargestellt. Trockenes CsBrCl_2 nimmt bei Zimmertemp. kein Cl_2 mehr auf. Verbb. der Klasse M^+BrCl_4 sind also im Gegensatz zu M^+JCl_4 auf diesem Wege nicht darstellbar. — Die Kurve für RbJ_3 zeigt zwischen 182 u. 196° einen Knick, der auf Umwandlung (Zerfall) in Monojodid und eine Teilschmelze gedeutet wird. — RbBr_3 stellte Vf. durch Zusatz von Br_2 zur h. wss. Lsg. von RbBr (5:2) dar. — Bei RbBrCl_2 wurde bei einer Wiederholung der Tensionsverss. eine andere Tensionskurve erhalten, was Vf. auf Isomerie deutet. — Während Vf. bei CsJCl_2 hellorange Krystalle erhalten hatte, war RbJCl_2 tieforange; WELLS u. WHEELER beschrieben bei RbJCl_2 zwei Formen. — Infolge des niedrigen F. von KJ_3 wurde nur die Tension der Schmelze bestimmt; die Drucke sind höher als bei freiem Jod, woraus Vf. auf Existenz der Verb. in der Schmelze schließt. — KJCl_2 (hellorange) wandelt sich bei etwa 60° in KCl und Teilschmelze um. — NH_4Br_3 stellt Vf. durch Schütteln einer wss. Lsg. von NH_4Br (5:2) mit Br_2 in mäßiger Wärme dar. — NH_4BrCl_2 (hellgelbe Säulen, die an der Luft unter Abgabe von Cl und Br verwittern, beim Lösen in W . sich unter N_2 -Entw. zersetzen) wurde durch Einleiten von Cl_2 bei mäßiger Wärme in ein Gemisch von feinpulverigem NH_4Cl , W . u. Br_2 (10,7:20:16) erhalten.

Anhang: Vf. teilt Tensionsverss. mit *Cuprichlorid* u. *Chromichlorid* mit. Die

Angabe der Literatur, daß CuCl_2 bei 498° schmilzt, ist wohl nur für den Fall richtig, daß beim Erhitzen Cl_2 entweichen kann. Chromchlorid sublimiert bei Temp., bei denen es Cl_2 abspaltet, schon stark; es wird beim Erhitzen schwarz und nimmt die frühere hellviolette Farbe beim Abkühlen wieder an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1069—88. 14/7. [11/5.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Fritz Ephraim und Paul Wagner, *Über die Natur der Nebenvalenzen. XVI. Haftintensität des Wassers in Krystallwasserverbindungen.* (Vgl. EPHRAIM, vorst. Ref.) Für die Unters. der Beziehungen zwischen Dampfdruck und Konstitution sind die Hydrate im allgemeinen wenig geeignet (wegen der Unsicherheit des Bindungsortes des Krystallwassers und der Umwandlungspunkte in niedrigere Hydrate). Ein gut vergleichbares Material bieten die Doppelsalze vom Alaun- und vom Schönittypus. Die Unters. der Tension (Beschreibung s. im Original) geschah teils mittels Hygrometer, teils (praktischer u. besser) mittels Hg-Manometer). Bei den Alaunen erfolgte die Druckeinstellung schnell und glatt. Bei den Schöniten gingen der Druckeinstellung Verzögerungserscheinungen voraus. Vff. glauben, daß bei der langsamen Druckeinstellung sich „sterische“ Einflüsse im Mol. geltend machen, und erläutert dies am Verhalten der Ammoniakate. Andererseits können bei der plötzlichen Aufhebung der Verzögerung der Druckeinstellung auch die Nebenvalenzkräfte zwischen den Moll. des ganzen Krystalls sich hindernd geltend machen. Bei den Doppelsulfaten ist die Temp., bei der die Verzögerung plötzlich aufgehoben wird, von der Natur des Schwermetalls wesentlich mehr abhängig als von der des Alkalimetalls (für Cu etwa zwischen 50 u. 60° , Mg 90 u. 95° , Mn 45 und 55° , Ni 95 u. 115°).

Bei den Alaunen scheint die Vergrößerung des Atomvolumens des anionischen Metalls die Stabilität des anionischen Komplexes zu begünstigen. Die Stabilität ist aber auch von der relativen Kontraktion der Atome bei der B. der Verbb. abhängig. Mit dem Anwachsen des Volumens des kationischen Metalls steigt die Stabilität des anionischen Komplexes im allgemeinen ebenfalls. Beim Thallium macht sich anscheinend eine anomale Kontraktion geltend. Das Ammonium verhält sich dem Rb sehr ähnlich. Die absoluten Differenzen zwischen den Dissoziationstemp. bei Variation des kationischen Metalls sind sehr gering. Ein Austausch des Sulfatrestes gegen den Selenatrest bringt gleichfalls nur eine sehr geringe Veränderung des Druckes hervor. Die Molekularvolumina der Schönite und Alaune laufen nicht mit den Atomvolumina der Schwermetalle parallel. Bei einem Vergleich der Kontraktion der Volumina bei B. der Verbb. muß man nicht die absoluten, sondern die relativen Kontraktionen vergleichen. Die prozentuale Kontraktion (Angabe, wieviel % des „additiven Volumens“ das „effektive Volumen“ ausmacht) ist bei der B. analoger Verbb. stets außerordentlich ähnlich; die Kontraktion nimmt vom Kalium zum Caesium um ein geringes zu.

Untersucht wurden folgende Alaune: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (F. zwischen 86 und 98°); $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sinterung bei 105°); $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{TlAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sinterung bei 89°); $\text{AgAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (konnte nicht dargestellt werden). — Chromalaune: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sinterung bei 77 — 78°); $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sinterung bei 88°); $\text{RbCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Schmelzung zwischen 88 u. 90°); $\text{CsCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (F. 97°); $\text{NaCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (F. 80°); $\text{TlCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (F. zwischen $87,5$ u. 94°). — Vanadinalaune: $(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (F. bei 90°); $\text{RbV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (F. bei 81°); $\text{CsV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sinterung bei 86°). — Eisenalaune: $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (F. 41°); $\text{RbFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (F. $51,5^\circ$); $\text{CsFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sinterung bei 66°). — Titanalaune: $\text{RbTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sinterung bei 105°); $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (oxydiert sich leicht). — Manganalaune: $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (zers. sich bei 33°); $\text{KMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

(zers. sich bei Zimmertemp.). — *Kobaltalaune*: $CsCo(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ (entwickelt bei 40° Sauerstoff). — *Selenatlaune*: $KAl(SeO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ (schmilzt teilweise oberhalb 80°); $CsAl(SeO_4)_2 \cdot 12 H_2O$; $CsCr(SeO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. — *Schönite*: $K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6 H_2O$ (Beginn der Schmelzung bei 75°); $(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6 H_2O$; $Rb_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6 H_2O$ (Sinterung bei 96°); $Cs_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6 H_2O$ (F. 103°); $K_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6 H_2O$; $(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6 H_2O$; $Rb_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6 H_2O$; $Cs_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6 H_2O$; $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$; $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$; $Rb_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$; $Cs_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$; $K_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6 H_2O$ (Sinterung bei 99°); $(NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6 H_2O$ (Sinterung bei 68°); $Rb_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6 H_2O$ (F. 85°); $Cs_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6 H_2O$ (Sinterung bei 60°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1088—1110. 14/7. [11/5.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze*. I.: A. *Über Lösungen reziproker Salzpaare*. Vf. vergleicht ausführlich die graphischen Darstellungsarten gesättigter Lsgg. reziproker Salzpaare nach der älteren und der vom Vf. (Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 132; C. 1917. I. 82) vorgeschlagenen Methode unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung auf das *reziproke Salzpaar* ($K_2 \cdot Mg$) ($Cl_2 \cdot SO_4$). (Ztschr. f. anorg. Ch. 100. 161—75. 11/9. [10/2.] Hannover. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze* II.: B. *Über die Lösungen der doppelt-ternären Salzgemische* ($Na_2 \cdot K_2 \cdot Mg$) ($Cl_2 \cdot SO_4$) *bei Sättigung an Chlornatrium*. (Vgl. vorsteh. Ref.; ferner Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 132; 52. 358; 53. 319; 54. 319; C. 1907. I. 82. 1087; II. 119. 770; „Gesättigte Salzlösungen“ 1908, S. 174; Entst. der Kalisalzlager 1915, S. 2.) Vf. vergleicht eingehend die graphischen Darstellungsarten der gesättigten Salzlsgg. doppelt-ternärer Salzgemische und stellt die zwischen 0 und 120° gesättigten Lsgg. von ($Na_2 \cdot K_2 \cdot Mg$) ($Cl_2 \cdot SO_4$) graphisch in einem dreiseitigen Prisma bei Sättigung an NaCl dar, indem bei der Darst. der NaCl-, sowie der Wassergehalt nicht berücksichtigt wird. Dabei werden auch Projektionen des Prismas auf die Seitenflächen und auf die Grundflächen, sowie eine Zerlegung des räumlichen Modells zwecks Darlegung des Verhaltens der verschiedenen im System auftretenden Salze gegeben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 100. 176—236. 11/9. [10/2.] Hannover. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

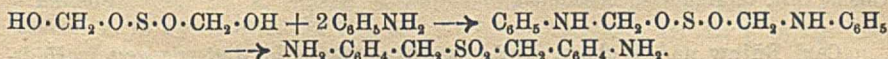
F. W. Sjöström, *Über Zinkperhydrat*. Wirkt *Wasserstoffsperoxyd* in wss. Lsg. auf *Zinkoxyd* ein, so entstehen in W. unl. Prodd., die Gemische von Zinksalzen des H_2O_2 darstellen, wobei das H_2O_2 als einbasische S. wirkt. Gleichartige Prodd. entstehen bei Einw. überschüssiger konz. H_2O_2 -Lsgg. (30%) auf *Zinkcarbonat* in der Siedehitze. Es scheint eine ziemlich große Anzahl von Verbb., die als Umsetzungsprod. zwischen verschiedenen Zinkhydroxyden und H_2O_2 aufzufassen sind, zu geben. Wahrscheinlich repräsentieren sie zwei Reihen von Salzen, einerseits $Zn(OH) \cdot OOH$ oder $Zn_2O(OH) \cdot OOH$, andererseits $Zn_2O \cdot (OOH)_2$. Obwohl es wahrscheinlich ganz ausgeschlossen ist, daß man chemische Individuen, welche diesen Formeln entsprechen, in reinem Zustande darstellen kann, darf man aus der Zus. der beim Schlämmen und beim Trocknen erhaltenen Prodd. den Schluß ziehen, daß es sich nicht um bloße Gemische von ZnO_2 und $Zn(OH)_2$ handelt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 100. 237—48. 11/9. [3/5.] Stockholm. Lab. des Nobelinst. für physik. Chemie.)

GROSCHUFF.

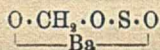
Organische Chemie.

A. Binz, *Über Diformaldehydsulfoxylsäure*. (10. Mitteilung: *Zur Kenntnis der Sulfoxyverbindungen*.) (9. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1069; C.

1915. II. 534.) Die sogen. *Diformaldehydsulfoxylsäure*, $\text{SO}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{O}$, die aus formaldehydsulfoxylsaurem Natrium, Formaldehyd und Salzsäure entsteht, ist in Wirklichkeit ein Oxyester der Sulfoxylsäure, nämlich *Dioxydimethylensulfoxylyl*, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Homologe entstehen aus Formaldehydsulfoxylyl und Monochloräthern. Ähnlich der Diformaldehydsulfoxylsäure läßt sich auch Formaldehydbenzaldehydsulfoxylsäure darstellen. Die Diformaldehydsulfoxylsäure kondensiert sich in ätherischer Lösung einseitig oder zweiseitig mit primären Aminen zu Sulfoxylylverbindungen. In salzsaurer, wässriger Lösung geben primäre Amine zwar ebenfalls Sulfoxylylverb., diese lagern sich aber leicht zu Sulfonylen um. Solche Sulfone sind in der 9. Mitteilung beschrieben worden. (Die dort als *p*₂-*Diaminodit*-*o*-tolylsulfon und *p*₂-*Diaminodianisylsulfon* beschriebenen Verb. sind als *p*₂-*Diamino-m*₂-*dimethyl*-*o*-tolylsulfon, bezw. *p*₂-*Diamino-m*₂-*dimethoxy*-*o*-tolylsulfon zu bezeichnen. Fußnote.) Sie entstehen also durch eine Art Benzidinumlagerung aus den primär gebildeten Kondensationsprodukten.



Die Konstitution der *Diformaldehydsulfoxylsäure*, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, geht daraus hervor, daß dieselbe beim Titrieren mit Jodlsg. unter Aufnahme von 4 Atom. Jod auf 1 Atom Schwefel in Formaldehyd u. Schwefelsäure zerfällt. Hieraus ergibt sich für *Formaldehydsulfoxylyl* die Formel $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{ONa}$ und für *Hydrosulfit* die Formel $\text{NaO} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$. Das Bariumsalz der Formaldehydsulfoxylsäure dürfte dann die nebenstehende Formel haben. Die hier bevorzugte



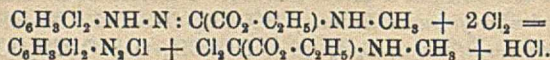
Formel der Sulfoxylsäure bringt allerdings eine Haupt-eigentümlichkeit der S. nicht zum Ausdruck, welche darin besteht, daß sie zwar symmetrisch 2 Mol. Formaldehyd bindet, daß aber das eine Molekül des Aldehyds mit größter Leichtigkeit durch Alkali, ebenso wie in den Derivaten durch Cyankalium abgespalten wird, während das zweite Vol. Formaldehyd festhaftet.

Experimentelles. (Mitbearbeitet von R. Hueter und E. Goldenzweig.) *Diformaldehydsulfoxylsäure*, $\text{SO}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{O} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Eine Lsg. der S. entsteht aus Rongalit mit technischer Formaldehydlsg. und HCl in Methylalkohol. Hochkonz. Diformaldehydsulfoxylsäure entsteht aus Rongalit, technischer Formaldehydlsg. und konz. Salzsäure beim Ausschütteln mit Ä., Trocknen der äth. Lsg. mit Na_2SO_4 und Verdunsten im Vakuum. Farbloser Sirup, der etwa 61% Diformaldehydsulfoxylsäure enthält. Ziemlich haltbar. Reagiert sauer. Verbraucht bei der Titration mit Jod auf 1 Atom Schwefel 4 Atome Jod. Liefert mit 1 Mol. KOH *formaldehydsulfoxylsaures Kalium*, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{OK}$. Nadelchen. — *Mono-methyl*-*dioxydimethylensulfoxylyl*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{S} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3$. Aus Rongalit und Monochlormethyläther in Essigester. Öl aus Essigester und Lg. Reduziert Indigearmin schon in der Kälte. — *Diaminodimethylensulfoxylyl*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Aus Diformaldehydsulfoxylsäure in Ä. mit alkoh. NH_3 . Farblose, klebrige M. Wurde nicht rein erhalten. Reduziert Indigearmin. — *Bis*-*anilinomethylensulfoxylyl*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Diformaldehydsulfoxylsäure in äth., methylalkoh. Lsg. u. Anilin. Weiße Blättchen. F. 131° unter Zers. Oxydiert sich an der Luft unter Gelbfärbung, unl. in W. Reduziert angesäuerte Indigearminlsg. in der Hitze. — *Bis*-*2-methylcarboxy-1-anilinomethylensulfoxylyl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} = (\text{CH}_3\text{OOC})^2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)^2$. Aus Diformaldehydsulfoxylsäure in Methylalkoholäther und Anthranilsäuremethylester. Weiße Nadeln, F. 169–171°, unl. in W. Reduziert angesäuerte Indigearminlsg. beim Erhitzen. — *Bis*-*4-methoxy-1-anilinomethylensulfoxylyl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = (\text{CH}_3\text{O})^4\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{OCH}_3)^4$. Aus Di-

formaldehydsulfoxylsäure in Äthermethylalkohol u. p-Anisidin. Krystalle, F. 105°. Färbt sich an der Luft etwas rötlich. — *2-Amino-1-anilinomethylenoxy-methylensulfoxy-lat*, $C_8H_{12}O_8N_2S = (NH_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \cdot O \cdot CH_2OH$. Aus Diformaldehydsulfoxy-lsäure in Ä.-A. und o-Phenylendiamin. Farbloser, krystallinischer Nd., F. 116°. Reduziert Indigcarmin stark. — *p-Toluidinomethylenphenyloxymethylensulfoxy-lat*, $C_{11}H_{17}O_5NS = (CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \cdot O \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Aus Rongalit, HCl-haltigem Methylalkohol und Benzaldehyd durch späteren Zusatz von p-Toluidin in Ä. Krystalle; F. 125—126°. Färbt sich an der Luft rot. — *Anthranilidomethylen-phenyloxymethylensulfoxy-lat*, $C_{15}H_{15}O_6NS = (COOH)^2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \cdot O \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Aus Rongalit, HCl-haltigem Methylalkohol und Benzaldehyd durch späteren Zusatz von Anthranilsäure in Ä. Weißer, krystallinischer Nd., F. 168° unter Zers. Reduziert stark Indigcarmin. Oxydiert sich an der Luft unter Gelbfärbung. Liefert beim Erwärmen mit Cyankalium in W. das Nitril der Phenylglycincarbon-säure, $C_9H_8O_2N_2$. F. 181°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1274—86. 22/9. [28/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Handelshochschule.)

POSNER.

Carl Bülow und Richard Huß, *Die Umwandlung des Acetessigesters in Hydr-azidinderivate*. (Vgl. BÜLOW, NEBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2179; C. 1916. II. 997.) Durch Kombination des Oxalsäuremonoester-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säurechlorids mit Aminen in alkoh. Lsg. oder durch direktes Verschmelzen werden Hydrazidine von der Form $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(CO_2 \cdot C_2H_5)(NH \cdot R)$ erhalten. Die erstere Methode findet bei primären Aminen der aliphatischen Reihe und der Terpenreihe, sowie beim Piperidin Anwendung, während man aromatische Basen mit dem Chlorid ohne Verdünnungsmittel bei höherer Temp. zusammenlegt. Nur das Piperidinderivat ist rein weiß, alle übrigen sind hell- und grüngelb bis orange gefärbt und lösen sich dementsprechend in Solvenzen und konz. Schwefelsäure. Nur die Abkömmlinge der Benzol- und Naphthalinreihe scheiden sich beim Ver-dünnen mit Eiswasser ohne weiteres aus, während die der rein aliphatischen Reihe so verstärkt basisch sind, daß Neutralisation nach dem Verwässern der farblosen, sauren Lsgg. notwendig ist, um sie wieder zur Abscheidung zu bringen. Die konz., schwefelsauren Lsgg. aller daraufhin untersuchten „Hydrazidine“ geben mit Oxydationsmitteln, wie $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 , Verfärbungen, aber nicht die BÜLOW-sche Rk. Werden sie entsprechend verwässert, so trüben sie sich milchig auf Zusatz selbst geringer Mengen $NaNO_2$. Hierauf ist eine analytische Unterschei-dungsreaktion zwischen salpetriger S. und Salpetersäure gegründet worden. Bei der Einw. von Chlor auf die „Hydrazidine“ wird die Hydrazongruppe unter Um-wandlung in ein Diazoniumchlorid abgespalten:



Oxalsäuremonoester-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säuremethylamid, [α -Methylamid]- α -(2,4-dichlorphenylhydrazon)-glyoxylsäureester, $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Oxalsäuremonoester-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säurechlorid in A. mittels 33%ig. Methylaminlsg. bei 50° neben anderen Prodd. Orange-gelbe Krystalle aus A.; F. 90°; sll. in Ä., Bzl., Chlf.; etwas weniger l. in A. und Eg., noch weniger l. in PAe. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; wird aus dieser Lsg. nicht durch W., wohl aber durch Soda gefällt. Gibt beim Kochen mit verd. HCl ein farbloses, in W. ll. Salz. Die verd.-schwefelsaure Lsg. wird mit $NaNO_2$ milchig-trübe, durch $FeCl_3$ graugelb und durch $K_2Cr_2O_7$ schmutziggelblichbraun. — Äthylamid, $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Oxalsäuremonoester-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]-säurechlorid in A. mittels 33%ig. Äthylamins bei 40°. Gelbe Nadeln aus A.; F. 95°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., weniger l. in A. und PAe.; swl. in

sd. W. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; wird aus der mit W. verd., schwefelsauren Lsg. durch Neutralisieren unverändert gefällt. Die verd.-schwefelsaure Lsg. gibt mit $NaNO_2$ eine milchige Trübung. Die konz., schwefelsaure Lsg. gibt weder mit $FeCl_3$, noch mit $K_2Cr_2O_7$ die Färbung der BÜLOWschen Rk. der Phenylhydrazide. — *Propylamid*, $[C_6H_5Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem „Hydrazonsäurechlorid“ in A. durch n. Propylamin. Goldgelbe Krystalle aus A., F. 102° ; sll. in Bzl. und Chlf., weniger leicht in Ä. und A.; wl. in sd. Lg.; sll. in Pyridin. Verhält sich gegen konz. H_2SO_4 wie die vorhergehenden Verbb. Gibt mit HCl ein in W. ll. Salz. Wird durch konz. HNO_3 zers. Siedet beim Erhitzen auf höhere Temp. so gut wie unzers., läßt sich also unter vermindertem Druck destillieren. Ist in Eg. ll., wird aus der Lsg. durch W., unverändert gefällt. Beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Lsg. entsteht eine Diazoverb., dies ergibt sich daraus, daß die erhaltene Lsg. mit R-Salz oder β -Naphthol kuppelt. — *Butylamid*, $[C_6H_5Cl \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem „Hydrazonsäurechlorid“ in A. mittels n. Butylamins. Gelbe Nadeln aus A.; F. 89° ; äußerst ll. in Pyridin; sll. in Bzl. und Chlf., weniger l. in sd. A.; l. in Lg. Die gelben Lsgg. werden durch Chlor entfärbt. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; die Lsg. gibt mit $FeCl_3$ und $K_2Cr_2O_7$ keine charakteristische Rk. Wird durch konz. Salpetersäure zers. — *Isobutylamid*, $C_6H_5Cl_2 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln aus 80% ig. A.; hellgrünlichgelbe, rhombische Platten aus PAe.; F. $68,5^\circ$; äußerst ll. in Pyridin; sll. in sd. Bzl., Chlf., Essigester u. Lg.; weniger l. in A. — *Isoamylamid*, $C_6H_5Cl_2 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Aus dem „Hydrazonsäurechlorid“ in A. durch Isoamylamin. Gelbe Nadeln aus A.; F. $65,5^\circ$; sll. in sd. Ä., Bzl., Chlf., PAe.; weniger l. in A. und Eg.; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt keine BÜLOWsche Rk. Ist gegen konz. HNO_3 und in Aceton gegen $KMnO_4$ unbeständig. Gibt beim Kochen mit 10% ig. HCl ein wl., weißes Hydrochlorid. In stark verd. und erhitzter S. dissoziiert das Salz. Die gelbe, alkoh. Lsg. wird durch konz. HCl entfärbt; das Salz bleibt auch bei starkem Verdünnen gelöst; die Lsg. gibt mit $PtCl_4$ graugelbe Nadeln des Chloroplatinats. — *Benzylamid*, $[C_6H_5Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem „Hydrazonsäurechlorid“ und Benzylamin in sd. A. Gelbe Nadeln aus A.; F. 89° ; Löslichkeitsverhältnisse wie bei den vorhergehenden Verbb. Wird aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 durch Eiswasser gefällt. Die alkoh. Lsg. wird durch Zusatz von HCl nicht völlig entfärbt. Ist gegen HNO_3 und $KMnO_4$ empfindlich.

Anilid, $[C_6H_5Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem „Hydrazonsäurechlorid“ beim Kochen mit 2 Mol. Anilin und A. oder beim Erhitzen mit 3 Mol. Anilin bis zum beginnenden Sd. Gelbe Nadeln aus A.; F. 90° ; sll. in Bzl., Chlf., sd. Ä., weniger l. in A. und Eg.; wl. in sd. Lg. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; wird aus der Lsg. durch Eiswasser gefällt. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von $FeCl_3$ und $K_2Cr_2O_7$ schmutziggelblich. In der verd., schwefelsauren Lsg. ruft $NaNO_2$ eine milchige Trübung hervor. Gibt man dagegen zu dem in Eg. suspendierten Anilid langsam 20% ig. $NaNO_2$ hinzu, so tritt unter Violettbraunfärbung eine lebhaft Gasentw. ein, ohne daß rote Dämpfe auftreten. Man kann diese Rk. zum *Nachweis geringer Menge von salpetriger Säure* benutzen, indem man die zu untersuchende Substanz in konz. Schwefelsäure löst und diese Lsg. mit einer ganz schwachen, alkoh. Lsg. des Anilids überschiebt. An der Berührungsstelle entsteht eine sich scharf abhebende, schmutzviolette Scheibe. Diese Färbung ist tagelang beständig und überträgt sich allmählich auf die ganze alkoh. Schicht, zum Unterschied von salpetersauren Salzen, die bei dem gleichen Verf. eine viel schwächere „Scheibenrk.“ zeigen, ohne daß die Färbung sich der alkoh. Lsg. mitteilt. — *p-Anisidid*, $[C_6H_5Cl_2 \cdot NH \cdot N] : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Beim Erhitzen des „Hydrazonsäurechlorids“ mit p-Anisidin auf etwa 235° . Gold-

gelbe Nadeln aus A. oder aus Chlf. + PAe.; F. 158°; ll. in Chlf., Bzl., CS₂; l. in sd. Eg.; weniger l. in A., wl. in Ä. und Lg. Gibt in Eg. mit NaNO₂ eine braunviolette Färbung. — *p*-Phenetidid, [C₈H₅Cl₂·NH·N]: C(NH·C₆H₄·O·C₂H₅)·CO₂·C₂H₅. Aus dem „Hydrazonsäurechlorid“ u. *p*-Phenetidin bei 240°. Goldglänzende Nadeln aus Eg. oder A.; F. 163°; gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften dem *p*-Anisidinderivat, mit dem Unterschied, daß es schwieriger l. ist. Gibt in A. bei der Einw. von Chlor ein Diazoniumsalz, das mit 1-Naphthylamin in salzsaurer Lsg. kuppelt. Die Lsg. in konz. H₂SO₄ färbt sich mit Wasserstoffsperoxyd braun. — *o*-Toluid, [C₆H₃Cl₂·NH·N]: C(NH·C₆H₄·CH₃)·CO₂·C₂H₅. Aus dem „Hydrazonsäurechlorid“ und *o*-Toluidin bei 200°. Gelbe Nadeln aus A.; F. 130°. — *p*-Toluid, C₁₇H₁₇O₂N₂Cl₂. Mittels *p*-Toluidins bei 205°. Schmelzpunkt u. Eigenschaften wie beim *o*-Toluidinderivat. Gibt mit Chlor in A. ein Diazoniumsalz, in Eg. neben einer geringen Menge Diazoniumsalz pechartige Zersetzungsprodd. — *1*-Naphthylamid, [C₆H₃Cl₂·NH·N]: C(NH·C₁₀H₇)·CO₂·C₂H₅. Beim Erhitzen des „Hydrazonsäurechlorids“ mit α -Naphthylamin. Graugrünlichgelbe, rhombische Plättchen aus A.; F. 130°; ll. in Chlf., Bzl. und sd. Eg.; weniger l. in w. A. u. Eg.; l. in konz. H₂SO₄ mit goldgelber Farbe. Gibt in A. bei der Einw. von Cl eine gelblichbraune Lsg., die nur Spuren von Diazoniumsalz enthält. Ist gegen Salpetersäure u. Oxydationsmittel sehr unbeständig. — *2*-Naphthylamid, C₂₀H₁₇O₂N₂Cl₂. Mittels β -Naphthylamins bei 180°. Orangefarbene Nadeln aus A.; F. 161°; l. in konz. H₂SO₄ mit graubrauner Farbe, die auf Zusatz von H₂O₂ zu Braunschwarz vertieft wird. Die Chlorspaltung verläuft normal. — *Piperidid*, [C₆H₅Cl₂·NH·N]: C(NC₂H₅)₂·CO₂·C₂H₅. Aus dem „Hydrazonsäurechlorid“ u. Piperidin in sd. A. Farblose Nadeln aus A.; F. 124°; äußerst ll. in Ä., Bzl., Chlf. Die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure bleibt auf Zusatz von Eiswasser klar, gibt auch beim Neutralisieren mit Soda keine Fällung. Das Piperidid ist gegen verd. SS. in der Wärme sehr empfindlich. Wird in A. durch Cl unter B. eines Diazoniumsalzes gespalten. Wird durch Permanganat in Aceton gespalten. Zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck teilweise. — *Oxalsäuremonoamid*-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säurepiperidid, $\{\alpha$ -[Piperidid]- α -[2,4-dichlorphenylhydrazon]}-glyoxylsäureamid, [C₆H₃Cl₂·NH·N]: C(NC₂H₅)₂·CO·NH₂. Aus dem Oxalsäuremonoamid-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säurechlorid u. Piperidin in sd. A. Schwach gelbe Nadeln aus A.; F. 172°; ll. in Bzl. u. Chlf.; weniger l. in Aceton u. A., zwl. in Ä.; wl. in Lg. — *Oxalsäuremonoester*-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säurecamphylamid, $\{\alpha$ -(Camphylamid)- α -[2,4-dichlorphenylhydrazon]}-glyoxylsäureester, [C₆H₃Cl₂·NH·N]: C(NH·CH₂·C₉H₁₅)·CO₂·C₂H₅. Aus dem „Hydrazonsäurechlorid“ und Camphylamin in w. A. Schwach bräunlichgelbe Nadeln aus A.; F. 111—111,5°; ll. in Aceton, Bzl., Chlf., CS₂; weniger l. in A. u. Ä.; wl. in k. Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1478—96. 20/10. [11/9.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Hantzsch, *Über die Konstitution der Carbonsäuren, sowie über die optischen und chemischen Vorgänge bei der Bildung von Estern, Salzen und Ionen.* Die vorliegende Arbeit behandelt die Frage, inwieweit das Verhalten der Carbonsäuren mit der üblichen Strukturformel I. nicht übereinstimmt. Die Strukturchemie vermag die Eigenart der Elektrolyte und überhaupt den Zustand der Ionisierbarkeit und Ionisation nicht zu erklären, bezw. formell darzustellen, wohl aber gelingt dies mit Hilfe der WERNERSchen Entwicklungen über ionogene Bindung und durch dessen komplexähnliche Formeln, also für die Carbonsäuren durch die Koordinationsformel III. Hiernach sind die als Kationen abdissoziierbaren Atome in bezug auf



das zentrale C-Atom in zweiter Sphäre, also indirekt, aber an zwei Sauerstoffatome direkt gebunden. So kann deren schon in nicht ionisiertem Zustande bestehende Eigentümlichkeit der Ionisierbarkeit durch das Vorhandensein der charakteristischen ionogenen Bindung erklärt und ausgedrückt werden: Die Kationen sind infolge ihrer gleichzeitigen (ionogenen) Bindung an mindestens zwei Sauerstoffatome bereits so locker u. so beweglich gebunden, daß sie bei gewissen chemischen Veränderungen wirklich abdissozieren. Die vorliegende Arbeit bringt nun eine prinzipielle Entscheidung über diese Fragen, also eine Konstitutionsbest. der Carbonsäuren in dem Sinne, daß nachgewiesen wird, ob und unter welchen Bedingungen sie als wahre Hydroxylverb. der älteren Strukturformel I. oder als Koordinationsverb. der Komplexformel III., bezw. einem Gleichgewichte zwischen beiden Typen entsprechen.

Diese konstitutiven Unterschiede haben sich durch den Nachweis optischer Differenzen zwischen gewissen Carbonsäuren und ihren Salzen und Estern erkennen lassen. Die direkten optischen Ergebnisse sind die folgenden: Alle Alkali- und Erdalkalisalze einer und derselben Fettsäure sind untereinander optisch identisch, ebenso alle Alkylester. Dagegen sind diese Salze von den Alkylestern optisch stets verschieden. Die Salze absorbieren stets am schwächsten, die Ester stets am stärksten. Die freien SS. absorbieren je nach ihrer Natur und nach der der Lösungsmittel in den meisten Fällen mittelstark, sind aber in einem wichtigen und bisher einzigen Spezialfall einerseits mit ihren Salzen, andererseits mit ihren Estern optisch identisch. Als indirektes Resultat ergibt sich der Schluß, daß die wesentlichen optischen Verschiedenheiten zwischen Salzen, Estern u. SS. durch chemische, also konstitutive Verschiedenheiten verursacht sind. Die Grundlagen dieses wichtigen Schlusses lassen sich nicht kurz wiedergeben.

Bei der *Trichloressigsäure* (s. die Absorptionskurven im Original) kann man zwei scharf getrennte Gruppen unterscheiden. Die freie S. ist je nach der Natur der Lösungsmittel entweder (in Lg. und W.) optisch identisch mit ihren Salzen und Ionen oder aber (in Alkoholen und Ä.) optisch identisch mit ihren Estern. Dies Phänomen läßt sich nur folgendermaßen deuten: Die zwei optisch und konstitutiv verschiedenen Reihen der Alkylderivate (Nichtelektrolyte) und der Metallsalze (Elektrolyte) werden optisch und somit auch chemisch verbunden durch die Wasserstoffverb., die freie S., die als partieller Elektrolyt je nach den Lösungsmitteln entweder (in Alkoholen oder Ä.) esterähnlich oder (in PAe. und W.) salzähnlich konstituiert ist. Eindeutig bestimmt ist die Konstitution der Ester: Die nicht ionisierbaren Alkyle sind unbeweglich an ein einziges Sauerstoffatom gebunden (Formel II.); somit ist auch die in Ä. und Alkoholen mit den Estern optisch identische S. die wirkliche Hydroxylverb. (Formel I.). Dagegen muß man annehmen, daß die ionisierbaren Atome nicht wie die Alkyle an ein einziges Sauerstoffatom, sondern an die beiden Sauerstoffatome des Carboxyls gebunden sind. Dies wird für die Salze ausgedrückt nur durch die außerhalb des Rahmens der Strukturchemie liegende Formel IV. Ganz analog erhält damit die in PAe. oder W. gel. S. die Formel III. Danach sind in dieser ionisierbaren Reihe weder Hydroxyl, noch Carbonyl als gesonderte Radikale, also auch nicht mehr eigentliche Carboxylgruppen vorhanden. Die der Koordinationsformel III. entsprechende Form der S. kann, da sie sich bei der Salzbildung nicht verändert, als echte Carbonsäure bezeichnet werden; damit wird die Hydroxylform I. einer S. zu einer Pseudocarbonensäure.

Die übrigen Carbonsäuren verhalten sich, soweit sie bisher untersucht sind, optisch komplizierter als die Trichloressigsäure, aber in dem erörterten Sinne. Die Absorption von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Monochloressigsäure liegt in homogenem Zustande, in W. und PAe. stets zwischen der der Salze und

der der Ester, wird aber in Alkoholen und Ä. stets optisch identisch mit der der Ester. Die übrigen Carbonsäuren bilden also in homogenem Zustande, sowie in PAe. und W. fl. oder Lösungsgleichgewichte zwischen Hydroxylform und Koordinationsform, die sich zwar durch Alkohole und Ä. vollständig auf die Seite der Pseudocarbonsäuren, aber durch kein indifferentes Lösungsmittel vollständig auf die Seite der echten Carbonsäuren verschieben lassen. Die Formeln lassen sich abgekürzt folgendermaßen schreiben: $R \cdot CO \cdot OC_nH_{2n+1}$ (= II.); $R \cdot CO \cdot OH$ (= I.); $R \cdot CO_2 : H$ (= III.) und $R \cdot CO_2 : Me$ (= IV.). An der Hand der Absorptionskurven wird im Original für *Monochloressigsäure*, *Essigsäure* und *Ameisensäure* das Gleichgewichtsverhältnis unter verschiedenen Bedingungen besprochen.

Vf. spricht dann eingehend über die optischen Effekte der Esterifikation und Salz- bildung und ihre Erklärung. Der Inhalt dieser theoretischen Erörterungen kann hiernur kurz zusammengefaßt werden: Fettsäuresalze und Fettsäureester sind optisch stets verschieden; die freien SS. stehen als partielle Elektrolyte optisch im allgemeinen zwischen beiden. Die SS. sind im Unterschiede zu den Estern je nach der Matur der Lösungsmittel optisch veränderlich und können in Grenzfällen einerseits mit den Salzen, andererseits mit den Estern so gut wie identisch werden. Da nun, wie nachgewiesen ist, die Lichtabsorption durch Assoziation und elektrolytische Dissoziation, durch optisch durchlässige Lösungsmittel, aber auch durch Salz- bildung und Esterbildung an sich nicht merklich verändert wird, so können die erwähnten optischen Verschiedenheiten nur durch konstitutive Veränderungen hervorgerufen sein. Wie diese Veränderung zu formulieren ist, ist schon oben ange- führt worden. Ohne diese chemischen Veränderungen treten also beim Übergang von SS. in Salze und Ester auch keine optischen Änderungen auf. So vollzieht sich die Salz- bildung der echten SS. und die Esterbildung der Pseudosäuren ohne optische und konstitutive Änderung, während sich die echten SS. bei der Ester- bildung und die Pseudosäuren bei der Salz- bildung optisch und konstitutiv ver- ändern. Auch fettsaure Salze werden in alkoh. Lsg., allerdings nicht so weitgehend, optisch esterähnlich, bilden also in diesem Medium analoge Gleichgewichte zwischen echten und „Pseudo“-Salzen: $R \cdot CO_2 : Me \rightleftharpoons R \cdot CO \cdot OMe$. Dieser isomerisierende Einfluß der Lösungsmittel ist chemischer Art und beruht darauf, daß sie mit den gelösten SS. Solvate bilden, deren Stabilitätsverhältnisse andere sind als die der homogenen SS. und sich je nach Art der Lösungsmittel verändern. Entsprechendes gilt auch für die Salze. Dis konstitutive Veränderung in der Bindung des Säure- wasserstoffs ist auch chemisch nachzuweisen; die sogenannte H-Ionenkatalyse des Diazoessigesters erfolgt schon durch undissoziierte Trichloressigsäure in PAe., ist also tatsächlich, wenigstens primär, eine Rk. auf ionogen gebundenen Wasserstoff; sie bleibt andererseits vollständig aus in äth. Lsg., die statt ionogen gebundenem Wasserstoff nur Hydroxylwasserstoff (der Pseudosäure) enthält. Ganz ähnliche optische und chemische Beziehungen bestehen auch zwischen den Salzen und Estern der *Salpetersäure* u. der zwischen beiden stehenden S., nur daß die Ester der Salpetersäure viel schwächer, die der Fettsäuren umgekehrt stärker absorbieren als die zugehörigen Salze. Deshalb erzeugen die chemisch entsprechenden Vorgänge in beiden Reihen optische Veränderungen von entgegengesetzter Richtung. Die Ionisation ist nach allen genauen Beobachtungen ein optisch indifferenten Vorgang. Daß die Ionen mit den undissoziierten Elektrolyten optisch identisch sein müssen, geht daraus hervor, daß schon die Salz- bildung mit farblosen Basen, sowie die B. von Ammonium- und Oxoniumsalzen, aber auch die Übergänge von nicht absor- bierenden Metallsalzen in Aquosalze, sowie analoge Hydratisierungen und Solvat- bildungen, die als Vorläufer der Ionenbildung anzusehen sind, als Rkk. zwischen optisch indifferenten Stoffen oder Komplexen auch optisch keine Veränderungen erzeugen. Scheinbare Abweichungen hiervon sind durch chemische Änderungen

der absorbierenden SS. verursacht, z. B. bei der Ionisation von Essigsäure durch Umwandlung der Pseudosäure in die Ionen der echten S. Im schärfsten Gegensatz zu dem optisch indifferenten Vorgange der Ionisation stehen somit die vielfach sehr starken optischen Veränderungen von Elektrolyten durch anscheinend optisch und chemisch indifferente Lösungsmittel; die Umwandlung zwischen echten und Pseudosäuren wird ganz wie die zwischen Enolen und Ketonen durch Verschiebung der Stabilitätsverhältnisse von Solvaten (heterogenen Assoziationen) verursacht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1422—57. 20/10. [29/6.])

POSNER.

E. Artini, *Der Polymorphismus des Dinitrotoluidins*, $C_6H_6 \cdot NO_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2$. CH_3^2 . Im Anschluß an seine frühere Arbeit (S. 281) stellt Vf. die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Phasen und die Temp. fest, bei denen dieselben ineinander übergehen. Bezüglich der Löslichkeit ergab sich, daß die Substanz am wenigsten in Bzl., etwas leichter in Ä., leichter in A., noch leichter in Essigäther und am leichtesten in Aceton l. ist. Die Phase δ ist immer metastabil und geht je nach dem Lösungsmittel verschieden leicht in γ über. Bei 35° u. im geschlossenen Gefäße erfolgt die Umwandlung der Lsg. in A. und noch besser in Essigäther bereits in wenigen Minuten. Wahrscheinlich erfolgt die umkehrbare Umwandlung von γ in δ , bezw. δ in γ bei -10° . Der Umwandlungspunkt von γ in β liegt bei 63° , der von β in α bei 148° , der F. bei 173° . Durch Unterkühlung hält sich α noch bis 148° , während andererseits β neben δ und γ bereits bei 0° vorhanden sein kann. Die Phase α bildet Tafeln, deren Winkel augenscheinlich nicht erheblich von dem der Phase β abweicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 420—24. [15/4.*])

ETZOLD.

M. Brander, *Über vier primäre Amine mit einer NH_2 -Gruppe am tertiären Kohlenstoffatome und über einige ihrer Derivate*. Vf. untersuchte folgende Amine: Tertiärbutylamin, $(CH_3)_3CNH_2$, α, α -Diphenyläthylamin, $(C_6H_5)_2(CH_3)CNH_2$, α -Phenylisopropylamin, $C_6H_5(CH_3)_2CNH_2$, und Triphenylmethylamin, $(C_6H_5)_3CNH_2$. — Das Chlorhydrat des Tertiärbutylamins (vgl. VAN ERP, Rec. trav. chim. Pays-Bas 14. 14) wurde dargestellt durch Erhitzen von Tertiärbutylchlorid, $(CH_3)_3CCl$, mit alkoh. und fl. NH_3 auf 100° . — Zur Darst. von α -Phenylisopropylamin kann man α -Phenylisobuttersäureamid nach HOFMANN verarbeiten. Das Amin kann ferner erhalten werden durch Stehenlassen von $(C_6H_5)(CH_3)_2CCl$ bei Zimmertemperatur mit NH_3 ; Kp.₇₆₂ $196-197^\circ$. — Diphenyläthylamin, $(C_6H_5)_2(CH_3)CNH_2$; läßt man das Chlorid, $(C_6H_5)_2(CH_3)CCl$ [aus $(C_6H_5)_2(CH_3)COH$ mit konz. HCl], 7—14 Tage im Einschmelzrohr mit fl. NH_3 stehen, so erhält man nach Verdampfen des NH_3 eine kristallisierte M. und Öl; sie besteht aus dem Chlorhydrat des Amins, freiem Amin, NH_4Cl und dem *KW-stoff* $(C_6H_5)_2C:CH_2$. Die kristallisierte M. wird mit Ä. und absol. A. behandelt. Der *KW-stoff* geht in die äth. Lsg. (das Amin wird mittels HCl gefällt). Die alkoh. Lsg. wird verdampft, mit wenig W. gel. und mit Alkali versetzt. Das Amin ist eine farblose Fl.; swl. in W. (die wss. Lsg. färbt rotes Turnesol blan); zieht nicht CO_2 an; Kp.₁₃ $161-162^\circ$. — Triphenylmethylamin, aus $(C_6H_5)_3CCl$ u. NH_3 -Gas; Kp.₁₄ 223° ; F. $103-104^\circ$ aus A. — Bekanntlich zers. sich die wss. Lsg. des Chlorhydrats von Triphenylamin bei 100° unter B. von Carbinol. Mit dem Chlorhydrat des α, α -Diphenyläthylamins verläuft die Rk. bei 100° viel langsamer, rascher bei 200° , jedoch unter B. größerer Mengen ungesättigten *KW-stoffs*. — Mit Tertiärbutylaminchlorhydrat verläuft die Umsetzung noch schwieriger, bei 160° war nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. noch keine Zers. eingetreten. 14-stdg. Erhitzen auf 280° ergab ungesättigten *KW-stoff*. — Triphenylmethyltrimethylmethylamin, $(C_6H_5)_3CNHC(CH_3)_3$, erhalten durch Erhitzen von Triphenylmethylchlorid, $(C_6H_5)_3CCl$ mit Phenylisopropylamin in Bzl. im Einschmelzrohr zunächst auf 40° ,

dann im Laufe von 5 Tagen auf 90–95°; Krystalle aus absol. A.; F. 94,5°; wird durch wss. HCl zers. unter B. von Carbinol. — *Nitrit des Tertiärbutylamins*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH}_2 \cdot \text{HNO}_2$, B. aus dem Chlorhydrat des Amins und AgNO_3 unter Ä ; Krystalle; wird in wss. Lsg. durch FeSO_4 und H_2SO_4 intensiv gefärbt usw.; sl. in A. und W.; unl. in Ä ; F. 126–127° unter Zers. — *Phenylisopropylamininitrit*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{CNH}_2 \cdot \text{HNO}_2$; l. in verd. HNO_3 ; sl. in W. und A.; fast unl. in Ä ; F. 98–99° unter Zers. — *Nitrit des Diphenyläthylamins*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_2\text{CNH}_2 \cdot \text{HNO}_2$; sl. in A.; zll. in W.; wl. in Ä ; F. 96–97° unter Zers. — Das *Nitrit des Triphenylmethylamins* wurde nicht analysenrein erhalten; die Verb. zers. sich beim Erhitzen unter B. von Carbinol. — *Triphenylmethylaminchlorhydrat* lieferte nach 10-stündigem Kochen mit der äquimolekularen Menge NaNO_2 in A. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Ein analoger Vers. mit Diphenyläthylamin lieferte Krystalle vom F. 78,5–79,5°, wahrscheinlich das Carbinol. — *Benztertiärbutylamid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}$, erhalten durch tropfenweise Zugabe von Benzoylchlorid in Ä . zur äth. Lsg. des Amins; Nadeln; sl. in A.; zll. in Ä . und Bzl.; wl. in Lg.; swl. in W.; F. 136,5°. — *Benz- α -phenylisopropylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, B. analog mit Phenylisopropylamin; Nadeln aus A.; swl. in Ä ; F. 159°. — *Benz- α , α -diphenyläthylamid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ON}$, aus Diphenyläthylamin und Benzoylchlorid; Krystalle aus A.; zll. in A.; wl. in W., Ä ; etwas besser l. in Bzl.; F. 150,5° unter geringer Zers. — *Benztriphenylmethylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Krystalle aus absol. A.; F. 165,5°. — *symm. Ditertiärbutyl-oxamid*, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}]_2$, B. analog aus Oxalylchlorid und Tertiärbutylamin; wl. in W. und Ä , leichter in absol. A.; F. 176°.

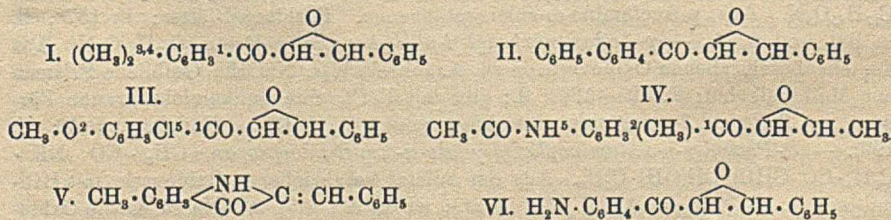
Di- α -phenylisopropylloxamid, $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}]_2$, B. analog; Nadeln aus absol. A.; swl. in W., etwas besser l. in A.; F. 131°. — *Di- α , α -diphenyläthylloxamid*, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_2\text{CNHCO}]_2$, analog aus Diphenyläthylamin und Oxalylchlorid; fast unl. in W.; swl. in sd. A.; Krystalle aus Bzl. oder Toluol; F. 228°. — *Di-triphenylmethylloxamid*, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNHCO}]_2$, analog aus Triphenylmethylamin; swl. in den üblichen Solvenzien; am leichtesten l. in Bzl. und Toluol; F. 349° unter Zers. — Tertiärbutylamin reagiert weder mit Äthylacetat, noch mit Äthylbenzoat. — Mit Diäthylaloxal lieferten die 4 Amine dieselben Prodd. wie mit Oxalylchlorid. — Äthylaloxal (1 Mol.) und Diphenyläthylamin (2 Mol.) reagieren bei 140–150° unter B. von *Didiphenyläthylloxamid* und dem *Äthyl-diphenyläthylaminester der Oxalsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_2\text{CNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; Krystalle aus A. (zll.); F. 134°. Geht bei Einw. von NH_3 in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_2\text{CNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ über; F. 145°; ll. in A.; zll. in PAe. Mit besserer Ausbeute erhält man dieses *Diphenyläthylloxamsäureamid* bei Einw. von 1 Mol. Amin auf 1 Mol. Äthylaloxal. — *Triphenylmethylloxamsäureäthylester*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, wurde einmal erhalten bei 4-stdg. Erhitzen von Triphenylmethylamin mit Äthylaloxal auf 190°; ll. in A., Bzl. und Aceton; wl. in Ä ; fast unl. in PAe.; F. ca. 155° unter Gasentw. — Die Chlorhydrate der Amine lieferten beim Erhitzen mit wss. Kaliumisocyanat Harnstoffderivate. — *Tertiärbutylharnstoff*, $(\text{CH}_3)_3\text{CNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, F. 183° unter Zers.; sl. in A.; wl. in Bzl.; swl. in W. — *Phenylisopropylharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{CNHCONH}_2$, F. 191° unter Zers.; fast unl. in k. W.; wl. in h. W.; etwas besser l. in A. — *α , α -Diphenyläthylharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_2\text{CNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, F. 206,5° unter Zers.; wl. in A. — *Triphenylmethylharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, F. 234–235° unter Zers.; swl. in organischen Solvenzien. — *Thiosulfocarbamat des Tertiärbutylamins*, $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2$, erhalten durch Einw. des Amins auf CS_2 in äth. Lsg. unter starker Kühlung; Krystalle. — *Thiosulfocarbamat des Diphenyläthylamins*, Krystalle. — Triphenylmethylamin reagiert nicht mit CS_2 . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 67–87. [31/1.] Leyden. Organ.-chem. Lab. d. Univ.)

SCHÖNFELD.

M. Brander, *Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf einige Alkylurethane.*

Vf. untersuchte die Einw. von alkoh. NH_3 auf die Urethane der vier vorstehend beschriebenen Amine. Sie wurden erhalten durch Einw. der Amine auf Äthylchloroformiat in äth. Lsg. Die Rk. verläuft noch ziemlich rasch mit Phenylisopropylamin, viel langsamer mit α, α -Diphenyläthylamin, noch langsamer mit Triphenylmethylamin (über die Rk. mit Tertiärbutylamin vgl. VAN ERP, Rec. trav. chim. Pays-Bas 16). — α -Phenylisopropyläthylurethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{CNH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$; Nadeln aus PAe.; sl. in Ä. und A.; F. 52°. — α, α -Diphenyläthylurethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{CNH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$; ll. in A., Ä. und Bz.; Nadeln aus PAe.; F. 66,5°. — Triphenylmethylurethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$; Krystalle aus PAe.; F. 112°. — 5 g Tertiärbutylurethan lieferte nach 12-stdg. Erhitzen auf 180—185° mit alkoh. NH_3 , Dest. und Neutralisation mit HCl etc. 2,8 g Aminchlorhydrat, bei Fortsetzung der Dest. Urethan (F. 49°) u. im Rückstand Harnstoff (F. 133°) u. 0,1 g Alkylharnstoff, F. 183°. — 5 g α -Phenylisopropylurethan lieferte unter denselben Bedingungen neben Amin, Harnstoff etwa 0,1 g Alkylharnstoff. — Aus Diphenyläthylurethan konnte kein Alkylharnstoff erhalten werden. — Triphenylmethylurethan lieferte nach kurzem Erhitzen auf 160° kleine Mengen Triphenylmethylharnstoff. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 88—91. [31/1.] Leyden.) SCHÖNFELD.

Henrik Jörlander, Über einige aromatische Ketoxydverbindungen. (Vgl. JÖRLANDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 406; C. 1917. I. 759.) In Fortsetzung der früheren Verss. werden weitere ω -Halogenketone mit Benzaldehyd umgesetzt. Die Kondensation wird in der Weise ausgeführt, daß man zu dem in A. suspendierten Halogenketon Benzaldehyd in etwa 20% Überschuß hinzugibt und dann unter Kühlung durch Eiswasser die berechnete Menge Natriumalkoholatlösung zutropfen läßt. Im Kern substituierte ω -Halogenacetophenone reagieren sehr glatt. Die Nitrogruppe scheint einen ungünstigen Einfluß auszuüben; sowohl das *m*-Nitrobromacetophenon, als auch das 4-Acetamino-5-nitrochloracetophenon geben harzige Prodd. Auch das Bischloracetylanisol und das 6-Chloracetylacetyl-tetrahydrochinolin liefern keine krystallinischen Verb. Das Chloraceton gibt ein chlorhaltiges, nicht unzers. destillierbares Öl. 2,4,6-Trimethyl- ω -chloracetophenon (Chloracetylmesitylen) reagiert abweichend unter B. von α -Phenyl- γ -2,4,6-trimethylphenyl- γ -keto- β -chlorpropen, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Die frühere Beobachtung, daß die Ketoxydverb. durch alkoh. Alkalilauge quantitativ in die Enolformen der isomeren α -Diketone umgelagert werden, wird durch einige weitere Beispiele bestätigt. Beim 3-Methyl-6-acetaminobenzoylphenyloxydoäthan verliert das zunächst entstehende α -Diketon 1 Mol. Essigsäure und geht in 5-Methyl-2-benzal-3-keto-2,3-dihydroindol (V.) über.



4-Acetamino-5-nitrochloracetophenon, Hellgelbe Blättchen; F. 130°. — 3,4-Dimethyl- ω -chloracetophenon (KUNCKEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1713; C. 97. II. 349). Gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 in alkal. Lsg. 4-Methylisophtalsäure. — 3,4-Dimethylbenzoylphenyloxydoäthan (I.). Farblose Prismen aus A.; F. 89°; ll. — 3,4-Dimethylphenyl- β -phenyl- α -oxyvinylketon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH}):\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus der Oxydverb. in sd. A. mittels wss. NaOH. Gelbliche Prismen aus Methylalkohol;

F. 94—95°; ll.; wird durch FeCl_3 dunkelviolettbraun gefärbt. — *2-Benzyl-3,3,4-dimethylphenylchinoxalin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Aus dem Oxvinylketon in w. A. mittels o-Phenylendiamin. Farblose Nadeln aus A.; F. 106°. — *3,4-Dimethylbenzoylphenylglykoldiacetat*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus der Oxidoverb. mittels Essigsäureanhydrids und konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. Prismen aus A.; F. 105°; gibt beim Erwärmen mit alkoh. KOH das 3,4-Dimethylphenylbenzylketon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — *2,4-Dimethyl- ω -chloracetophenon* (KUNCKELL, l. c.). Gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 in alkal. Lsg. Methylterephthalsäure. — *2,4-Dimethylbenzoylphenyloxidoäthan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Blätter aus A.; F. 61°; sll. — *2,4-Dimethylphenyl- β -phenyl- α -oxyvinylketon*. Gelbliches Öl; wird von FeCl_3 violettbraun gefärbt. — *2-Benzyl-3-2,4-dimethylphenylchinoxalin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Blätter aus A.; F. 126°; ll. in Bzl. und w. A. — *2,4-Dimethylbenzoylphenylglykoldiacetat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Prismen aus A.; F. 135—136°. — *α -Phenyl- γ -2,4,6-trimethylphenyl- γ -keto- β -chlorpropen*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{OCl}$. Aus Chloracetylmesitylen, Benzaldehyd und Natriumalkoholat neben öligen Prodd. Prismen aus Methylalkohol; F. 86°; ll. — *p-Phenylbenzoylphenyloxidoäthan* (II). Aus p-Chloracetyldiphenyl, Benzaldehyd und Natriumäthylat. Fast farblose Blätter aus A.; F. 133—134°; wl. in A. — *2,4-Dimethoxybenzoylphenyloxidoäthan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Mittels 2,4-Dimethoxy- ω -chloracetophenon dargestellt. Prismen aus A.; F. 116°; zl. in A. — *2-Methoxy-5-chlor- ω -chloracetophenon*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}$. Aus p-Chloranisol, Chloracetylchlorid und AlCl_3 in CS_2 . Blätter aus A.; F. 91°; gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 in Soda 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure. — *2-Methoxy-5-chlorbenzoylphenyloxidoäthan* (III). Aus dem Methoxydichloracetophenon in der angegebenen Weise. Blätter aus A.; F. 157°; zl. in w. A. — *2-Methoxy-5-acetaminobenzoylphenyloxidoäthan* (IV). Mittels 2-Methyl-5-acetamino- ω -chloracetophenon dargestellt. Nadeln aus A.; F. 149°; zl. in w. A.; ll. in Bzl. — *2-Methyl-5-acetaminophenyl- β -phenyl- α -oxyvinylketon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus der ebenbeschriebenen Oxidoverb. in sd. A. mittels wss. NaOH. Prismen aus verd. Methylalkohol; F. 130—131°; sll.; gibt mit FeCl_3 eine dunkelviolettbraune Färbung. — *2-Benzyl-3,2-methyl-5-acetaminophenylchinoxalin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ON}_2$. Vielflächige Krystalle aus A.; F. 124—125°; zl. in w. A. — *3-Methyl-6-acetaminobenzoylphenyloxidoäthan*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Mittels 3-Methyl-6-acetamino- ω -chloracetophenon dargestellt. Nadeln aus A.; F. 140°; wl. in k. A. — *5-Methyl-2-benzal-3-keto-2,3-dihydroindol* (V). Aus der ebenbeschriebenen Oxidoverb. in sd. A. mittels wss. NaOH. Orangefarbene Blätter aus A.; F. 197°; zl. in w. A.; entfärbt KMnO_4 in Aceton; wird beim Kochen mit alkoh. KOH zers. — *4-Methyl-3-acetaminobenzoylphenyloxidoäthan*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Aus 4-Methyl-3-acetamino- ω -chloracetophenon. Nadeln aus A.; F. 152°; ll. — *p-Acetaminobenzoylphenyloxidoäthan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$. Aus p-Acetamino- ω -chloracetophenon. Farblose Blätter; F. 157°; ll. in Bzl. und w. A. — *p-Acetaminophenyl- β -phenyl- α -oxyvinylketon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$. Aus der ebenbeschriebenen Oxidoverb. in sd. A. mittels wss. NaOH. Gelbliche Prismen aus Methylalkohol; F. 125—126°; ll.; gibt mit FeCl_3 eine dunkelviolettbraune Färbung. — *2-Benzyl-3-p-acetaminophenylchinoxalin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ON}_2$. Nadeln aus A.; F. 199°. — *α -Phenyl- γ -p-acetaminophenyl- γ -keto- α -oxy- β -chlorpropan*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus der zuletzt beschriebenen Oxidoverb. mit HCl-haltigen A. Blätter aus A.; F. 206° (Zers.); wl. in A.; gibt mit Na in A. die Oxidoverb. zurück. — *p-Aminobenzoylphenyloxidoäthan* (VI). Aus p-Amino- ω -chloracetophenon. Gelbliche Blätter aus A.; F. 119°; gibt mit Essigsäureanhydrid das p-Acetaminobenzoylphenyloxidoäthan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1457—65. 20/10. [29.8.] Upsala. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

W. Dieckmann, *Über die isomeren Formylphenylessigester*. Die Isomerieverhältnisse des Formylphenylessigsäureäthylesters hat Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

49. 2213; C. 1916. II. 803) dahin geklärt, daß neben dem fl. α -Ester nur der γ -Ester vom F. 110° als selbständige Form aufzufassen ist, während die Ester von niedrigerem F. sich als γ -Ester erwiesen haben, dessen F. durch Alkaligehalt herabgesetzt ist. Analoge Verhältnisse finden sich bei dem γ -Formylphenylessigsäuremethylester. (WISLICENUS. LIEBIGS Ann. 413. 206; C. 1917. I. 400.) wieder. α - und γ -Methylester haben sich nach der Bromtitration in frisch bereiteter alkoh. Lsg. als reine Enolform erwiesen, während beide α -Ester im Schmelzfluß neben dem Brom addierenden Enolester den noch nicht isolierten Aldoester enthalten. In Lösungsmitteln erweist sich das Gleichgewicht ebenso wie bei Keto-Enol-isomeren als abhängig vom Lösungsmittel entsprechend der Proportionalitätsregel von K. H. MEYER. Eine auffallende Abweichung von dieser Regel zeigt der Enolgehalt in den alkohol. Lsgg. des Formylphenylessigesters. Diese Abweichung hat sich aus der B. von Alkoholadditionsprodd. erklärt. Von besonderem Interesse ist die schon früher mitgeteilte Beobachtung, daß die Alkoholanlagerung beim γ -Ester viel schneller verläuft als beim α -Ester. Die Geschwindigkeit der Alkoholanlagerung, die sich durch Bromtitration des Enols gut bestimmen läßt, entsprach der Gleichung für umkehrbare monomolekulare Rkk. Die Unters. der Rk. hat nun ergeben, daß ihre Geschwindigkeit in hohem Grade von katalytischen Einflüssen abhängig ist: diese Beobachtungen gewähren einen gewissen Einblick in das Verhalten der isomeren Ester in alkohol. Lsg. Die gute Konstanz der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten bei Ggw. von Salzsäure läßt erkennen, daß in saurer Lsg. eine Umwandlung der isomeren Ester ineinander nur sehr langsam eintritt. Die bei Ggw. von alkalischen Reagenzien beobachteten Verhältnisse dagegen führen zu dem Schluß, daß die wechselseitige Umlagerung der Isomeren durch Alkali stark beschleunigt wird.

Der von ihm vertretenen Auffassung der isomeren α - und γ -Ester als cis-trans-isomere Enole stellt WISLICENUS selbst entgegen, daß die γ -Ester keine Eisenchloridreaktion zeigen und kein eigenes schwerlösliches Kupfersalz bilden. Diese Abweichung von dem typischen Verhalten der Enole verliert nun an Gewicht durch die Beobachtung, daß sie sich bei den Hydroresorcinen, die zweifellos Enole sind, wieder findet. Da ferner die Hydroresorcine nach den Leitfähigkeitsbest. besonders stark ausgeprägten Säurecharakter besitzen, so erscheint auch der seinerzeit von WISLICENUS aus dem Verhalten der γ -Ester gezogene Schluß, daß sie nur sehr schwach saure Eigenschaften besäßen, nicht mehr begründet. Eine befriedigende Deutung für das anomale Verhalten der Hydroresorcine und γ -Ester vermag die Annahme zu geben, daß in den farbigen Ferrisalzen und wfl. Kupfersalzen anderer Enole innere Komplexsalze oder „Konjugierte Enolsalze“ mit einer Nebenvalenzbindung zwischen Metall und Carbonylsauerstoff vorliegen. Man kann annehmen, daß die Unfähigkeit der Hydroresorcine und γ -Ester zur B. solcher konjugierter Enolsalze auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen ist. Fast man die γ -Ester als mit den α -Estern stereoisomere Enolester auf, so läßt sich das Gesamtverhalten der Formylphenylessigeste befriedigend deuten, wenn man zu der, später von ihm selbst wieder verworfenen, Annahme von WISLICENUS zurückkehrt, daß die in fester Form allein beständigen Alkalisalze des α -Esters in wss. Lsg. zu den Salzen der stereoisomeren γ -Ester isomerisiert werden. Die Umlagerung von γ - in α Ester vollzieht sich wahrscheinlich über die Aldoform.

Eine sehr einfache Aufklärung hat die Veränderung gefunden, welche die Formylphenylessigeste beim Aufbewahren unter Luftzutritt erfahren. Das Prod. dieser Veränderung hat sich als Phenylglyoxylsäureester erwiesen und verdankt seine Entstehung einer anscheinend sehr glatt verlaufenden Autoxydation im Sinne der Gleichung:



In gleicher Richtung verläuft auch die Oxydation des Formylphenylessigesters mit Permanganat in neutraler oder alkalischer Lsg. Schließlich sei erwähnt, daß die Spaltung des Formylphenylessigesters in *Phenylacetaldehyd*, CO_2 und A., die mit verd. H_2SO_4 nicht gelingt, sich durch Kochen mit verd. Essigsäure leicht erreichen läßt.

Experimentelles. Titration der Formylphenylessigester nach K. H. MEYER. Die Titrationsergebnisse lassen sich im Ref. nicht wieder geben. Bestimmt wurden für α - und γ -Formylphenylessigsäuremethyl- und äthylester der Enolgehalt unter verschiedenen Bedingungen, die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur, das Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln, die Umwandlungsgeschwindigkeit in Methyl- und Äthylalkohol und die Reaktionsgeschwindigkeit in A. bei Ggw. von Natriumacetat und von Pyridin. α - und γ -Formylphenylessigsäureäthylester oxydiert sich beim Stehen an der Luft unter B. von Ameisensäure und *Phenylglyoxylsäureäthylester*, ebenso durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in k. neutraler Lsg. Beim Kochen mit 90%iger Essigsäure liefert Formylphenylessigsäureester *Phenylacetaldehyd*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1375—86. 22/9. [13/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. der Wissenschaften.) POSNER.

Adolf Sonn und Albert Schellenberg, *Über die katalytische Reduktion von ω -Nitrostyrolen*. Die Vf. untersuchen, ob sich ω -Nitrostyrole durch Anwendung katalytischer Hydrierungsmethoden in der Kälte in gesättigte Nitrokörper überführen lassen. Als Katalysator wird nach WILLSTÄTTER hergestelltes Platinschwarz, als Lösungsmittel A. und Eg. benutzt. Ein Vers. mit kolloidalem Palladium nach PAAL führte im allgemeinen zu demselben Ergebnis. Bei der Verwendung von A. wird etwa die zur Sättigung der doppelten Bindung nötige Menge Wasserstoff verbraucht; aber die erwarteten Nitroverb. bilden sich nicht. Man erhält vielmehr Verb., die aus 2 Mol. des angewandten Nitrostyrols unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff entstanden sind; Nitrostyrol gibt die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, und Piperonylidennitromethan die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$. Ersterer kommt die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und letzterer die Formel $\text{H}_2\text{C} : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : \text{O}_2 : \text{CH}_2$ zu. Die Verb. sind gegen sodaalkal. Permanganatlg. beständig, sind also gesättigt. Nach der Analyse der Na-Verb. sind zwei salzbildende Gruppen im Mol. vorhanden. Bei der Kupplung mit Benzoldiazoniumacetat entstehen Dihydrazone, wodurch die Ggw. von zwei primären Nitrogruppen erwiesen ist. Damit stimmt überein, daß bei der Einw. von überschüssigen Brom auf die alkal. Lsg. Tetrabromderivate entstehen. Durch Behandlung der Na-Salze mit Permanganat lassen sich die Verb. zu den entsprechenden Bernsteinsäuren: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{H}_2\text{C} : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : \text{O}_2 : \text{CH}_2$ oxydieren. Bei der Reduktion in A. entstehen je 2 isomere Verb. (α und β) der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ und $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$. Die β -Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ aus Piperonylidennitromethan besitzt die gleiche Konstitution wie die α -Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ und ist mit ihr stereoisomer. Für die β -Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ konnte infolge Materialmangel der Konstitutionsbeweis nicht erbracht werden; vermutlich ist sie stereoisomer mit der entsprechenden α -Verb. Bei der Reduktion in Eg. ist die Wasserstoffabsorption doppelt so stark als in A. Die Ausbeuten an Kondensationsprodd. sind geringer; von der Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ läßt sich die β -Verb. überhaupt nicht auffinden. Neben viel harzigen und amorphen Prodd. lassen sich hier die *Oxime des Phenylacetaldehyds* und des *Methylendioxyphenylacetaldehyds* isolieren.

α, δ -Dinitro- β, γ -diphenylbutan. α -Verb., $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus ω -Nitrostyrol mittels Wasserstoffs in Ggw. von Platinschwarz in absol. A. neben der isomeren β -Verb. oder in Eg. neben dem Oxim des Phenylacetaldehyds. Nadeln aus Bzl. und Xylol, Tafeln aus Aceton, anscheinend hexagonale

Prismen aus den anderen Lösungsmitteln; bräunt sich beim langsamen Erhitzen oberhalb 210°, sintert von 230° an und schm. dann bei 238°; unl. in W. und Ä.; kaum l. in Lg.; wl. in A. und Chlf.; zl. in Aceton, Essigester, Eg.; etwas weniger l. in Bzl. Entfärbt sehr langsam sodaalkal. Permanganatlg. Bei der Oxydation des Natriumsalzes in W. mittels Kaliumpermanganatlg. entsteht die β -*symm.*-Diphenylbernsteinsäure. Vielleicht ist mit der α -Verb. das von BOUVEAULT und WAHL (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1147; C. 1902. II. 21) erhaltene Prod. vom F. 240° identisch. — *Na-Verb.*, $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus der Nitroverb. mittels Natriummethylats auf dem Wasserbade. Weiße Flocken; zieht begierig W. an; verharzt an der Luft unter Braunfärbung. — *Tetrabromderivat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus der α -Verb. in Methylalkohol und Natriummethylatlg. mittels 2%ig. Bromwassers. Prismen aus Äthylenchlorid; schm. beim langsamen Erhitzen bei 219° (Zers.); unl. in Ä. und Lg.; kaum l. in Aceton und A.; swl. in Chlf., Eg. u. CCl_4 ; zwl. in Bzl.; zl. in Äthylenchlorid. — *Dihydrason*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus der α -Verb. in Methylalkohol und Natriummethylatlg. mittels Benzoldiazoniumacetatlg. unter Eiskühlung. Gelbe Prismen aus Xylol; schm. beim langsamen Erhitzen bei 213–214° (Zers.); zwl. in Chlf.; zl. in h. Xylol, sonst swl. oder kaum l. — α, δ -Dinitro- β, γ -diphenylbutan. β -Verb., $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Perlmutterglänzende, oft viereckige Schuppen aus Lg.; schm. beim langsamen Erhitzen bei 97–98°; zers. sich gegen 190°; sl. in Ä., Chlf., Eg. und w. A.; äußerst ll. in Bzl.; wl. in k. Bzl. — α, δ -Dinitro- β, γ -di-3,4-methylenedioxyphenylbutan. α -Verb., $\text{H}_2\text{C} : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}_2 : \text{CH}_2$. Aus Piperonyldinitromethan mittels Wasserstoffs in Ggw. von Platin in absol. A. neben der β -Verb. oder in Eg. neben dem Oxim des Homopiperonals oder in Ggw. von kolloidalem Palladium in A. neben der β -Verb. Prismen aus Eg., beginnt beim langsamen Erhitzen sich oberhalb 220° zu bräunen, sintert von 234° an, schm. bei 249° (Zers.); unl. in W., Lg. und Ä.; kaum l. in A. und Bzl., swl. in Chlf., zl. in h. Eg. Entfärbt sodaalkal. Permanganatlg. — *Na₂*· $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$. Ist sehr hygroskopisch; verharzt an der Luft. — *Tetrabromderivat*, $\text{H}_2\text{C} : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}_2 : \text{CH}_2$; schm. beim langsamen Erhitzen bei 201°; unl. in W., Ä., Lg.; kaum l. in A.; wl. in CCl_4 , Eg., Bzl.; zl. in w. Chlf.; ll. in h. Äthylenchlorid. — *Dihydrason*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5 : \text{O}_2 : \text{CH}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5 : \text{O}_2 : \text{CH}_2) \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Plättchen aus Xylol; schm. beim langsamen Erhitzen bei 209° (Zers.); unl. in Ä., Lg., A.; wl. in Bzl. und Chlf.; zwl. in Eg. und Xylol. — *symm.*-Di-3,4-methylenedioxyphenylbernsteinsäure, $\text{H}_2\text{C} : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}_2 : \text{CH}_2$. Aus dem Natriumsalz der α -Verb. in W. mittels 4%ig. Kaliumpermanganatlg. Prismen aus Eg.; bräunt sich beim langsamen Erhitzen von 230° an, sintert oberhalb 255°, schm. gegen 259° (Zers.); unl. in Ä., Lg., Chlf.; fast unl. in A.; wl. in Bzl. — $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Färbt sich am Licht dunkel. — α, δ -Dinitro- β, γ -di-3,4-methylenedioxyphenylbutan. β -Verb., $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$. Prismen aus Bzl.; farblose oder gelbliche Tafeln aus anderen Lösungsmitteln; F. 173° (Zers.); fast unl. in A.; unl. in Lg. und Ä.; zwl. in Bzl.; zl. in Chlf., ll. in w. Eg. — $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$. Verharzt an der Luft. — *Tetrabromderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_4$. Gelbe Tafeln aus Lg.; Prismen aus CCl_4 ; ll. in Chlf.; sl. in h. Bzl.; zl. in Ä. und Eg.; zwl. in Lg. und A.; swl. in CCl_4 . — *Dihydrason*, $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_6$. Nadeln aus Xylol; schm. beim langsamen Erhitzen bei 186° (Zers.); unl. in Lg.; kaum l. in Ä. und A.; wl. in Chlf.; zl. in sd. Xylol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1513–25. 20/10. [28/9.] Königsberg i. Pr., Chem. Inst. der Univ.)

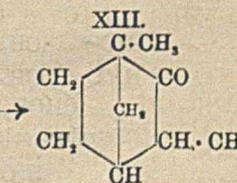
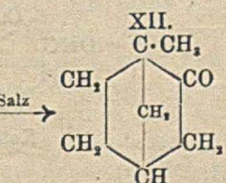
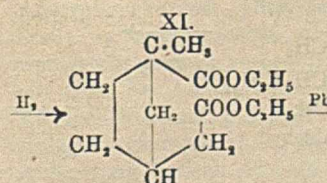
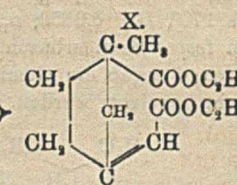
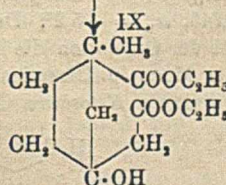
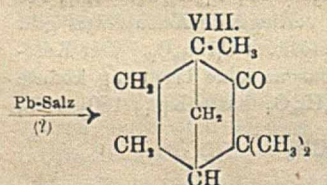
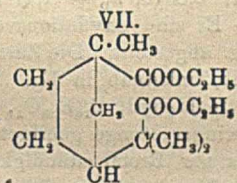
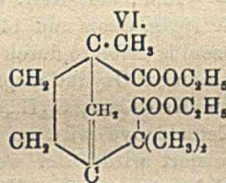
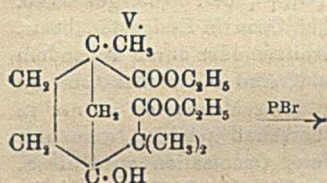
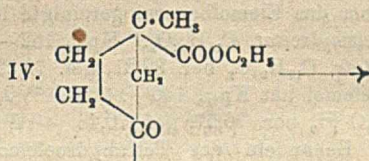
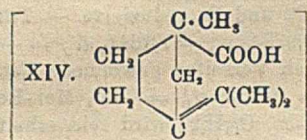
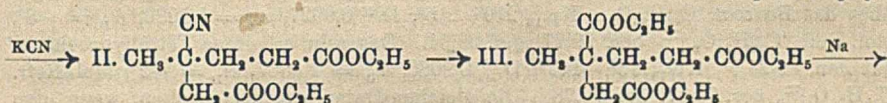
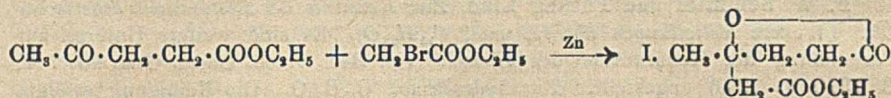
SCHMIDT.

L. Ruzička, *Die Totalsynthese des Fenchons*. Zur Feststellung der Konstitution des Fenchons ist dasselbe auf einem neuen Wege totalsynthetisch hergestellt. Als Ausgangspunkt für einen stufenweisen Aufbau des Fenchons diente ein Spal-

tungsprod. der β -Fencholensäure (XIV.), die Methylcyclopentanoncarbonsäure (IV.), deren Konstitution feststeht, da sie beim Oxydieren α -Methylglutarsäure liefert. Aus der Ketonensäure läßt sich durch Kondensation der Ester mit α -Bromisobuttersäureester (Formel IV.—VI.) die der Homocampfersäure entsprechende, noch unbekannte Homofenchonsäure (VII.) herstellen. Letztere ist eine Methylcamphen-säure; durch Dest. des Pb-Salzes muß α -Methylcamphenilol (SEMMLERs Fenchon) erhalten werden. Für die zur Synthese der Methylketonsäure nötige Methylbutan-tricarbonsäure (III.) ist wegen des mittleren quaternären C-Atoms die Malonester-synthese nicht verwendbar. Dieselbe konnte durch Anlagerung von KCN an den aus Lävulinester u. Bromessigester hergestellten Lactonester (I.) gewonnen werden. Dies wäre eine allgemeine Methode für die Darst. von Butantricarbonsäuren mit mittlerer tertiärer Carboxylgruppe. Die Zers. des homofenchonsauren Pb führt hauptsächlich zu KW-stoffen. Die Anhäufung von Methylresten in der Nähe der CO-Gruppe scheint die Ringschließung bei diesen Verbb. zu erschweren, im Gegen-satz zu der B. monocyclischer Ketone, was wohl auf die besonderen sterischen Verhältnisse im Pentoceansystem zurückzuführen sein wird. Die Synthese des Fenchons ist daher auf anderem Wege versucht, u. zwar durch Methylierung des Methylnorcamphers (XII.). Dieser ist aus Methylnorhomocampfersäure (XI.), die durch Kondensation von Methylcyclopentanoncarbonester mit Bromessigester (IX. bis XI.) erhalten ist, hergestellt. Bei der zweimaligen Methylierung bildet sich neben dem als Fenchosantonon (XIII.) bezeichneten Zwischenprod. reines r-Fen-chon (VIII.). Infolge seiner leichteren Semicarbazonbildung läßt sich das Fenchosantonon leicht vom Fenchon trennen. Da sich dieses *synthetische Fenchon* mit dem natürlichen *d-l-Fenchon* als identisch erwies, so ist hiermit dessen *Total-synthese* bewirkt, u. die *Richtigkeit der Semmlerschen Formel* einwandfrei festgestellt. Der Methylnorcampher weist alle dem Campher und Fenchon gemeinsamen-Merkmale auf. Diese Methode dürfte für die Synthese des Camphers, bezw. des Iso-fenchons, sowie anderer Ketone des Pentoceansystems verwendbar sein.

Experimenteller Teil. *Lävulinester*. 310 g Lävulinsäure in 600 ccm abs. A. werden mit 30 ccm gesättigter abs. alkoh. HCl 24 Stdn. gekocht, der A. abdestilliert u. der Rückstand in Ä. neutralisiert. — *2-Methyl-2-cyan-1,4-butantricarbonester*, $C_{12}H_{16}O_4N$ (II.). 27 g des Lactonesters aus Lävulinester und Bromessigester (hergestellt in Bzl.) werden mit 10 g (= 1 Mol.) feingepulvertem KCN 8 Stdn. auf 240—250° unter Natronkalkabschluß erhitzt. Das Reaktionsprod. wird mit Jodäthyl erhitzt. Kp_{13} 179—180°. — *2-Methyl-1,2,4-butantricarbonester*, $C_{14}H_{20}O_6$ = III. Zur Herst. des Tricarbonesters werden 125 g Lactonester mit 60 g KCN ($1\frac{1}{2}$ Mol.) 8 Stdn. auf 200—220° erhitzt und nach Zusatz von 200 g konz. H_2SO_4 u. 400 ccm absol. A. 10 Tage auf 120° erhitzt. K_{13} 175—178°, hellgefärbtes, dünnfl. Öl. — *1-Methyl-3-keto-1-cyclopentancarbonsäure*, $C_7H_{10}O_3$ = IV. 60 g Tricarbonester in 200 ccm Bzl. werden mit 5,5 g gepulvertem Na (1,1 Mol.) 1 Stde. am Wasserbade erwärmt. Die Fl. wird mit Eis und verd. H_2SO_4 behandelt, das in Bzl. gelöste Öl wird nach dem Abdestillieren des Bzl. mit 50 ccm konz. HCl und 150 ccm W. 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zähes, farbloses Öl, Kp_{13} ca. 170°. — *Semicarbazon*, $C_8H_{15}O_3N_3$, aus W., F. 189—190°. — *Äthylester*, $C_9H_{14}O_3$. Kp_{13} 115°. Dünnfl., farbloses Öl. — *Oxyhomofenchonsäureäthylester*, $C_{15}H_{20}O$ = V. 20 g Kestoester und 23 g α -Bromisobuttersäureester (je 1 Mol.) werden mit 8 g (etwas über 1 Mol.) Zinkspänen in 80 ccm Bzl. erhitzt. Kp_{13} 171—173°. Dünnfl., farbloses Öl. — *Dehydrohomofenchonsäureäthylester*, $C_{15}H_{14}O_4$. B. durch Behandeln des Oxyesters mit PBr_3 in Chlf. Kp_{13} 152—153°. Farbloses, dünnfl. Öl. — *Dehydrohomofenchonsäure*, $C_{11}H_{16}O_4$ (aus Ä.), F. 176—177°. Kleine Nadelchen. Die isomere S. ergibt kleine, kompakte, durchsichtige Krystalle vom F. 110—111°. — *Homofenchonsäureäthylester*, $C_{15}H_{20}O_4$ = VII. Die Reduktion erfolgte mit H_2 in Eg. bei Ggw. von Pla-

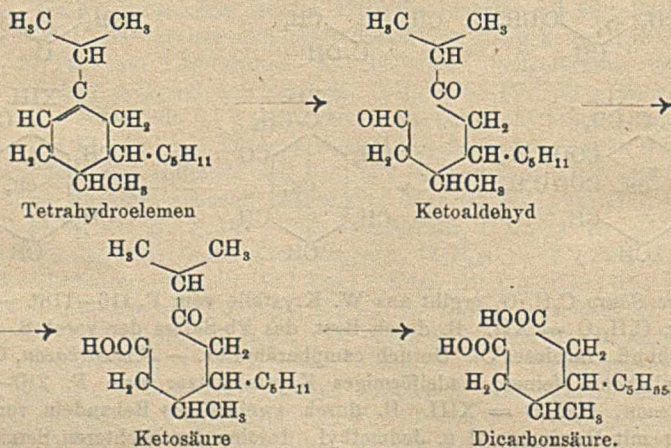
tinmoehr. Kp.₁₅ 150—155°. — *Homofenchonsäure*, C₁₁H₁₄O₄, mehrfach aus W. feine Kryställchen vom F. 167—168°. — *Homofenchonsaures Pb* ergibt bei der trockenen Dest. nur geringe Mengen von d-l-Fenchon. — *Dehydromethylnorhomocampfersäureäthylester*, C₁₃H₂₀O₄ = X. 12 g Methylcyclopentanoncarbonester und 12 g Bromessigester werden mit 6 g Zn in 30 ccm Bzl. kurz erwärmt. Der nebenbei gebildete Oxyester (IX.) wird mit PBr₂ in Chlf. in den Ester (X.) umgewandelt. Kp.₁₅ 148 bis 152°. — *Methylnorhomocampfersäureäthylester*, C₁₃H₂₂O₄ = XI. 6,2 g Dehydroester werden in 30 ccm absol. Ä. mit 4 g Platinmoehr reduziert. Kp.₁₄ 147—149°.



— Die freie Säure C₉H₁₄O₄ ergibt aus W. Krystalle vom F. 116—118°. — *Methylnorcampher*, C₉H₁₂O = XII. B. durch Best. des Pb-Salzes der vorst. S. Kp.₁₅ 60 bis 61°. Dünfl., farbloses Öl. Geruch campherähnlich. — *Semicarbazon*, C₉H₁₁ON₂. Aus Methylalkohol feines, nadelförmiges Krystallpulver vom F. 210—211°. — *Fenchosantonon*, C₉H₁₄O = XIII. B. durch zweimaliges Behandeln von Methylnorcampher mit Natriumamid u. Jodmethyl. Infolge der leichteren Semicarbazon-

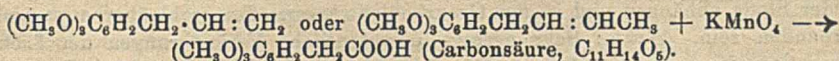
bildung von dem *r*-Fenchon trennbar. Das Fenchon wird mit Wasserdampf aus dem Gemisch abgetrieben. F. des Fenchosantenonsemicarbazons, $C_{10}H_{17}ON_3$, aus Methylalkohol 208–209°, glänzende Nadelchen. — *Oxim*, aus PAe. grüßliches Krystallpulver, F. 98–99°. — *Synthetisches r-Fenchon*, $C_{10}H_{16}O$ (VIII.). Kp.₁₂ 72 bis 73°. — *Oxim*, $C_{10}H_{17}ON$. F. 158–159° (aus Methylalkohol). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1362–74. 22/9. [14/8.] Zürich. Chem. Inst. der Eigenöss. techn. Hochschule.) STEINHORST.

F. W. Semmler und Futung Liao, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weitere Mitteilungen über Elemol, $C_{15}H_{26}O$).* Es sind weitere Unterss. zur Feststellung der Konstitution des *Elemols* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 794; C. 1916. I. 1239) angestellt. *Tetrahydroelemol*, $C_{15}H_{30}O$. Die Reinigung erfolgte über das *Benzoat*, $C_{22}H_{34}O_2$. Kp.₁₈ 210–215°, D.²⁰ 0,9927, $n_D = 1,5092$, $\alpha_D = -8^\circ$, Mol.-Refr. $C_{22}H_{34}O_2 \bar{F}_3$ ber. 99,77, gef. 99,31. Das rein erhaltene Tetrahydroelemol hat den F. 35,5°, Kp.₁₈ 138–142°, D.²⁰ 0,9080, $n_D = 1,4807$, $\alpha_D = -2^\circ$, Mol.-Refr. $C_{15}H_{30}O \bar{F}_0$ ber. 70,57, gef. 70,78. Die gleichen Daten wurden erhalten, wenn man das über das Elemolbenzoat gereinigte Elemol mit Pt und H_2 reduzierte. — *Tetrahydroelemylacetat*, $C_{17}H_{28}O_2$. Kp.₁₂ 152–155°, D.²⁰ 0,9304, $n_D = 1,4641$, $\alpha_D = +2^\circ$, Mol.-Refr. $C_{17}H_{28}O_2$ ber. 80,21, gef. 79,52. Das durch Verseifen gewonnene Tetrahydroelemol hat Kp.₁₄ 140–143°, D.²⁰ 0,9039, $n_D = 1,4732$, $\alpha_D = -2^\circ$, Mol.-Refr. $C_{15}H_{30}O \bar{F}_0$ ber. 70,57, gef. 70,48. — *Tetrahydroelemen*, $C_{15}H_{28}$, wird rein erhalten durch Behandeln des Tetrahydroelemols mit Ameisensäure. Kp.₁₂ 118–120°, D.²⁰ 0,8576, $n_D = 1,4760$, $\alpha_D = -15,2^\circ$, Mol.-Refr. $C_{15}H_{28} \bar{F}_1$ ber. 68,65, gef. 68,40. — Es sind Oxydationsverss. mit 1%ig. Ozon und 14%ig. Ozon in Essigester, bezw. Eg. angestellt. Die Zers. des Ozonids erfolgte durch Erhitzen oder durch Behandeln mit Zinkstaub in Eg. Die erhaltenen Oxydationsprodd. sind ein Monoketon, ein Ketoaldehyd, $C_{15}H_{28}O_2$, und eine Ketosäure, $C_{15}H_{28}O_3$. Das Monoketon ist nur in geringer Menge gebildet, der Ketoaldehyd wird im Überschuß gebildet, wenn nur bis zur Brombeständigkeit ozonisiert wird. Bei weiterer Ozonisation wird die S. als Hauptprod. gebildet. — *Indifferente Anteile*. Vorlauffraktion I. Kp.₁₀ 120 bis 140°, D.²⁰ 0,9374, $n_D = 1,4687$, $\alpha_D = -7^\circ$. Hauptfraktion II, $C_{15}H_{28}O_2$. Kp.₁₀ 140 bis 170°, D.²⁰ 0,9552, $n_D = 1,4745$, $\alpha_D = -5,2^\circ$. Der vorliegende *Ketoaldehyd* gibt ein festes Semicarbazon und bei der Oxydation die Ketosäure $C_{15}H_{28}O_3$. Der Ketoaldehyd ergab ein Gemisch eines Mono- u. Disemicarbazons, eine Trennung konnte nicht erreicht werden. Die erhaltene *Ketosäure* $C_{15}H_{28}O_3$ hatte Kp.₁₀ 180–193°



D.²⁰ 0,9983, $n_D = 1,4703$, $\alpha_D = -4^\circ$. Die gleiche S. wurde aus den sauren Anteilen der Ozonisationsprodd. erhalten. $Kp_{.10}$ 180–205°, D.²⁰ 0,9985, $n_D = 1,4759$, $\alpha_D = -4^\circ$. Die S. ergab den *Methylester* $C_{16}H_{30}O_8$ vom $Kp_{.10}$ 165–170°. — Durch Oxydation der Ketosäure $C_{15}H_{28}O_8$ mit alkal. Bromlsg. ist eine *Dicarbonsäure*, $C_{15}H_{22}O_4$, erhalten, $Kp_{.10}$ 180–205°, D.²⁰ 1,100, $n_D = 1,4792$, $\alpha_D = -8^\circ$. — Ohne daß damit die Stelle der Seitenketten festgelegt wäre, so kommen für das Tetrahydroelemen und seine Oxydationsprodd. die Formelbilder auf S. 738 in Frage.

Das Elemol enthält, wenn es nicht über das Benzoat gereinigt ist, ziemlich viel Verunreinigungen, wovon eine Fraktion isoliert wurde $Kp_{.10}$ 135–140°, D.²⁰ 0,9670, $n_D = 1,5171$, $\alpha_D = -3,6^\circ$, entweder liegt ein fl. Isomeres des Elimicins vor oder aber ein in naher Beziehung zu diesem stehender Phenoläther. Dieser Schluß ist gezogen aus der Beobachtung, daß Rohelemen mit $KMnO_4$ in Aceton eine Carbonsäure $C_{11}H_{14}O_5$ ergibt, diese S. ist mit Trimethylmonogallussäure, $C_{11}H_{14}O_5$, isomer. Die B. ist sicher aus der Beimengung des Rohelemens entstanden:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1286–91. 22/9. [13/8.] Breslau.)

STEINHORST.

A. Hantzsch, *Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Lichtabsorption gelöster Stoffe*. Vf. wendet sich gegen die Ansicht (vgl. WISLICENUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 250; C. 1917. I. 643), daß die Möglichkeit einer Addition von A. die chemischen wie auch die physikalischen Methoden zur Best. von Keto-Enolgleichgewichten unsicher mache, was dann natürlich auch für die nicht isolierbaren Additionsprodd. von gel. Stoffen mit Lösungsmitteln, die sogenannten Solvate, und für die Best. von Isomeriegleichgewichten nach optischen Methoden überhaupt gelten würde. Vf. begründet in vorliegender Arbeit, daß derartige Zweifel für die Methode der Lichtabsorption nicht berechtigt sind. Die Annahme, daß derartige Additionsprodd. die Genauigkeit der Best. nicht wesentlich beeinflussen, darf nach den folgenden Nachweisen für die Absorptionsmethode allgemein gemacht werden; insbesondere auch dann, wenn im Unterschiede zum Acetessigester und den meisten isomerisierbaren Verbb. isolierbare feste Verbb. des stark absorbierenden Stoffes mit optisch so gut wie indifferenten Lösungsmitteln bestehen. Ein solcher Stoff ist das *Trinitrotriphenylcarbinol*, $HO \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2)_3$. Es bildet mit fast allen üblichen Lösungsmitteln feste Additionsprodd., und zwar auch mit den beiden chemisch und optisch extremsten Medien Methylalkohol und Chlf. — *Methylalkoholverb.* $HO \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2)_3, CH_3OH$. — *Chloroformverb.* $HO \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2)_3, CHCl_3$. Krystalle. Verliert sehr rasch Chlf. Diese beiden Additionsprodd. besitzen nun fast identische Absorptionskurven. Dies beweist, daß bloße Anlagerungen optisch indifferenten Stoffe an ausgesprochen absorbierende Stoffe von unveränderlicher Konstitution wenigstens dann zu vernachlässigen sind, wenn wesentliche konstitutive Änderungen mit Hilfe der Absorptionsmethode nachgewiesen werden sollen. Schon früher hat Vf. nachgewiesen, daß auch W., wenn es ohne konstitutive Änderung hydratische Anlagerungsprodd. bildet, in diesen optisch indifferent ist. Allerdings bleibt durch Anlagerung optisch durchlässiger Lösungsmittel an stark lichtabsorbierende Stoffe die Absorption nicht völlig unverändert, aber die optischen Änderungen sind sehr gering. Man darf also schließen: Wenn ein stark absorbierender, bzw. farbiger Stoff in verschiedenen optisch durchlässigen Medien seine Absorption zwar prinzipiell beibehält, aber in den verschiedenen Lösungsmitteln sehr schwach graduell verändert, so bedeutet dies das Vorhandensein von „heterogenen Assoziationen“ oder von sogenannten Solvaten. Wenn aber durch nicht absorbierende Lösungsmittel die Lichtabsorption stark absorbierender Stoffe prinzipiell verändert wird, so beruht

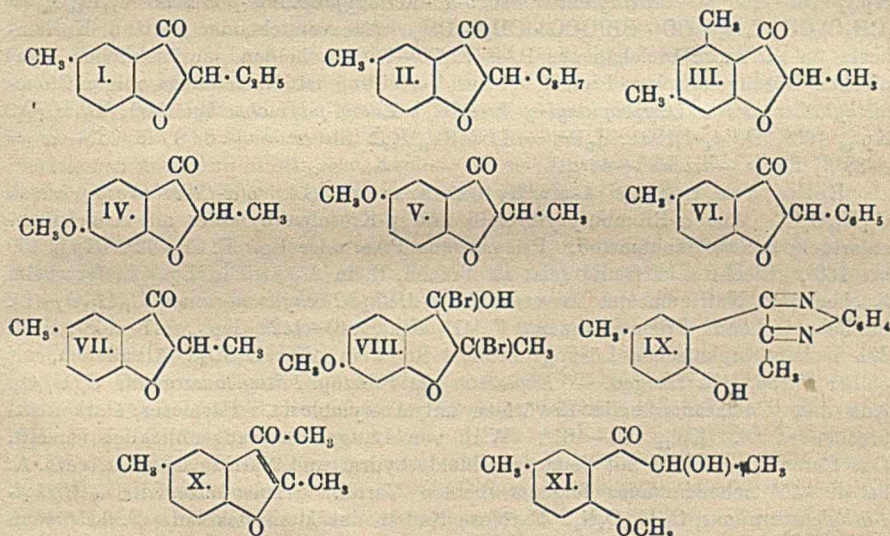
dies auf einer wesentlichen konstitutiven Änderung. Diese Wrkg. ist aber keine katalytische, sondern eine chemische und dadurch bedingt, daß sich die Stabilitätsverhältnisse zwischen stabilen und metastabilen Isomeren im festen oder gelösten Zustand verändern und sogar umkehren können. Diese Wrkg. von Lösungsmitteln auf isomerisierbare Stoffe ist natürlich scharf zu sondern von den direkten chemischen Rkk. unter B. neuer Stoffe.

Hiernach gibt es also zwei prinzipiell scharf zu trennende Wrkgg. lösender Stoffe auf gel. Stoffe: 1. Chemisch wesentliche Wrkgg. unter Änderung der Konstitution, und zwar nicht nur durch Veränderung der Struktur unter Veränderung von Hauptvalenzbindungen, sondern auch durch Veränderung von Komplexen durch Betätigung von Nebenvalenzbindungen. Wrkg.: Wesentliche Veränderung der Lichtabsorption. — 2. Chemisch unwesentliche Wrkgg. durch lockere Vereinigung zu Solvaten oder heterogenen Assoziationsprodd. durch Betätigung geringer Restaffinitäten beider Stoffe. Derartige Assoziationen werden vom Sättigungsgrade beider Stoffe abhängen und in den Grenzkohlenwasserstoffen wohl überhaupt nicht vorhanden sein. Wrkg.: Sehr geringe unwesentliche Veränderungen der Lichtabsorption, die in ganz gesättigten Lösungsmitteln praktisch zur optischen Konstanz wird. Lösungsmittel sind danach chemisch zu definieren als Fl., die mit gel. Stoffen entweder gar keine nachweisbaren Solvate oder nur unter unwesentlicher optischer und chemischer Veränderung heterogene Assoziationsprodd. bilden, die aber isomerisierbare oder tautomere Stoffe dadurch anscheinend optisch u. chemisch wesentlich verändern können, daß sie die Stabilitätsverhältnisse zwischen stabilen und metastabilen Isomeren durch Veränderung der Stabilität ihrer Solvate verschieben und alsdann indirekt optisch u. chemisch sehr bedeutende Verschiebungen von Lösungsgleichgewichten und in festem Zustande sogar die Stabilisierung an sich labiler Isomeren bewirken können. Daß es sich bei den indirekten umlagernden Wrkgg. auch um feinere Atomverschiebungen handeln kann, zeigt die Arbeit auf S. 726. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1413—21. 20/10. [29/6.]) POSNER.

K. v. Auwers und W. Müller, Weitere Untersuchungen über die Bildung und Öffnung des Cumaranonringes. Die Umwandlung der Haloide von Benzalcumarononen in Flavonole (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 809; C. 1916. I. 1073) findet statt, wenn durch Alkali der sauerstoffhaltige Ring in jenen Substanzen geöffnet wird, bevor das gleiche Mittel eine Abspaltung von Halogenwasserstoff in der Seitenkette bewirkt, die in erster Linie zu Monohalogenderivaten der Ausgangskörper führt. Ferner wurde festgestellt, daß Substituenten im Benzolkern des Cumarons je nach ihrer Stellung den Verlauf der Rk. nach der einen oder anderen Richtung begünstigen. Sie müssen also entweder die Festigkeit des sauerstoffhaltigen Ringes oder die Neigung zur Abspaltung von Halogenwasserstoff in den Haloiden beeinflussen. Um zu entscheiden, ob die erste wahrscheinlichere Möglichkeit zutrifft, haben die Vf. an Stelle jener Benzalderivate die Cumaranone selbst auf ihr Verhalten gegen spaltende Mittel, und zwar namentlich gegen Semicarbazid und gegen den Sauerstoff der Luft, untersucht und haben weiterhin geprüft, ob umgekehrt zwischen der Leichtigkeit des Ringschlusses und der Struktur der monocyclischen Ausgangsmaterialien bestimmte Beziehungen herrschen.

Es wurde zunächst das Verhalten der Cumaranone I.—VI. gegen Semicarbazid untersucht und mit dem des früher (l. c.) untersuchten 1,4-Dimethylcumarons (VII.) verglichen. Nach den Ergebnissen darf die schon früher wahrscheinliche Ansicht, daß Substituenten in o- und p-Stellung zum Furansauerstoff die Festigkeit des Ringes schwächen, m-ständige aber sie erhöhen, als richtig angesehen werden. Allerdings ist der Einfluß der Substituenten im Benzolkern bei den beiden Rkk.: Übergang in Flavonole und B. von Disemicarbazonen nicht ganz

der gleiche, doch läßt sich dieser Unterschied erklären. Wichtiger ist der Umstand, daß die geringe Reaktionsfähigkeit des dreifach methylierten Körpers III. und des Isopropylderivats II. gegen Semicarbazid ihren Grund nicht nur in der Festigkeit des betreffenden Ringsystems, sondern auch in sterischen Verhältnissen haben können. Man wird daher sagen dürfen, daß für das Verhalten substituierter Cumaranone gegen Semicarbazid im allgemeinen zwei Faktoren maßgebend sind: Einmal die Festigkeit des sauerstoffhaltigen Ringes, die von der Stellung und zum Teil auch von der Natur der Substituenten abhängt, und zweitens die sterischen Einflüsse, die vorhandene o-Substituenten auf die Semicarbazidbildung ausüben können. Ähnlich wie Semicarbazid verhalten sich andere Ketonreagenzien gegen Cumaranone und 1-Oxycumaranone. In vorliegender Arbeit werden die aus den verschiedenen Cumaranonderivaten dargestellten Semicarbazone, Oxime und Chinoxaline beschrieben. Über die Rk. der Cumaranone und 1-Oxycumaranone mit Phenylhydrazinen soll später berichtet werden. Ob zwischen der Neigung der Cumaranone zur Autoxydation und ihrer Struktur ähnliche Beziehungen bestehen wie bei der Aufspaltung durch Ketonreagenzien, ist noch zweifelhaft. Alle bisher untersuchten Cumaranone sind in dieser Hinsicht viel beständiger, als das früher geprüfte 1,4-Dimethylderivat (VII.).



Da der sauerstoffhaltige Ring der Cumaranone mit ungleicher Leichtigkeit aufgespalten wird, so ist es von vornherein wahrscheinlich, daß auch umgekehrt seine B. mit ungleicher Leichtigkeit erfolgt. In der Tat ergab sich hier volle Übereinstimmung. Die p-Substituenten, die die Festigkeit des Ringes vermindern, wirken auch seiner B. bis zu einem gewissen Grade entgegen, und zwar kommt in beiden Fällen dem Methoxyl vor dem Methyl der stärkere Einfluß zu. Entsprechend festigt m-ständiges Methoxyl den Ring u. befördert seine B. Beim Vergleich der einzelnen Cumaranone miteinander fiel ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkalien auf. Namentlich sind die Cumaranone II., III. u. IV. im Gegensatz zu den übrigen in k. wss. Natronlauge kaum l. Über die 1-Brom- u. 1-Oxyderivate der verschiedenen Cumaranone ist nichts besonderes zu bemerken. Bei diesen Verss. gelang es, ein Enolbromid (VIII.) in fester Form zu isolieren.

Experimenteller Teil. Reihe des 1,4-Dimethylcumaranon (VII.).

1,4-Dimethylcumaranon reagiert nicht mit o-Phenylendiamin. Dagegen liefert 1-Oxy-1,4-dimethylcumaranon mit o-Phenylendiamin in sd. Eg. α -Methyl- β -p-kresylchinoxalin, $C_{16}H_{14}ON_2$ (IX.). Farblose Prismen aus Eg., Nadeln aus Methylalkohol, F. 194—195°, tiefgelb l. in Laugen, Salzsäure u. Schwefelsäure, gelb l. in Bzl. — Methyläther des α -Methyl- β -p-kresylchinoxalins, $C_{17}N_2O_2$. Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Aus dem Methyläther des Methyl-p-Kresyl-diketons, mit o-Phenylendiamin in Eg. Verfüztes Nadelchen aus verd. Methylalkohol. F. 96—97°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, gelb l. in Mineralsäuren; mit W. wieder gefällt. — α -Chlorpropionyl-p-kresol liefert beim Lösen in Natronlauge und Behandeln mit Dimethylsulfat nebeneinander folgende beiden Verbb.: Methyläther des 1,4-Dimethyl-2-oxy-cumarons, $C_{11}H_{12}O_2$ (X.). Entsteht auch aus 1,4-Dimethylcumaranon mit Natronlauge u. Dimethylsulfat. Farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp_{18} 124—126°, $D_{17.6}^{17.6}$ 1,0856, $n_D^{17.6}$ 1,54715, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,77$, für $\beta - \alpha = +55\%$, für $\gamma - \alpha = +64\%$. — Monomethyläther des α -Oxypropionyl-p-kresols, $C_{11}H_{14}O_3$ (XI.). Gelbliches Öl, Kp_{18} 154—156°, $D_{18.2}^{18.2}$ 1,0994, $n_D^{18.2} = 1,52630$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,81$, für $\beta - \alpha = +44\%$. [Zum Vergleich wurde dieser Äther noch auf folgendem Wege dargestellt: Methyläther des o- α -Brompropionyl-p-kresols. Aus o-Propionyl-p-kresolmethyläther und Brom in Schwefelkohlenstoff. Kp_{14} 161—163°. — Methyläther des o- α -Acetoxypropionyl-p-kresols, $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3O)(CH_3)C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(OCO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. Aus vorstehender Verb. u. Kaliumacetat in sd. A., Nadelchen aus PAe, F. 70—71°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Liefert bei der Verseifung mit Natronlauge obigen Monomethyläther des α -Oxypropionyl-p-kresols (o-Lactyl-p-kresolmethyläther), $C_{11}H_{14}O_3$. Kp_{16} 160°, $D_{15.4}^{15.4}$ 1,1231, $n_D^{15.3} = 1,53464$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,58$, für $\beta - \alpha = +38\%$, für $\gamma - \alpha = +43\%$.]

Reihe des 1-Äthyl-4-methylcumarons (I.). o- α -Chlorbutyro-p-kresol, $C_{11}H_{13}O_2Cl$. Aus α -Brombutyrylbromid und p-Kresolmethyläther mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Prismen aus PAe. oder Lg. F. 61—62°. Kp_{13} 159 bis 160°. Riecht scharf und reizt zu Tränen, ll. in A., zwl. in Lg. Liefert beim Kochen mit Natriumacetat in verd. A. 4-Methyl-1-äthylcumaranon, $C_{11}H_{12}O_2$ (I.). Süßlich riechende Prismen aus A., F. 41°, Kp_{14} 140—142°, Kp_{18} 147—148°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Rot l. in konz. H_2SO_4 . Allmählich, mit gelber Farbe, l. in Laugen. — Enolacetat des 4-Methyl-1-äthylcumarons, $C_{18}H_{14}O_3$. Aus dem Cumaranon beim Erwärmen mit Acetylchlorid. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl. Kp_{13} 160—161°. Wird von Laugen fast augenblicklich verseift. Das Cumaranon liefert mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in verd. A. bei 40—45° nebeneinander folgende beiden Verbb.: Semicarbazon des 4-Methyl-1-äthylcumarons, $C_{12}H_{15}O_2N_3$. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 195° nach vorhergehendem Erweichen, zwl. in A., swl. in Bzl., unl. in verd. Alkali. — Disemicarbazon des Äthyl-p-kresyldiketons, $C_{13}H_{15}O_2N_6$ oder $C_{13}H_{20}O_2N_6$. Farblose Nadeln aus W. oder verd. A., F. 223—224°, swl. in Bzl. und Lg., l. in verd. Alkali. — 4-Methyl-1-äthyl-1-bromcumaranon-2 $C_{11}H_{11}O_4Br$. Aus Methyläthylcumaranon und Brom in Schwefelkohlenstoff. Nadeln aus PAe., F. 44—45°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Zers. sich an feuchter Luft. — 4-Methyl-1-äthyl-1-oxy-cumaranon-2, $C_{11}H_{12}O_3$. Aus vorstehender Verb. mit sd. verd. Aceton und Soda. Nadelchen aus Bzn., F. 95—96°, wl. in Lg. u. PAe., ll. in den meisten anderen Lösungsmitteln. Gelb l. in Alkali. Entsteht auch aus dem Disemicarbazon des Äthyl-p-kresyldiketons durch Hydrolyse mit verd. Salzsäure.

Reihe des 1-Isopropyl-4-methylcumarons (II.). o- α -Chlorisovalero-p-kresol, $C_{12}H_{16}O_2Cl$. Aus α -Bromisovalerylbromid und p-Kresolmethyläther mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Derbe gelbe Nadeln aus Methylalkohol. F. 75—76°. Liefert beim Kochen mit Natriumacetat in verd. A. 1-Isopropyl-4-

methylcumaranon-2, $C_{12}H_{14}O_2$ (II.). Farblose Prismen aus PAe., F. 25—26,5°, sll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Grüngelb mit grünlicher Fluoreszenz l. in konz. H_2SO_4 . — *Enolacetat des 1-Isopropyl-4-methylcumaranons*, $C_{14}H_{16}O_3$. Aus dem Cumaranon beim Erwärmen mit Acetylchlorid. Kp.₁₃ 162—163,5°. 1-Isopropyl-4-methylcumaranon liefert mit Semicarbazid nur das normale *Monosemicarbazon des 1-Isopropyl-4-methylcumaranons*, $C_{13}H_{17}O_2N_2$. Weißes, krystallinisches Pulver. F. 170—171°, wl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Oxim des 1-Isopropyl-4-methylcumaranons*, $C_{12}H_{15}O_2N$. Nadeln aus A. F. 142—143°. — *1-Brom-1-isopropyl-4-methylcumaranon* $C_{12}H_{13}O_2Br$. Aus Isopropylmethylcumaranon und Brom in Schwefelkohlenstoff. Fast farblose Nadelchen aus PAe., F. 65,5—66,5°, sll. in den meisten Lösungsmitteln. — *1-Oxy-1-isopropyl-4-methylcumaranon*, $C_{12}H_{14}O_3$. Aus vorstehender Verb. mit sd. verd. Aceton und Soda. Verfilzte Nadelchen aus Bzl., F. 118—119°, ll. in A., zwl. in Bzl., tiefgelb l. in Alkali. — *Chinoxalinderivat* $C_{16}H_{16}ON_2$ (analog IX.). Aus Oxyisopropylmethylcumaranon und o-Phenylendiamin in sd. Eg. Nadelchen aus Bzl. F. 161—162°.

Reihe des 1,3,5-Trimethylcumaranons (III.). *1,3,5-Trimethylcumaranon-2*, $C_{11}H_{12}O_2$ (III.). Aus dem Methyläther des symm. m-Xylenols, α -Brompropionylbromid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Krystalle vom F. 25—27°, Kp.₁₄ 142,5—143°, sll. in allen organischen Lösungsmitteln, unl. in wss. Alkali. — *Enolacetat*, $C_{13}H_{14}O_3$. Aus Trimethylcumaranon mit sd. Acetylchlorid. Nadeln mit PAe. F. 60—61°, Kp.₁₄ 163,5—164°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. 1,3,5-Trimethylcumaranon liefert mit Semicarbazid nur das normale *Monosemicarbazon*, $C_{12}H_{15}O_2N_2$. Nadeln aus Eg. F. 231—232°, wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *1-Oxy-1,3,5-trimethylcumaranon-2*, $C_{11}H_{12}O_3$. Aus dem Bromderivat des Trimethylcumaranons mit Soda in sd. verd. Aceton. Nadelchen aus PAe., F. 115—117°, zwl. in Bzl., ll. in A. Wurden nicht ganz rein erhalten. Reagiert nicht mit Semicarbazid.

Reihe des 1-Methyl-5-methoxycumaranons (IV.). *1-Oxy-5-methoxy-2- α -chlorpropiofenol* $C_{10}H_{11}O_3Cl$. Aus Resoreindimethyläther und α -Brompropionylbromid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Gelbe Prismen aus PAe., F. 84—85°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *1-Methyl-5-methoxycumaranon-2*, $C_{10}H_{10}O_3$ (IV.). Aus vorstehender Verb. mit Natriumacetat in sd. verd. A. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 60—61°, zwl. in Bzl., ll. in A. Liefert mit Semicarbazid nebeneinander folgende beiden Verbb.: *Monosemicarbazon*, $C_{11}H_{13}O_3N_2$. Nadeln aus Methylalkohol. F. 194—195° nach vorherigem Erweichen, zll. in den meisten sd. Lösungsmitteln, unl. in Alkali. — *Disemicarbazidderivat*, $C_{12}H_{16}O_4N_6$. Nadeln aus A., F. 235—236° nach vorherigem Erweichen bei langsamem Erhitzen, zwl. in den meisten Lösungsmitteln, l. in Alkali. — *1-Brom-1-methyl-5-methoxycumaranon-2*, $C_{10}H_9O_3Br$. Aus dem Methylmethoxycumaranon und Brom in Schwefelkohlenstoff. Nadelbüschel aus Methylalkohol, F. 74—75°, ll. in den meisten Lösungsmitteln außer PAe. — *1-Oxy-1-methyl-5-methyloxycumaranon-2*, $C_{10}H_{10}O_4$. Aus vorstehender Verb. mit Soda in verd. Aceton. Aus dem Disemicarbazidderivat des 1-Methyl-5-methoxycumaranons mit h. verd. Salzsäure. Farblose Prismen aus Bzl., F. 115—116°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gelb l. in Alkali.

Reihe des 1-Methyl-4-methoxycumaranons (V.). *1-Oxy-4-methoxy- α -chlorpropiofenon-2*, $C_{10}H_{11}O_3Cl = (OH)(OCH_3)C_6H_3(CO \cdot CHCl \cdot CH_3)_2$. Aus Hydrochinondimethyläther in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid und α -Brompropionylbromid. Tiefgelbe Nadeln aus PAe., F. 47—49°, Kp.₁₃ 181—183°, sll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *2-Propionylhydrochinon-4-monomethyläther*, $C_{10}H_{13}O_3$. Aus vorstehender Verb. mit Zinkstaub und Eg. Nadeln aus PAe., F. 47—49°, Kp.₁₃ 158—160°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *1-Methyl-*

4-methoxyumaranon (V.). Aus dem Oxymethoxychlorpropiofenon mit Natriumacetat in verd. A. Gelbes Öl. Wurde nicht sicher rein erhalten. Teilweise l. in Alkali. Liefert mit Semicarbazid das *Disemicarbazidderivat*, $C_{11}H_{16}O_4N_6$. Nadeln aus W. F. 207—208°. Das Methylmethoxyumaranon liefert mit Dimethylsulfat und Natronlauge folgende beiden Verb.: *Methyläther des 1-Methyl-4-methoxyumarons*, $C_{11}H_{12}O_5$ (analog X.). Kp_{15} 150—150,5°, $D_{17,5}$ 1,1469, $n_D^{17,4}$ = 1,55123, $E\Sigma$ für α = + 0,14, für β - α = + 85%, für γ - α = + 77%. — *Dimethyläther des α -Oxypropionylhydrochinons*, $C_{11}H_{14}O_4$ (analog XI.) Kp_{15} 172—175°, $D_{13,5}$ 1,1485, $n_D^{13,4}$ = 1,53527, $E\Sigma$ für α = + 1,26, für β - α = + 60%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1149—77. 22/9. [21/6.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

K. von Auwers, *Über einige Derivate des Propiofenons*. Im Anschluß an die vorstehende Arbeit wurden auch einige ähnlich gebaute einfache Benzolderivate untersucht. α -Brompropiofenon, C_9H_9OBr . Aus Bzl., α -Brompropionylbromid und Aluminiumchlorid. Fast farbloses Öl. Kp_{16} 136—137°, $D_{19,9}$ 1,4298; $n_D^{19,6}$ = 1,57175. $E\Sigma$ für α = + 0,52, für β - α = + 37%, für γ - α = + 41%. Liefert mit überschüssigem p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in sd. A. das *p,p-Dinitrosozon des Acetylbenzoyls* (s. unten), mit der äquivalenten Menge p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in A. von 40° das *p-Nitrophenylhydrazon des α -Äthoxypropiofenons*, $C_{17}H_{19}O_5N_3$ = $C_6H_5 \cdot C(:NNH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2$. Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 97—98°, zll. in A., wl. in PAe. Ebenso liefert α -Brompropionyl-p-kresol, $C_6H_4(OH)(CH_3)(CO \cdot CHBr \cdot CH_3)$, mit p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in sd. A. leicht ein Osazon, in A. von 40° dagegen hauptsächlich das *p-Nitrophenylhydrazon des o- α -Äthoxypropionyl-p-kresols*, $C_{18}H_{21}O_4N_3$. Goldgelbe Nadeln aus Bzl. + PAe. oder A., F. 178—180°, zll. in Bzl., wl. in A., wl. in wss. Alkali mit roter Farbe, ll. bei Zusatz von A. mit blauvioletter Farbe. — α -Acetyloxypropiofenon, $C_{11}H_{13}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OCO \cdot CH_3) \cdot CH_2$. Aus α -Brompropiofenon und Kaliumacetat in sd. absol. A. Farbloses Öl. Kp_{17} 143—147°, $D_{20,3}$ 1,1120; $n_D^{19,7}$ = 1,51533; $E\Sigma$ für α = + 0,53, für β - α = + 26%. — α -Oxypropiofenon, $C_9H_{10}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2$. Ist von ZINCKE u. ZAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 855; C. 1910. I. 1709) als α -Oxybenzylmethylketon, $C_8H_9 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, angesehen worden. Aus α -Acetyloxypropiofenon beim Kochen mit W. und $BaCO_3$. Aus symm. Methylphenylglykol durch gemäßigte Oxydation. Gelbes Öl. Kp 250—252°; Kp_{18} 130—130,5°; Kp_{14} 125—126°; $D_{22,3}$ 1,1044; $n_D^{22,3}$ = 1,53558; $E\Sigma$ für α = + 0,37; für β - α = + 24%. — *Semicarbazon des α -Oxypropiofenons*, $C_{10}H_{13}O_2N_2$. F. 188—189°. — *p-Nitrophenylhydrazon des α -Oxypropiofenons*, $C_{15}H_{15}O_2N_2$. Aus α -Oxypropiofenon und p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in k., verd. A. Orangefelbe Nadelchen aus Methylalkohol. F. 179 bis 180°; zll. in den meisten Lösungsmitteln. — *p,p-Dinitrosozon des Acetylbenzoyls*, $C_{21}H_{18}O_4N_4$. Aus α -Oxypropiofenon und überschüssigem p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in h. A. oder ebenso aus α -Brompropiofenon. Dunkelrotes Krystallpulver aus Eg., F. 256—257°, wl. — *Methylphenylchinoxalin*, $C_{15}H_{13}N_3$. Aus α -Oxypropiofenon u. o-Phenylendiamin in sd. Eg. oder ebenso aus Acetylbenzoyl. Nadelchen aus PAe., F. 57—58°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. Goldgelb l. in konz. H_2SO_4 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1177—82. 22/9. [21/6.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

P. Pfeiffer und P. A. Negreanu, *Zur Sulfurierung der Chalkone*. (Beitrag zur Kenntnis intramolekularer Oxoniumsalzbildung.) Eine Anzahl von Ketonen zeigt mit Metallsalzen und SS. Farbnerscheinungen, die auf einer koordinativen Anlagerung der Salz- und Säuremoleküle an den Carbonylsauerstoff beruhen. Die so entstehenden „Halochromieverbb.“ werden nur selten in festem Zustand isoliert,

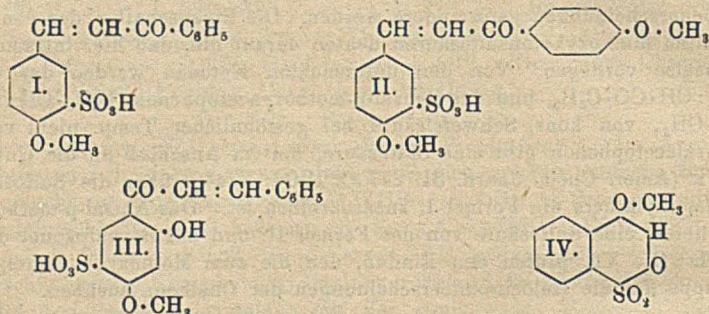
meist werden die Farbenreaktionen qualitativ und quantitativ nur an Lsgg. in konz. Schwefelsäure verfolgt. Hierbei macht man die Voraussetzung, daß außer der Anlagerung von Schwefelsäuremolekülen keine weitere Einw. der Schwefelsäure auf Ketone stattfindet. Dies ist bei frisch bereiteten Lsgg. der Fall. Läßt man aber die schwefelsauren Lsgg. mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temp. stehen, so erfolgt bei einigen Ketonen, besonders bei Methoxyketonen, Sulfurierung, wodurch die Farbenercheinungen ganz andere werden. Die Eigenschaften der von den Vf. dargestellten Methoxyketonsulfosäuren deuten darauf hin, daß hier intramolekulare Oxoniumsalze vorliegen. Von den untersuchten Ketonen werden das Chalkon, $C_6H_5CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, und das Benzal-p-methoxyacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. nicht verändert. Das Anisalacetophenon gibt eine Sulfosäure, der im Anschluß an die Unters. von ALLEMAN (Amer. Chem. Journ. 31. 24; C. 1904. I. 440) über die Sulfosäure des p-Kresolmethyläthers die Formel I. zuzuschreiben ist. Das Anisal-p-methoxyacetophenon liefert eine Sulfosäure von der Formel II. und das Benzalpäonol die Sulfosäure III. Die Vf. prüfen den Einfluß, den die zum Methoxyl o-ständige Sulfosäuregruppe auf die Halochromieerscheinungen der Chalkone ausüben.

0,1 g Substanz	Konz. H_2SO_4 . 4 ccm	Überchlorsäure. 4 ccm
Chalkon	tief grünstichig gelb	hell grünstichig gelb
Anisalacetophenon	tief orange	gelborange
Anisalacetophenonsulfosäure.	{ tiefgelb mit grünstichigem Ablauf }	tief grünstichig gelb
Benzal-p-methoxyacetophenon	{ tiefgelb mit grünstichigem Ablauf }	tief grünstichig gelb
Anisal-p-methoxyacetophenon	rotorange	tief orange
Anisal-p-methoxyacetophenonsulfosäure }	{ goldgelb mit grünstichigem gelbem Ablauf }	orangestichig gelb

Vorstehende Tabelle zeigt, daß die mit starken SS., wie Schwefelsäure und Überchlorsäure, erhaltenen Lösungsfarben der Chalkonsulfosäuren weitgehend mit den Farben übereinstimmen, die die Mineralsäuren mit Chalkonen geben, denen außer der Sulfosäuregruppe auch noch das o-ständige Methoxyl fehlt. Die aurochrome Wrkg. eines Methoxyls wird also durch eine o-ständige Sulfosäuregruppe mehr oder weniger vollständig aufgehoben. Eine Erklärung hierfür bietet die Annahme, daß das Methoxyl und die Sulfosäuregruppe oxoniumsalzartig aneinander gebunden sind (vgl. Formel IV.). Benzal-p-methoxyacetophenon und Anisal-p-methoxyacetophenon lassen sich mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz zu *Hydrobenzal-p-methoxyacetophenon* (vgl. JÖRLANDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 411; C. 1917. I. 759), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, und zu *Hydroanisal-p-methoxyacetophenon*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, reduzieren. Diese beiden Ketone werden ebenso wie das Hydroanisalacetophenon durch konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. spielend leicht sulfuriert; die Sulfurierung erfolgt noch leichter als bei den entsprechenden Chalkonen. Der Äthylenlücke ist eine die Sulfurierung hemmende Wrkg. zuzuschreiben.

Anisalacetophenonsulfosäure (I). Aus Anisalacetophenon und konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. Gelbe, prismatische Nadeln mit 2 Mol. W.; färbt sich oberhalb 140° orangerot, gibt bei $160-162^\circ$ eine orangerote Schmelze; ll. in W. und A.; wl. in Chlf. und Bzl.; unl. in Ä. — *Ammoniumsalz*, $C_{16}H_{17}O_5NS$. Hellgelbe Nadeln; F. 261° . — *Anisal-p-methoxyacetophenonsulfosäure* (II). Aus Anisal-p-methoxyacetophenon und konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. Fast farblose, häufig

etwas rötlich gefärbte Blättchen; schm. unscharf bei etwa 180—181° zu einer blutroten Fl.; ll. in W. und A.; wl. in Chlf. und Eg.; unl. in Ä. — *Ammoniumsalz*, $C_{17}H_{19}O_6NS$. Weiße Blättchen; F. 279°; ll. in W. und A.; unl. in Ä. — *Sulfonissäure*, $C_6H_5(CO_2H)^1(O\cdot CH_3)^4(SO_3H)^3$. Aus der oben beschriebenen Sulfosäure in sd., wss.-alkal. Lsg. durch $KMnO_4$, neben Anissäure. Wasserhaltige Krystalle;



schm. bei 236° unter Braunfärbung zusammen. Ist vielleicht identisch mit dem von ZERVAS beschriebenen Sulfurierungsprod. der Anissäure. — *Saures K-Salz*, $K\cdot C_6H_7O_6S$. Nadeln aus W. — *Benzalpäonolsulfosäure* (III). Aus Benzalpäonol und konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. Gelblichweiße Nadeln mit 2 Mol. W.; schm. bei 163—164° zu einer blutroten Fl.; ll. in W. und A.; unl. in Ä. — *Ammoniumsalz*, $C_{16}H_{17}O_6NS + 2H_2O$. Fast weiße Nadeln; F. 256°; ll. in W. und A.; unl. in Ä. — *Hydroanisalacetophenon* (BARGELLINI, BINI, Gazz. chim. ital. 41. II. 435; C. 1912. I. 826). Aus Anisalacetophenon in Eg. durch Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz. Krystalle aus Ä. und Lg.; F. 68°; löst sich in konz. H_2SO_4 gelb mit grünstichigem Ablauf. — *Hydroanisalacetophenonsulfosäure*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. Aus dem Keton und konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. Prismatische Nadeln mit 2 Mol. W.; F. 146° unter Braunfärbung; ll. in W. und A.; unl. in Ä. — *Ammoniumsalz*, $C_{16}H_{16}O_6NS + H_2O$. Nadeln; F. 245°. — *Hydrobenzal-p-methoxyacetophenon*, $C_{16}H_{16}O_6$. Aus Benzal-p-methoxyacetophenon in Eg. mittels Wasserstoffs in Ggw. von Platinschwarz. Blättchen aus Methylalkohol; rhombische Tafeln aus Ä. + Lg.; F. 97°; sll. in A., Ä., Eg.; l. in Methylalkohol und Lg.; fast unl. in W. — *Oxim*, $C_{16}H_{17}O_6N$. Nadeln aus verd. A.; F. 114°; ll. in A., Eg., Bzl., Ä. — *Hydrobenzal-p-methoxyacetophenonsulfosäure*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. Aus dem Hydrobenzalmethoxyacetophenon und konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. Nadeln; schm. ganz unregelmäßig und unscharf; ll. in W., A., Eg.; unl. in Ä. Enthält lufttrocken 5 Mol. W., von welchen bei 100° etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. abgegeben werden. — *Ammoniumsalz*, $C_{16}H_{16}O_6NS$. Prismen aus W.; F. 270—271°; ll. in W. und A.; unl. in Ä. — *Hydro-p,p'-dimethoxychalkon*, $C_{17}H_{18}O_6$. Aus p,p'-Dimethoxychalkon in Eg. durch Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz. Krystalle aus Ä. und Lg.; F. 45°; sll. in Ä., A., Eg.; l. in Lg. und Bzl.; fast unl. in W. — *Oxim*, $C_{17}H_{19}O_6N$. Nadeln aus A.; F. 119°; sll. in A., Ä., Eg.; fast unl. in W. — *Hydro-p,p'-dimethoxychalkonsulfosäure*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. Aus dem Keton und konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. Nadeln mit 3 Mol. W. aus verd. Salzsäure; gibt bei etwa 149° eine bräunliche Schmelze; ll. in W. und A.; unl. in Ä. — *Ammoniumsalz*, $C_{17}H_{21}O_6NS + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen; F. 278°; sll. in W. und A.; unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1465—77. 20/10. [3/9.] Zürich und Rostock. Chemische Institute der Univv.)

J. v. Braun, *Notiz über das N-Methylconiin*. (Vgl. HESS, EICHEL, S. 628.) Das von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3108; C. 1905. II. 1260) isolierte Methylconiin, das in A. die spezifische Drehung $+35,66^\circ$ zeigte, hat sich nach einer Unters. LÖFFLERS als ein Gemisch von viel d- und wenig l-Methylconiin (bezw. von d,l-Methylconiin mit etwas d-Methylconiin) erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1477. 20/10. [30/8.]) SCHMIDT.

Wilhelm Bachmann, *Über Dampfspannungsisothermen von Körpern mit Gelstruktur*. (Vgl. ZSIGMONDY, Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 356; C. 1911. II. 1416; Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 157; Physikal. Ztschr. 14. 1098; C. 1914. I. 6; BACHMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 125; C. 1912. I. 628; Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 202; C. 1913. I. 1086; ZSIGMONDY, BACHMANN; STEVENSON, Ztschr. f. anorg. Ch. 75. 189; C. 1912. II. 320; ZSIGMONDY und BACHMANN, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 150; 12. 16; C. 1913. I. 3. 1487.) Vf. behandelt zunächst Methoden und Theorie der Dampfspannungsisothermen eines Gels, diskutiert die Forschungen VAN BEMMELENS und die ZSIGMONDYsche Theorie der Entwässerung und teilt Verss. an *Benzolgelen und Alkogelen der Gelatine*, über *Wässerung und Dampfspannung von Cocosnußkohle* und über *Dampfspannung von Permutit und Hydrophan* (von Hubertusburg) mit. Die Alko- und Benzolgele der Gelatine zeigen (abgesehen von einigen, den allgemeinen Charakter nur wenig berührenden Besonderheiten, die in den mechanischen Eigenschaften ihres Gelgerüsts begründet sind) eine weitgehende Gleichartigkeit bezüglich des Verlaufes und der Hysteresiszyklen ihrer Dampfspannungsisothermen mit den an Kieselsäure und anderen -gelen erhaltenen Kurvenzügen. Allen Kurvenbildern liegt ein gemeinsamer Typus zugrunde, wie er in idealer Vollkommenheit durch das schematische Diagramm des Wasserzyklus von VAN BEMMEL dargestellt wird. Diese Übereinstimmung deutet auf eine gemeinsame ursächliche Grundlage der gleichverlaufenden Vorgänge hin (Dampfdruckerniedrigung der Imbibitionsfl. durch die Wrkg. der Capillarität in einem amikroskopischen freien Hohlraumsystem.) Eine solche Gemeinsamkeit im Verhalten bei Flüssigkeitsentleerung und -füllung läßt sich (als Folgerung aus der Theorie von ZSIGMONDY) für alle porösen Körper mit feincapillaren Hohlräumen und hinreichend widerstandsfähigen Hohlraumwänden voraussehen, sofern sekundäre Prozesse, wie etwa chemische Rkk. zwischen Gerüstsubstanz und imbibierter Fl., als ausgeschlossen gelten dürfen. Der Typus der Hysteresiszyklen muß, wenn die Capillaritätstheorie der Gele zutrifft, nicht nur unabhängig von der Natur der imbibierten Fll., sondern auch von der Natur des Gelgerüsts sein. Die Theorie, in ihrer Anwendung auf die Isothermen volumbeständiger Gele, bietet eine wertvolle Ergänzung zur Ultramikroskopie, indem sie uns Aufschluß verschafft über die Feinheiten der räumlichen Struktur, von denen uns das Ultramikroskop allein keine befriedigende Vorstellung zu geben vermag.

Die ultramikroskopische *Struktur der Gelatinegallerten* ist eine sehr viel feinere als nach der Wabentheorie von BÜTSCHLI. Die von BÜTSCHLI beobachteten Strukturen sind Gerinnungsstrukturen, nicht die wahren Gallertstrukturen. Einen Maßstab für die Größe der Hohlräume liefert nicht die mkr. Beobachtung, sondern die Capillaritätstheorie. Während die Capillardurchmesser nach BÜTSCHLI die Größe von 700–800 μ besitzen sollen, ergeben sich nach der Capillaritätstheorie um 30–100 mal kleinere Werte.

Das Diagramm des Wasserzyklus der *Cocosnußkohle* läßt die Möglichkeit einer Unterscheidung zwischen dem durch Adsorption und dem durch Absorption (in fester Lsg.) gebundenen W. zu, da mehr als 8% W. bei der Entwässerung in der Kohle zurückbleiben. Außerdem weist das Diagramm zwei Hysteresiszyklen auf, die für die Existenz zweier Hohlraumssysteme von recht verschiedenartigem Capillar-

durchmesser sprechen. Die Geltheorie ermöglicht also auch einen Einblick in die verwickelten räumlichen Strukturverhältnisse der Kohle. — Die Benzoldampfdruckisotherme des *Permutits* ist mit den Isothermen gealterter (fester) Kieselsäuregele verwandt. Die Struktur des *Permutits* ist etwas gröber als die durchschnittliche Kieselsäuregelstruktur. Seine größten Hohlräume, welche sich im Gebiete der Trübung (Umschlag) zuerst entleeren, haben einen Durchmesser von $20 \mu\mu$ und darüber. — Der *Hydrophan*, ein mineralisches Kieselsäuregel, läßt sein hohes Alter im Verlauf seiner Dampfspannungsisotherme zum Ausdruck kommen, wie ein Vergleich mit den Isothermen von Kieselsäuregelen verschiedenen Alters ergibt; der *Hydrophan* erscheint dabei als Endzustand der Alterung.

Anhang. Vf. gibt noch einige Ergänzungen über die Bereitung und die Eigenschaften der *gehärteten Gelatine* und der *Alko-* und *Benzogele* derselben, besonders über die Volumkontraktion der Gele während der ersten Entleerung, sowie eine Beschreibung des App. und der Arbeitsmethode. Zur Regulierung der Tension im Dampfraum der Alkogele dienten Alkohol-Glycerin- und Alkohol-Paraffinölgemische. Vf. teilt Tabellen über die Abhängigkeit des *Dampfdrucks der Alkohol-Glycerin-* und *Alkohol-Paraffinölgemische* von der Zus. und die *Dichten der Dämpfe* derselben bei 15° , sowie über die Berechnung der *Capillarradien* aus dem Dampfdruck der in Betracht kommenden Fll. (W., A., Bzl.) beim Umschlagspunkt mit. (Ztschr. f. anorg. Ch. 100. 1—76. 2/8. [3/3] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie der Univ.)

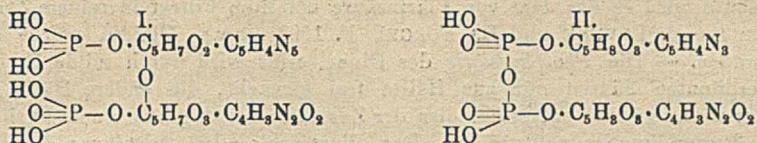
GROSCHUFF.

Wilhelm Bachmann, *Zur Kenntnis des Berlinerblauhydrosols*. Zur Erklärung der blaugrünen bis lichtgrünen Färbung von Berlinerblauhydrosolen, die einen Überschuß an Ferrocyankalium enthalten, ist es nicht notwendig, eine besondere Verb. als färbendes Prinzip anzunehmen. Alle Verss., aus den grünen Fll. auch einen grünen, chemisch einheitlichen Stoff zu isolieren, waren erfolglos. Neutralsalze, A., HCl geben stets dieselbe tiefblaue Fällung. Selbst Ferrocyankalium in gesättigter Lsg. läßt aus den grünen Hydrosolen den gleichen tiefblauen Nd. ausfallen. Die Analyse des mit NaCl-Lsg. aus den grünen Fll. ausgefallten tiefblauen Nd. deutet auf ein Gemisch aus „löslichem“, „unlöslichem“ Berlinerblau und Eisenoxyd. Die grünen Farbtöne sind einerseits durch die feine Zerteilung des Ferrocyanidfarbstoffes, andererseits durch eine Mischfarbenwrkg. aus wenig gelbem, kolloidem Eisenoxyd und Berlinerblau. Das Berlinerblau wirkt gegenüber dem Eisenoxyd als Schutzkolloid; letzteres vermag daher nicht allein auszufallen. Bei der Peptisation mittels Ferrocyankalium vermag das Eisenoxyd zusammen mit dem Farbstoff erneut das Ultrafilter zu passieren. Die für sich schwache gelbe Färbung der geringen Eisenoxydmeenge kommt neben dem für sich stark färbenden Berlinerblau deshalb zur Geltung, weil der Ferrocyanidfarbstoff in den grünen Hydrosolen infolge der hochgradigen Zerteilung sich in einem weniger färbenden Zustand vorfindet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 100. 77—94. 2/8. [3/3] Göttingen. Inst. für anorg. Chemie der Univ.)

GROSCHUFF.

Walter Jones und B. E. Read, *Das Adeninuracildinucleotid und die Struktur der Hefenucleinsäure*. Die bisherigen Ergebnisse LEVENES über die Konstitution der Hefenucleinsäure ergab ihre Zusammensetzung aus 2 Purin- und 2 Pyrimidinnucleotiden, wobei die Verkettung mittels der Phosphorsäure angenommen wurde. Die neuen Verss. der Vff. zeigen die Abspaltung eines *Adeninuracildinucleotids* aus Hefenucleinsäure durch ammoniakalische Hydrolyse und ergeben die Tatsache, daß sicher in diesem Dinucleotid u. mit großer Wahrscheinlichkeit in dem Tetranucleotid der Hefenucleinsäure die Bindung mittels der Kohlenhydratgruppen erfolgt. Den Beweis für die Struktur des neuen Dinucleotids erbringt die leichte

B. eines Tetrabrucinsalzes. Der Vergleich der Formeln I. u. II. zeigt, daß nur die in I. dargestellte Struktur die Existenz einer Tetrabrucinverb. erklärt.



Das Adeninuracildinucleotid ist somit als ein substituiertes Disaccharid anzusehen. Das Dinucleotid liefert bei der Säurehydrolyse Adenin und Uracil, aber weder Guanin noch Cytosin. Bei ammoniakalischer Hydrolyse zerfällt es in Adenosin und Uridin, gibt aber weder Guanosin, noch Cytidin. Die Tatsache, daß keine Spur von Cytosin unter den Hydrolyseprodukten gefunden wird, vor allem aber die Analyse des Brucinsalzes, beweisen, daß das Uracil tatsächlich primär im Nucleinsäuremolekül enthalten ist und nicht etwa, wie man es bisher noch immer für möglich halten muß, aus Cytosin sekundär bei der Hydrolyse gebildet wird.

Experimentelles. *Spaltung der Hefenucleinsäure in ammoniakalischer Lösung.* 100 g käuflicher Hefenucleinsäure werden in 530 ccm 2,5%ig. NH_3 -Lsg. 1½ Stdn. im Autoklaven auf 115° erhitzt. Der Zusatz von 530 ccm absol. A. zur abgekühlten Lsg. ergibt eine gelatinöse Fällung des in 40%ig. A. nahezu unl. guanylsauren Ammoniums, während im Filtrat das Ammoniumsalz des Dinucleotids gel. bleibt. Aus dieser mit dem gleichen Vol. h. W. verdünnten mit Essigsäure angesäuerten Lsg. fällt Bleiacetat das Nucleotid als Pb-Salz aus. Nach dem Zersetzen dieses Salzes mit H_2S in h. wss. Aufschwemmung Verjagen des H_2S und Einengen im Vakuum bei 50° auf 56 ccm gibt Zusatz von viel absol. A. das rohe Nucleotid in einer Ausbeute von 174 g aus 300 g Hefenucleinsäure. — *Reinigung des Adeninuracildinucleotids.* Zur Befreiung von geringen Beimengungen von Guanylsäure wurde das Rohprod. in ammoniakalischer Lsg. mit dem gleichen Vol. A. versetzt, die Lsg. filtriert und, wie vorher, nach Ansäuern mit Essigsäure mittels Bleiacetat ausgefällt. Der Nd. wird von NH_4 -Salzen durch sorgfältiges Waschen mit h. W. befreit und zerlegt. Die, wie oben geschildert, eingeengte Lsg. gibt mit absol. A. eine amorphe Fällung, die mit absol. A. gehärtet und über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet wird. Infolge von Verlusten von durch starkes Stoßen beim letzten Einengen Reinausbeute verringert, 55 g aus 100 g Rohprod., gleich 36% des Ausgangsmaterials, statt der theoretischen Ausbeute von 50%. Weißes, amorphes Pulver, ll. in W., unl. in absol. A. Gibt die Farbrkk. auf Orcin und Phloroglucin und liefert bei S.-Hydrolyse Adenin, aber keine Spur Guanin. $[\alpha]_D^{20} = -6,8^\circ$ (3,3 g, 5% Feuchtigkeit enthaltende Substanz in 50 ccm W. gelöst). — Beim Erhitzen mit 5%ig. H_2SO_4 während 1 Stunde werden aus 5 g Dinucleotid insgesamt 730 mg Adenin (als Sulfat und Pikrat bestimmt) erhalten. Theorie 950 mg. Das Erhitzen von 15 g Dinucleotid in 5 Tln. 25%ig. NH_3 in Autoklaven auf 135° während 2 Stdn. und Füllen mit Pikrinsäure ergibt 5,27 g Pikrat, aus dem Adenosin in analysenreinem Zustande erhalten wurde. Es enthält 1½ Mol. bei 115° entweichendes Krystallwasser; F. 219° (korr.). Das reine Adenosin-pikrat schmilzt bei 183,5° (korr.) unter Zers. — *Uracil* wurde aus dem Dinucleotid durch 3½-stünd. Erhitzen von 31 g der Substanz im Autoklaven auf 140° mit 190 ccm 25%ig. H_2SO_4 erhalten. Nach Entfernen der H_2SO_4 , sowie der Xanthinbasen durch Füllen mittels AgNO_3 in salpetersaurer Lsg. wurde das Uracil in der üblichen Weise mittels AgNO_3 und Baryt isoliert. Ausbeute 5,18 g rohes Uracil, 2,618 g reine Substanz, nach mehrfachem Umkrystallisieren. Cytosin wurde nicht gefunden. — *Uridin* wurde nach

zweistündigem Erhitzen des Dinucleotids in 2,5%iger NH_3 -Lösung im Autoklaven auf 133° erhalten. Nach Entfernen des Adenosins durch Fällung mit Pikrinsäure wird es aus dem von Pikrinsäure befreiten Filtrat in reinem Zustande erhalten (vergl. LEVENE und LA FORGE), F. 159° (korr.). Cytidin wurde nicht aufgefunden. — Die Phosphorsäure des Dinucleotids wird durch milde Hydrolyse mit verdünnten Säuren nur zur Hälfte frei gemacht, die andere Hälfte bleibt in fester Bindung. Es entspricht dies der Zusammensetzung aus einem Purin- und einem Pyrimidinmononucleotid. — Das Brucinsalz des Adeninuracildinucleotids entsteht sofort in schön krystallinischer Form beim Zusatz einer Lsg. von Brucin in h. A. zu einer h., wss. Lsg. des Dinucleotids. Umkrystallisation aus h. W. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen löst sich die Substanz bei 172 – 173° von den Wandungen, nicht zwischen 174 u. 175° braun und schmilzt zugleich. Dies Verhalten bleibt auch nach sehr häufigem Umkrystallisieren das gleiche. Die Krystalle enthalten 14 Mol. H_2O , entsprechend der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{P}_2\text{O}_{15} \cdot 4(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, das beim Erhitzen auf 110° vollständig entweicht. Die Analysen des wasserfreien Salzes stimmen genau zur angenommenen Formel. — Auch aus dem Brucinsalze spaltet gelinde Säurehydrolyse nur die Hälfte der Phosphorsäure ab. (Journ. of Biol. Chem. 29. 111–22. Februar 1917. [27/12. 1916.] Baltimore. Lab. of Physiol. Chem. JOHNS HOPKINS Univ.)
RIESSER.

Walter Jones und B. E. Read, *Die Bindungsart der Nucleotide im Molekül der Hefenucleinsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Der zeitliche Verlauf der Phosphorsäureabspaltung beim Erwärmen mit 5%ig. H_2SO_4 ist beim Adeninuracildinucleotid genau der gleiche, wie bei der Hefenucleinsäure selbst. Die Kurve der abgespaltenen P_2O_5 steigt schnell an, entsprechend der sofortigen Spaltung der Phosphorsäure der Purinnucleotide, während die Pyrimidinnucleotide die Phosphorsäure langsam und schwer abgeben. Es muß demnach die Hefenucleinsäure sich hinsichtlich der Phosphorsäurebindungen genau wie das Dinucleotid verhalten und in bezug auf die Phosphorsäuregruppe aus zwei untereinander und mit der Hefenucleinsäure selbst identischen Dinucleotidgruppen bestehen. Da für das Adeninuracilnucleotid die Nichtexistenz der Phosphorsäurebindung bewiesen ist, kann sie auch für die Hefenucleinsäure nicht gelten.

Daß die Bindung der Mononucleotide zur Hefenucleinsäure mittels der Kohlenhydratgruppen erfolgt, in Form einer Polysaccharidstruktur, ist zwar damit noch nicht erwiesen, erscheint aber als außerordentlich wahrscheinlich. (Journ. of Biol. Chem. 29. 123–26. Februar 1917. [27/12. 1916.] Baltimore. Lab. of Physiol. Chem., JOHNS HOPKINS Univ.)
RIESSER.

Physiologische Chemie.

E. Herzfeld und R. Klinger, *Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie.* I. *Eiweiß-chemische Grundlagen der Lebensvorgänge.* Nach den neueren Forschungen ist natives Eiweiß als Gemisch einzelner Teilchen aufzufassen, die sich aus einem hochsynthetisierten festeren Kern und einer oberflächlichen Schicht höherer und tieferer Bausteine zusammensetzen, wobei die Abbauprodukte die Löslichkeit vermitteln. Von grundlegender Bedeutung ist die Vereinigung der Bausteine mit Neutralsalzen (PFEIFFER und MODELSKI), die Art der in diese Bindung eintretenden Salze ist häufig maßgebend für die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Abbauprodukte.

Da bei allen Lebensprozessen semipermeable Membranen eine große Rolle spielen, so erscheint das *Dialysiervermögen* der beteiligten Stoffe als Einteilungs-

prinzip wichtiger, als das bisher benutzte Verhalten beim Aussalzen. Es wird daher eine *Einteilung der Eiweißstoffe* in folgende Klassen vorgeschlagen:

○	C		· · · · ·
I.	II.	III.	IV.
Kolloidales Eiweiß	nicht dialysierbare polypeptidartige Abbauprodukte	dialysierbare polypeptidartige Abbauprodukte	niedere Peptide u. Aminosäuren

Infolge des V. sehr verschieden durchgängiger Membranen im Tier- und Pflanzenreiche ist natürlich der Begriff der Dialysierbarkeit kein fester. Wenn die einzelnen Bausteine besser isoliert und untersucht sind, wird vielleicht unter Wahl von Membranen bestimmter Durchlässigkeit eine weitere und genauere Einteilung der Untergruppen möglich sein. Einstweilen ist zu diesen folgendes zu bemerken: Der Dispersitätsgrad von I. kann sehr verschieden sein, je nach der Teilchengröße (*Albumine, Globuline* usw.); kolloidale Lsgg. von I. allein existieren nicht, sondern nur bei Vorhandensein von Körpern der Gruppe II. und IV. in einer den Eiweißoberflächen entsprechenden Menge. II. umfaßt Körper, wie sie sich durch schwache Aufspaltung von dem Eiweißteilchen abtrennen, mehr oder weniger große Bruchstücke derselben, wie im Vergleich zu ihrer M. sehr viel mehr Abbauprodukte enthalten; hierher gehören die meisten als *Albumosen* bezeichneten Körper. Sie sind noch nicht dialysierbar, aber in Salzlösungen schon sehr hoch dispers verteilbar, können daher getrocknet und pulverisiert werden, ohne an Löslichkeit zu verlieren. Zu III. gehören die zahlreichen *Polypeptide* und *peptonartigen Stoffe*, die schon dialysierbar sind, aber noch die Biuretraktion geben; die Dialysierbarkeit kann durch Bindung an adsorbierende Kolloide verloren gehen. IV. umfaßt die niedersten (abiureten) *Peptide* und *Aminosäuren*. Von II. gegen IV. nimmt die Teilchengröße ab, die Löslichkeit in W. zu. — Es folgen Erörterungen über die Spezifität der Eiweißarten, die sich auch bei der Spaltung äußert, den Einfluß der Rk., die Bedingungen der Synthese und der Hydrolyse und den Einfluß der Erhitzung, wobei wiederum die Rk. sich von besonderer Bedeutung erweist.

Die gewonnenen Anschauungen werden zu Betrachtungen über die allgemeine Physiologie der lebenden Zelle verwertet, die aus einer konz. Eiweißlösung besteht, in der Regel mit Einschluß von Teilen aus ungel. Eiweiß und meist differenziert in Protoplasma und Kern. Die Bedingungen der Eiweißsynthese in der lebenden Zelle und die sekundären Erscheinungen des Wachstums, in ihren Einzelheiten bzgl. der chemischen Vorgänge noch ungeklärt, lassen sich doch im ganzen auf ähnliche Vorgänge zurückführen, wie die beim einzelnen Eiweißteilchen. Besonders wird noch auf die Beziehung zwischen Zellteilung und Wachstumsfähigkeit hingewiesen. — Die Ausnahmen von der Undurchlässigkeit der Zellmembran dürften meist nur scheinbare sein, Durchlöcherung an einer kleinen Stelle, die sich nach dem Eindringen eines Fremdkörpers, z. B. eines Parasiten, wieder schließt. Bei der sogenannten *Phagocytose* sind wohl zwei Grundtypen zu unterscheiden. Entweder hält die Zelle ihre Individualität streng aufrecht und zerstört das fremde Eiweiß so weit, daß sie es als unspezifischen Baustein für ihre eigenen Synthesen verwenden kann (z. B. bei Protozoen, wo die B. einer neuen Membran zwischen Fremdkörper und Zelleiweiß, durch Einstülpung von der Außenmembran her oder durch frisch sich bildende Fällungen um das Fremdeiweiß entstehend, angenommen wird), oder sie vermischt sich mehr oder weniger mit noch spezifisch gebauten Abbauprodukten des fremden Eiweißes, in welchem Falle sie ihre Artreinheit verliert und meist schnell zugrunde geht (Fall der Phagozyten des tierischen Organismus). — Von großer Wichtigkeit ist die Frage der *Sekretion*, wo namentlich die unter dem Einflusse nervöser Einw. zustande kommende für den tierischen Organismus be-

deutsam ist. Es wird die Existenz von Nervenströmen angenommen, als deren Quelle Potentialdifferenzen, durch das Vorhandensein halbdurchlässiger Membranen ermöglicht, in Betracht kommen. Dadurch wird verständlich, daß für den Ablauf der Lebensvorgänge ionisierte Salzlösungen unumgänglich notwendig sind. Als Folge der Nervenfunktion, d. h. der Zuleitung elektrischer Energie zu bestimmten Zellen oder Geweben, können andererseits chemische Prozesse beeinflußt werden. So dürfte vielleicht eine Erhöhung der Dissoziation in gewissen Zellen oder Zellteilen als Wrkg. dieser Nervenströme eintreten, wodurch hydrolytische Vorgänge in Gang gesetzt oder beschleunigt werden können; danach wären spezifische Drüsensekrete als Prodd. der durch Nervenströme in den Drüsenzellen stattfindenden elektrolytischen Aufspaltung der Drüsensubstanzen zu betrachten. (Biochem. Ztschr. 83. 42—61. 17/9. [10/5.] Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik u. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

James Small, *Die Durchdringlichkeit des Protoplasmas*. Eine Zusammenstellung der derzeitigen Kenntnisse über die Struktur der Plasmamembran, der Methoden zur Messung ihrer Durchdringlichkeit u. der biologischen Veränderungen der Durchdringlichkeit. (Pharmaceutical Journ. [4] 45. 99—100. 1/9.) GRIMME.

Dorothy G. Hewer, *Bemerkung über Orangenkernöl*. Eine Probe der Kerne von sogen. „bitteren Orangen“ ergab: Samenkerne 69 und Schalen 31 v. H. Beim Ausziehen mit PAe. gaben die Kerne 37,5 v. H. eines goldgelben Öles, entsprechend 54,95 v. H. der Samenkerne. Die Kennzahlen sind: VZ. 193,7, Unverseifbares 0,14 v. H., Jodzahl 100,3, Refraktion bei 40° (ZEISS) 57,5, freie Fettsäure als Ölsäure 0,3 v. H., D.¹⁵ 0,9208, Titer 34°, Neutralisationszahl 200,1. Die VZ. stimmt nicht mit dem von MEYER (Chem.-Ztg. 27. 958) dafür angegebenen Wert von 229 überein. (The Analyst 42. 271—73. Aug. [6/6.*]) RÜHLE.

Arnold Baumgarten und **Alfred Luger**, *Über die Wirkung verdünnter Metallsalzlösung auf Diastase*. Es werden Verss. mitgeteilt, aus denen sich die Übereinstimmung der Wirkungsart der olygodynamischen Lsg. im engeren Sinne mit den hoch verd. Metallsalzlsgg. ergibt. In beiden Fällen läßt sich die Übertragbarkeit der Wrkg. auf Glasgefäße erweisen, in beiden Fällen erhält man die gleichen Rkk. Als empfindlichster Indicator erwies sich die Diastasereaktion, die es ermöglicht, auch dort noch die Ggw. von Metallen nachzuweisen, wo ihr direkter chemischer Nachweis nicht mehr zu führen ist. Eine Scheidung der Begriffe von olygodynamischer und chemischer Wrkg. scheint nach den Vf. nicht mehr zugänglich zu sein. (Wien. klin. Wchschr. 30. 1224—26. 27/9. Aus dem bakt. Lab. des K. u. K. Spitals Knittelfeld.) BORINSKI.

R. Kobert, *Kleine Mitteilungen. IV.* (III. vgl. S. 167.) *Über den Adlerfarn, Pteris aquilina L.* Gegenüber den in den letzten Monaten wiederholten Empfehlungen des Adlerfarnes als Nahrungsmittel nicht nur für Tiere, sondern sogar auch für Menschen verweist Vf. darauf, daß der Adlerfarn zu denjenigen Pflanzen gehört, die frisch nicht unerheblich giftig sind, nach gründlichem Trocknen aber ihre Giftwrkg. verlieren, und deren Stärkegehalt dann als Nahrung für Tiere und zur Not auch für Menschen verwertet werden kann. — *Bingelkraut, Mercurialis annua L.* Es enthält nach ÜBERHUBER (Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen, 2. Bd., Stuttgart 1917) ein neutrales u. ein saures Saponin, sowie ein sich vielleicht erst beim Trocknen und Verarbeiten bildendes Anfangssapogenin; die Menge dieser Stoffe beträgt nicht über 1,2% der trockenen Pflanze. Die Bingelkrautsaponine gehören, wie die der Beten, Reismelde, des Spinats u. vieler Ersatz-

mittel dieses, zur Gruppe der Nahrungsmittelsaponine. Gegen den Genuß des Binkelkrautes ist nichts einzuwenden. — *Über Teesamenöl als Speiseöl.* Klares Teesamenöl ist frei von Saponinen und daher unbedenklich zu genießen (vgl. PRESCHER, *Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel* **32.** 553; *C.* **1917.** I. 537). Ebenso ist klar filtriertes Ricinusöl völlig vicinfrei und genießbar (vgl. auch DEUSS, *Chemisch Weekblad* **13.** 692; *C.* **1916.** II. 588). — *Morchelgift.* Die Mitteilung SCHULTZES (*Münch. med. Wchschr.* Nr. 25), daß ähnlich wie die Lorchel, *Helvella esculenta*, auch die Morchel, *Morchella esculenta*, giftig sei, ist falsch, denn die Morchel ist ein gut schmeckender, niemals giftiger Speisepilz (vgl. auch OBERMEYER, „*Kosmos*“ **1917.** 8. Heft, August). — *Wie riecht Psalliota?* Gegenüber PANNWITZ (*Chem.-Ztg.* **41.** 461), nach dem bei Stuttgart alle Egerlinge nach Blausäure riechen, bemerkt OBERMEYER, daß *Ps. campestris* u. *arvensis* nach Blausäure und *Ps. vaporina* stark nach Anis riechen, und daß die übrigen Egerlinge überhaupt nicht riechen. (*Chem.-Ztg.* **41.** 754—55. 29/9.) RÜHLE.

G. Davis Buckner und **Joseph H. Kastle**, *Wachstum von isolierten Pflanzenembryonen.* Bei der Limabohne kann man den Embryo, der den Charakter eines winzigen Pflänzchens mit zwei Blättchen und einem Wurzelstock hat, glatt aus den Kotyledonen herauslösen. Wird er, unter sterilen Bedingungen, in steriles W. gebracht, so kann er durch bestimmte Zusätze zum Wachsen gebracht werden. Verf. können auf die Frage nach dem ursprünglichen Ernährungsmaterial des Keimlings im Samen Licht werfen. Die Nährlsg. enthielt in allen Verf. 0,65% Agar, der allein nicht imstande ist, den Embryo zum Wachsen zu bringen; dies gelingt ebenso wenig beim Einpflanzen in feuchten Sand. Dagegen macht Zusatz von Glucose das Wachstum und die Ausbildung eines reichlichen Wurzelsystems möglich; auch andere Zuckerarten erwiesen sich als wirksam. Ein Extrakt der trocknen Bohne erwies sich als wirkungslos, während die grünen Kotyledonen der keimenden Bohne einen zuckerhaltigen und das Wachstum des isolierten Embryos fördernden Extrakt lieferten. (*Journ. of Biol. Chem.* **29.** 209—13. März. [17/1.] Lexington. Lab. of Chem. Res., Kentucky Agricult. Exp. Station.) RIESSER.

B. Kolkwitz, *Über die Standorte der Salzpflanzen.* Die Analyse der WW. des Frauensees (Unstrutgebiet) und einer Mergelgrube bei Borxleben, deren Ufer eine typische Salzflora zeigen, ergaben sehr harte Gipswässer mit relativ niedrigem NaCl-Gehalt. Auf Grund eigener Unterss. und der vorhandenen Literatur bringt Vf. eine Einteilung der typischen Salzpflanzen auf Grund ihres Verhaltens gegen das Nährsubstrat. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (*Ber. Dtsch. Botan. Ges.* **35.** 518—26. 28/9. [20/6.]) GRIMME.

G. Embrey, *Einige Erfahrungen über die Verwendung von Kupfersulfat zur Zerstörung von Algen.* Vf. bespricht an Hand einiger Abbildungen seine Erfahrungen hierüber. Er empfiehlt, 1 Tl. CuSO_4 auf 3 Millionen Tle. W. zu verwenden, einen Betrag, der für Fische nicht schädlich ist. Handelt es sich im besonderen um die Vernichtung von Chara, so ist es ratsam, den Zusatz des CuSO_4 nicht später als gegen Ende April vorzunehmen, um die Desmidiaceen u. Diatomeen zu zerstören, und dadurch die B. einer organischen M. zu verhindern, in die der wurzelähnliche Thallus der Chara eindringen kann. (*The Analyst* **42.** 264—71. August. [6/6.*]) RÜHLE.

E. Louis Backman, *Über die Verstäubungselektrizität der Riechstoffe.* Die Verss. des Vf. sprechen dafür, daß die Verstäubungselektrizität (ZWAARDEMAKER) von anderer Natur ist, als die gewöhnliche Wasserfallelektrizität. Die Einw. der Salze auf die Verstäubungselektrizität von Wasserlsgg. von flüchtigen Stoffen ist

die entgegengesetzte wie die Einw. derselben auf die Wasserfallselektrizität. Es ist anzunehmen, daß die Abdunstung eine große Rolle bei der Entstehung der Verstäubungselektrizität ausübt. Die Steigerung der Temp. verursacht eine Steigerung der Verstäubungselektrizität. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Verstäubungselektrizität u. Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Stoffe konnte nicht konstatiert werden; ebensowenig ein solcher zwischen Oberflächenspannung und Größe der Verstäubungselektrizität. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 168. 351 bis 371. 10/8. Utrecht. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

W. B. Bloor und Arthur Knudson, *Cholesterin und Cholesterinester im menschlichen Blut*. Nach dem kürzlich (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 27. 107; C. 1917. I. 974) beschriebenen Verf. zur getrennten Best. von Cholesterin u. Cholesterinestern in Blutproben des Menschen wurde systematisch eine Reihe von Krankheitsfällen mit ebensoviel normalen Personen bzgl. des relativen Gehalts an freiem und gebundenem Cholesterin untersucht. Beim normalen Menschen wurde ein konstantes Verhältnis des freien Cholesterins zur Menge der Cholesterinester festgestellt, welches letztere im Gesamtblut durchschnittlich 33,5%, im Plasma 58% des Gesamtcholesterins ausmachen; die Variationsbreite beträgt 15% des Durchschnitts. Zwischen Mann und Frau besteht in dieser Hinsicht kein Unterschied.

Unter den zahlreichen untersuchten Krankheitsfällen zeigte sich eine Abweichung vom normalen Verhältnis der Cholesterinwerte nur bei Carcinom und den meisten Fällen von Nephritis, und zwar im Sinn einer Erniedrigung der Prozentzahl der Cholesterinester. Erhöht war dieser Wert dagegen in Fällen von Schwangerschaft. Die prozentualen Zahlen für freies und gebundenes Cholesterin im Gesamtblut und im Plasma in fast allen Blutproben berechneten zu der Annahme, daß die Blutkörperchen wenig oder gar keine Cholesterinester enthalten. Die Konstanz des Verhältnisses von freiem zu gebundenem Cholesterin im Blut stützt die Annahme, daß das Cholesterin eine aktive Rolle beim Fettstoffwechsel spielt. (Journ. of Biol. Chem. 29. 7—13. Februar 1917. [18/12. 1916.] Boston. Lab. of Biol. Chem. HARVARD Med. School.)

RIESSER.

W. Denis, *Cholesterin im menschlichen Blut unter pathologischen Bedingungen*. Bei 20 normalen Individuen und 254 verschiedenartigen Krankheitsfällen wurde nach der von BLOOR (Journ. of Biol. Chem. 25. 577; C. 1917. I. 326) modifizierten colorimetrischen Methode von AUTENRIETH-FUNK der Cholesteringehalt des Blutes bestimmt. Eine Vermehrung der normalen Menge, die zwischen 167 und 255 mg in 100 ccm Blut schwankt, fand sich nur bei Diabetes, und auch hier nur in einer verhältnismäßig kleinen Zahl der Fälle. Niedere Cholesterinwerte sind für keine bestimmte Krankheitsform charakteristisch, sondern sind lediglich die nie fehlende Begleiterscheinung bei schwerem körperlichen Zusammenbruch und bei Kachexie. Für die klinische Diagnose oder Prognose sind daher Cholesterinbest. bis heute ohne Wert. (Journ. of Biol. Chem. 29. 93—110. Februar 1917. [20/12. 1916.] Boston. Chem. Lab. Massachusetts Gener. Hosp.)

RIESSER.

Victor C. Myers und John A. Killian, *Studien über tierische Diastasen*. I. *Die vermehrte diastatische Fähigkeit des Blutes bei Diabetes und Nephritis*. Nach einfachem Verf. wurde die diastatische Kraft des Blutes bestimmt, indem zwei Blutproben von je 2 ccm entnommen werden, von denen die eine als Kontrolle mit 10 ccm dest. W., die andere mit 9 ccm W. und 1 ccm l. Stärke versetzt und gleichzeitig 15 Min. auf 40° gehalten werden. Nach Fällen des Eiweißes durch Zusatz von je 1 g trockner Pikrinsäure wird im Filtrat der Zucker nach dem Verf. von MYERS und BAILEY (Journ. of Biol. Chem. 24. 147; C. 1916. I. 1198) bestimmt.

Die diastatische Fähigkeit des Blutes Normaler liegt, in den willkürlich gewählten Einheiten der Vf. ausgedrückt, bei 15—17. Die oberste Grenze dürfte mit 25 anzusetzen sein. Demgegenüber fanden sich bei 13 Diabeteskranken Zahlen zwischen 39 und 74, bei 23 Fällen von Nephritis 11, die Werte von 30—52 aufwiesen. 7 dieser 11 Fälle wiesen zugleich vermehrten Harnstoff-N-Gehalt im Blute auf, als Ausdruck einer Harnstoffretention.

Es liegt der Gedanke nahe, daß die erhöhte diastatische Kraft ein wesentlicher Faktor bei der Entstehung der Hyperglykaemie ist. Tatsächlich gehen beide fast in allen Fällen parallel. Bei der Nephritis ist an eine verminderte Durchlässigkeit der Niere für die Blutdiastase, an eine Retention, zu denken. Für die Beurteilung der Wrkg. diätetischer Maßnahmen ist die Feststellung einer Abnahme der diastatischen Fähigkeit des Blutes vielleicht ein noch feinerer Index als die Best. des Blut- oder Harnzuckers. Die Feststellung einer Vermehrung der Diastase im Blut kann unter Umständen eine frühzeitige Diabetesdiagnose erleichtern. (Journ. of Biol. Chem. 29. 179—89. März. [17/1.] Lab. of Path. chem., New York Post-Graduate Med. School and Hosp.)

RIESSER.

Joseph C. Bock, *Der Gehalt an Aminosäurestickstoff im Blut verschiedener Arten.* Vf. hat nach dem von ihm kürzlich beschriebenen (Journ. of Biol. Chem. 28. 357; G. 1917. I. 1153.) Verf. den aminosauren N im Blut verschiedener Tiere, sowie des Menschen bestimmt. Er findet im Hundeblood durchschnittlich 7,47 mg (in je 100 ccm), im Schweineblut 8,43 mg. Beim Ochsen wurden 0,58 mg, beim Kalb 6,84 mg, beim Schaf 7,63 mg und bei der Katze 8,68 mg im Durchschnitt gefunden. Die Werte für die einzelnen Tiere weichen ganz wenig vom Mittel ab. Bei Vögeln sind die Zahlen 3mal so hoch, zwischen 18,6 bei der Gans und 20,99 bei dem Huhn. Getrennte Bestst. des Aminosäure-N im Gesamtblut, im Plasma und in den Blutkörperchen ergeben ein geringes Mehr in den Körperchen gegenüber dem Plasma bei den untersuchten Säugetieren. Bei den Vögeln ist der Unterschied zugunsten der Körperchen erheblich größer; sie enthalten nahe an $\frac{2}{3}$ des Aminosäure-N des Gesamtblutes.

Normales Menschenblut enthält mit bemerkenswerter Konstanz 7,13 mg Aminosäure-N in 100 ccm, Placentablut merklich mehr (9,48 mg). Unter pathologischen Bedingungen kommen starke Schwankungen vor, von 4,5—30 mg in 100 ccm Blut. Am deutlichsten sind die Abweichungen vom Normalen, meist im Sinne einer Zunahme, in Fällen von Nephritis. (Journ. of Biol. Chem. 29. 191—98. März. [23/1.] New York City-Dep. of Chem., Cornell Univ. Med. Coll.)

RIESSER.

J. Ouweleen, *Über den Einfluß von Serum auf die Phagocytose von Kohle und Amylum.* 3. Mitteilung. *Der Einfluß von Eiweiß und Lipoiden auf die Phagocytose von Kohle und Amylum.* Der Einfluß des Eiweißes auf die Phagocytose von Kohle in physiologischer Kochsalzlösung ist bei einer halbstündigen Einwirkungsdauer auch bei kleinsten Mengen eine nachteilige. Konzentrierte Eiweißlsgg. üben im Vergleich zu physiologischer NaCl-Lsg. einen günstigen Einfluß auf das Vermögen von Pferdeleukocyten, Amylumkörnern aufzunehmen, aus; ebenso verhält es sich bei der Phagocytose von Kohle, wenn die Expositionszeit nur lange genug ist. — Zusatz von Ovalbumin zu Serum übt einen nachteiligen Einfluß aus. — Lecithin übt in jedem Falle bis zu einer Konzentration von 1:10000 eine nachteilige Wrkg. auf die Phagocytose von Kohle durch Pferdeleukocyten in physiol. Kochsalzlsg. aus, während Vorhandensein von 0,6—0,4% Lecithin für die Phagocytose von Amylum nicht schädlich ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 168. 372 bis 410. 10/8. Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. **Fritz Mauerhofer**, *Die sekretorische Innervation der Niere*. Die Methode des Vergleichs der Diurese einer Niere vor und nach Vagusdurchschneidung gegenüber einer entnervten Niere als Kontrollorgan weist auf einen fördernden Einfluß des Vagus hin. Eine total entnervte Niere scheidet gegenüber einer normalen, unter Nerveneinfluß stehenden einen reichlicheren Harn ab, und zwar sozusagen in allen Fällen, in denen die Vagi durchtrennt sind; weniger oft, wenn die Vagi erhalten sind. Der Harn der stärker secernierenden Niere zeigt meist geringere Leitfähigkeit, doch kommen Ausnahmen vor. — Der Quotient $\frac{\text{Widerstand in Ohm}}{\text{Harnmenge in } 10'}$ verhält sich umgekehrt wie die Harnmenge; er ist größer, wo die Harnmenge geringer ist, nimmt stärker zu, wo die Harnmenge stärker abnimmt u. umgekehrt. Auch die absolut ausgeschiedene [H⁺]-Menge geht der Wasserdürese bei normaler u. entnervter Niere ziemlich parallel. — Die [H⁺]-Konzentration einer normalen Niere ist gegenüber derjenigen einer total entnervten in der Regel größer. Wenn dagegen der Vagus durchschnitten wird, so scheidet, wenigstens vorübergehend, die unter sympathischer Innervation stehende Niere eine geringere [H⁺]-Menge aus gegenüber einer total entnervten Niere. Dieses Verhalten zeigt sich auch in Fällen, wo beide Nieren ungefähr gleichviel Harn secernieren. — Die [H⁺]-Konzentration verläuft meist der Elektrolyt-ausscheidung nicht parallel, weder bei normalen, noch bei entnervten Nieren. Eine Zu- oder Abnahme des intravenösen Einlaufes ändert die Diurese der normalen Niere in höherem Maße als diejenige der total entnervten; dies tritt auch dann noch ein, wenn die Vagi durchschnitten sind. (*Ztschr. f. Biologie* 68. 31—110. 29/9. Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

George W. Corner, *Schwankungen im Phosphatidgehalt des Corpus luteum beim Schwein während der Trächtigkeit*. Beim Fixieren der Zellen des Corpus luteum der Sau mit langsam wirkenden wss. Fixationslsgg. bilden sich in den Zellen runde Tropfen. Diese Tropfen lösen sich in 60% ig. A., Ä., Chlf., Aceton, Benzol und Xylol. Sie färben sich mit Nilblausulfat blau, mit Neutralrot ziegelrot, gelb mit Osmiumtetroxyd und geben mit WEIGERTS Hämatoxylinmethode einen braunen Lack; sie sind meist anisotrop. Alkoholische Extrakte der Corpora lutea liefern, gemischt mit Neutralfett, eine fettartige Substanz von gelblicher Farbe, die an der Luft braun wird und genau dieselben mikrochemischen Rkk. gibt wie die geschilderten Tropfen in den Zellen. Beim Zusammenbringen mit W. bildet sie Tropfen, die aber anisotrop sind. Die im Präparat fixierten Tropfen sind demnach wohl als Lipoide anzusprechen. Von Interesse ist es, daß diese Tropfen nur während der ersten Zeit der Trächtigkeit erkennbar sind und gegen die Mitte der Trächtigkeit nicht mehr beobachtet werden. Es konnte gezeigt werden, daß zugleich auch die Menge des im A.-Extrakt der Ovarien bestimmten P₂O₅ abnimmt, z. B. von 0,63 mg pro g frischer Gewebe auf 0,39 mg. (*Journ. of Biol. Chem.* 29. 141—43. Februar. [2/1.] Berkeley. Anatom. Lab. Univ. of California.)

RIESSER.

M. Guggenheim, *Zur Kenntnis des wirksamen Prinzips der Hypophyse*. Eine Erweiterung an FÜBNER (*Biochem. Ztschr.* 76. 232; C. 1916. II. 831). (*Biochem. Ztschr.* 81. 274—77. [23/2.] Basel.)

GUGGENHEIM.

Henry B. Galletti, *Studien über antagonistische Nerven. XIV. Untersuchungen über die elektrotonischen Erscheinungen der Nerven nach Aufenthalt in verschieden zusammengesetzten Salzlösungen*. Aufenthalt des Nerven in reiner Kochsalzlsg., sowie in einer Lsg., in welcher der Gehalt an K- und Ca-Ionen innerhalb gewisser Grenzen erhöht oder vermindert wurde, ändert die elektrotonischen Erscheinungen

nicht. Hingegen bewirkt der Aufenthalt des Nerven in einer hypotonischen Lsg. eine bemerkenswerte Veränderung des Elektrotonus, welche darin besteht, daß der Elektrotonus vollständig umgekehrt wird: der Katelektrotonus wird zum Anelektrotonus u. umgekehrt; beides tritt sowohl bei Schließung wie bei Öffnung des polarisierenden Stromes ein. (Ztschr. f. Biologie 68. 1—30. 29/9. Bern. Physiolog. Inst.)

RONA.

Frederick S. Hammett, *Schwankungen in der Zusammensetzung der menschlichen Milch während der ersten elf Tage nach der Geburt*. Genaue Analyse der Milchbestandteile bei 8 Frauen während der ersten 11 Tage der Lactation. Die Zahlen erweisen, daß in dieser Zeit mit einem jeweiligen Wachsen oder Sinken der Lactoseproduktion, Fett und Eiweiß die Neigung zu entgegengesetzten Schwankungen zeigen. Dabei ist die Eiweißproduktion im Verhältnis zu derjenigen der anderen Bestandteile, scheinbar am besten reguliert und weniger abhängig von der Fett- und Lactose-B., als diese beiden voneinander. (Journ. of Biol. Chem. 29. 381—90. März 1917. [22/12. 1916.] Los Angeles. Dep. of Chem. of Coll. of Physicians and Surgeons, Med. Dep. Univ. of Southern California.)

RIESSER.

Hans Euler, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und Bildung der Enzyme. Über die Änderungen des Enzymgehaltes in Kefirkörnern und in Bact. lactis acidi*. Der Vorgang der Enzymvermehrung in lebenden Zellen unter bestimmten chemischen und physikalischen Bedingungen ist für physiologische Fragen von wesentlicher Bedeutung. Insbesondere lassen sich wichtige Erscheinungen in der Bakteriologie, so besonders die Änderungen der Virulenz im wesentlichen auf Enzymbildungen unter dem Einfluß chemischer Nahrungs- und Reizmittel zurückführen. Vf. züchtete zum weiteren experimentellen Studium der *Abhängigkeit der biochemischen Fähigkeiten vom Nährsubstrat* Kefirpilze und *Bact. lactis acidi* auf frischer, steriler Molke und bestimmte deren Wachstum (gewichtsanalytisch bei Kefir, Plattenzellverf. bei *Bact. lactis acidi*), sowie deren Gärfähigkeit. Die Kefirkörner wurden zuerst 2 Tage mit lauwarmem W. behandelt, das jede zweite Stunde erneuert wurde, in sterile Molke gebracht, bis neben Säuerung der Milch auch Gärung eintritt, und bis zum Ansetzen des Gärungsversuches jeden zweiten Tag in neue, sterile Molke übergeimpft. Molke, welche nach der Sterilisierung etwa 10—14 Tage aufbewahrt war, erwies sich als Entwicklungssubstrat ungeeignet; die Gärung ging darin sehr langsam vor sich oder blieb ganz aus. Für den eigentlichen Gärungsvers. wurden 0,5 g Kefirkörner, entsprechend 0,09 g Trockensubstanz, in einer Nährlsg. von 40 ccm Molke, 20 ccm W., 4,5 g NaH_2PO_4 , 3,0 g Galaktose aufgeschwemmt. Während der Gärung trat eine schwache Zunahme des Säuregehaltes ein. Nach der Gärung betrug das Gewicht der Kefirkörner 0,58 g, Zunahme des Trockengewichtes von 0,09 g auf 0,13 g. Aus den Gärkurven ergibt sich ein sehr bedeutender Zuwachs der Gärkraft des angewandten Kefirs für die als Gärsubstrat verwendete *Galaktose*. Daß man es hier nicht mit einer fortschreitenden Aufweichung der Kefirkörner zu tun hat, sondern mit einer Enzymbildung, bezw. Enzymaktivierung innerhalb der lebenden Zellen, geht auch daraus hervor, daß das Kefirmaterial, welches einen hohen Grad von Gärkraft erreicht hat, diese Gärkraft zum Teil wieder verliert, wenn die Kefirkörner längere Zeit in Milch oder Molke verbleiben, ohne daß dieses Substrat erneuert wird. Für den Verlauf der Enzymbildung ist die Ggw. von Phosphat nicht notwendig, jedoch vorteilhaft.

Bei den Verss. mit *Bact. lactis acidi* wurde je 1 ccm der in frischer Molke vorbehandelten Bakterien in phosphathaltige Nährlsg. (40 ccm Molke, 20 ccm W., 3,0 g Galaktose) eingetragen. Bei Vorbehandlung in einer phosphathaltigen Molke

wurde das Säurebildungsvermögen 4 mal stärker erhöht, wenn die Umimpfung während 12 Tagen alle 48 Stdn. stattfand, als wenn die Überführung in ein frisches Medium innerhalb der 12 Tage nur 3 mal erfolgte. In einer Versuchsserie, in welcher durch Zugabe von Mononatriumphosphat die Rk. der Gärung sauer gehalten wurde, hatte sich die Fähigkeit der CO_2 -B. eingestellt und bei weiterer Überführung in frische, sterile, phosphathaltige und saure Lsgg. weiter gesteigert. Bei der Vorbehandlung mit saurem Phosphat käme demnach ein Enzymssystem, welches zur CO_2 -Entw. führt, zur Ausbildung, während bei Abwesenheit von Phosphat die Rk. nach der Gärungsgleichung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, ziemlich rein eintrat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 100. 59—68. 25/8. [6/4.] GUGGENHEIM.)

R. F. Buttan und M. J. Marshall, *Die Zusammensetzung der Adipocire*. Eine größere Masse Leichenwachs von einem ca. 45—47 Jahre lang in feuchtem Boden vergrabenen Schwein erwies sich als zum größtem Teil aus Fettsäure bestehend.

Eine quantitative Aufarbeitung ergab folgendes. In Rhizolen (PAe. vom Kp. 22°) lösen sich 78,3%. Davon ist die Hauptmenge Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure und Ölsäure. F. der Mischung 51,5—51,9°, VZ. 210,7, Mol.-Gew. 266,1. Durch fraktionierte Krystallisation wurden ferner nachgewiesen: 1. Eine nicht verseifbare neutrale Substanz, fast unl. in A., in rhombischen, lanzenförmig zugespitzten Krystallen. F. 64,5°. Identifizierung war wegen geringer Ausbeute nicht möglich. Die Substanz ist optisch inaktiv und gibt keine Cholesterinsäurerkk. 2. Reine Stearinsäure in einer Ausbeute von 3,3% des Ausgangsmaterials. 3. 1,37% Neutralfett, Jodzahl 10,37, das bei der Verseifung Palmitin- und Ölsäure liefert. 4. Ungesättigte SS., als Ölsäure berechnet etwa 5,24% des Ausgangsmaterials, darunter eine fl., nicht näher zu bestimmende S.

Der nicht in Rhizolen, aber in Ä. l. Rückstand machte 15,8% der ursprünglichen Adipocire aus. Nach dem Umkrystallisieren F. 78—79°. SZ. 183,35 entsprechend einem Mol.-Gew. von 306.

Durch fraktionierte Krystallisation aus h. Ä. lieferte diese Fraktion zwei gut charakterisierte SS. Die eine krystallisierte beim Abkühlen des h. Ä. auf Zimmertemp. in Prismen, oft 2 cm lang, mit abgeschragten Enden. F. nach Umkrystallisation scharf bei 84,5°. Die Mutterlauge ergab beim Abkühlen auf 0° eine Krystallisation schmalen, glitzernden rhombischer Plättchen, F. nach Umkrystallisieren 78,5°. Mengenverhältnis 2:3 (S. 84,5° zu S. 78,5°).

Die Acetylierungszahl für beide SS. ist 157,2. Mol.-Gew. (306) und Acetylierungszahl der SS. deuten auf eine Monoxyssäure, und zwar Monoxy-stearinsäure. Die Ag-Salze lieferten 25,93%, bzw. 25,97% Ag; berechnet für monoxy-stearinsäures Ag 26,53%.

Die S. vom F. 84,5° scheint mit der l-Oxy-stearinsäure identisch zu sein. Refraktionsindex 1,439 bei 90°. Ag-Salz bildet Gruppen speerförmiger, kurzer Krystallnadeln. 100 g Ä. lösen bei 21° 2,02 g der S., 100 g absol. A. lösen bei 0° 1,87 g, bei 20,7° 9,17 g. Die alkoh. Lsg. ist optisch inaktiv.

Die S. vom F. 78,5° ist noch nicht beschrieben. Refraktionsindex 1,443 bei 81° oder 1,40° auf 90° berechnet, identisch mit dem der anderen S. Das Ag-Salz krystallisiert in langen, seidigen Nadeln. Die S. ist in Ä. und A. viel löslicher als die isomere S. 100 g Ä. lösen bei 21° 3,48 g, 100 g A. lösen bei 0° 4,41 g, bei 20,7° 17,7 g.

Die alkoh. Lsg. der S. ist optisch inaktiv. Wahrscheinlich stellt diese S. die bisher noch nicht beschriebene θ -Monoxy-stearinsäure vor.

SZ. und VZ. sind für beide Isomeren die gleichen. Der in Ä. unl. Rückstand schließlich enthält die Ca-Salze der Fettsäuren und Oxyfettsäuren. Der Gesamt-N-Gehalt der Adipocire betrug nur 0,1778%.

Nach diesen Ergebnissen ist die Adipocire der Rückstand des im Leben entstandenen Fettes der Tiere. Das Eiweiß ist ganz verschwunden, Glycerin, l. Seifen und andere in W. l. Substanzen sind ausgelaugt, und im wesentlichen gesättigte Fettsäuren, daneben die unl. Oxystearinsäuren, als hydrierte Derivate der ursprünglichen Ölsäure, übrig geblieben, nebst einem kleinen Anteil unl. Ca-Seifen. (Journ. of Biol. Chem. 29. 319—27. März. [13/1.] Montreal Dep. of Chem., Mc GILL Univ.)

RIESSER.

H. C. Bradley und Joseph Taylor, *Studien über Autolyse. V. Der Einfluß der Galle auf die Autolyse.* Die von TATNON (Journ. of Biol. Chem. 27. 243; C. 1917. I. 962) entdeckte überaus schnelle Cytolyse mancher Gewebszellen beim Einlegen in Galle ist nicht als beschleunigte Autolyse, bezw. als Aktivierung autolytischer Fermente zu deuten. Wirklich autolytische Vorgänge werden durch Galle nicht oder nur in ganz mäßigem Grade beeinflusst. Es handelt sich bei der beobachteten Cytolyse um einen dem autolytischen, fermentativen Vorgang fremden Prozeß. (Journ. of Biol. Chem. 29. 281—88. März. [15/1.] Madison. Lab. of Physiol. Chem., Univ. of Wisconsin.)

RIESSER.

S. Edlbacher, *Versuche über Wirkung und Vorkommen der Arginase.* Mittels der Formoltitration (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 81; C. 1916. I. 340) ist es möglich, die Wrkg. der Arginase auf Arginin genau zu ermitteln, indem sich die Abspaltung des Guanidorestes durch eine Zunahme des formoltitrierbaren Stickstoffs kundgibt. Verwendet man als Ferment die 1%ig. Lsg. eines aus frischer Leber hergestelltes Präparates — Preßsaft von 500 g frischer Kalbsleber wurde in 3 l Aceton gegossen und die Fällung über konz. H_2SO_4 getrocknet — und als Substrat eine gegen Azolithmin neutralisierte Lsg. von Arginincarbonat, so ergab sich, daß die Zugabe eines neutralen Gemisches von Mono- und Dinatriumphosphat eine erhebliche Steigerung der Arginasewrkg. hervorrief, die nach ca. 2 Stdn. ein Maximum erreicht. Bei erhöhter Temp. ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer und erreicht ihr Maximum nach 90 Minuten. Verwendet man aber als aktivierende Lsg. eine $\frac{1}{16}$ -n. $CaCl_2$ -Lsg., so beobachtet man eine bedeutende Hemmung der Arginasewrkg. Auch $(CaNO_3)_2$, $CaSO_4$, $MgSO_4$ zeigen dieselben Erscheinungen. Zusatz von $NaCl$, K_2SO_4 oder Ca-Lactat hatten weder eine hemmende, noch eine fördernde Wrkg. Wurde der Preßsaft, der zur Herst. der Arginase diente, längere Zeit dialysiert, so ergab sich keine Beeinflussung der Arginasewrkg., auf jeden Fall keine Inaktivierung. Im Gegensatz zu SBIGA (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 505; C. 1904. II. 1327) konnte in Sojabohnen und in Hefe keine Arginase festgestellt werden. Auch die Leber des fötalen Organismus erwies sich als arginasehaltig, Guanidinessigsäure und Guanidinpropionsäure werden durch Arginase nicht gespalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 100. 111—16. 27/8. [5/5.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) GUGGENHEIM.

G. Ennis Smith unter Mitwirkung von Howard Welch, *Fötale Athyrosis. Eine Studie über den Jodbedarf der trächtigen Sau.* Die eigenartige Erscheinung, daß in einigen Teilen von Montana ein großer Teil der Ferkel haarlos und in nicht dauernd lebensfähigem Zustand geboren wird, führte zur näheren Unters. der Ursachen. Die Krankheit ist an ganz bestimmte Gegenden gebunden. Die neugeborenen Tiere, von normaler Größe, sind völlig oder fast haarlos. Die Haut ist dick und fühlt sich sulzig an. Im Herzen besteht das Foramen ovale. Am auffälligsten ist die Schilddrüse, dunkelrot, oft fast schwarz, vergrößert, histologisch das Bild der allgemeinen Hyperplasie bietend.

Der Jodgehalt dieser Schilddrüse ist extrem niedrig, der Eisengehalt außerordentlich hoch und nicht durch eine Anhäufung von Blut bedingt. Die Annahmen, daß der geringe Jodgehalt Ursache der Erkrankung ist, erschien um so näherliegend,

als sonstige Ursachen, wie toxische Substanzen in der Nahrung oder übertragbare Krankheit sich ausschließen lassen. Tatsächlich ergaben Analysen der pflanzlichen Nahrung aus betroffenen und nicht betroffenen Bezirken, daß der Jodgehalt in ersterem Fall geringer war. Beweisend aber erscheinen die Verss. mit Verfütterung von KJ an trüchtige Säuen in befallenen Bezirken, die bisher nur kranke Junge geworfen hatten. In allen Fällen war der Wurf der mit KJ behandelten Säuen normal, während die Jungen der nicht behandelten Muttertiere ausnahmslos krank waren. Man muß also annehmen, daß in den von der Krankheit befallenen Bezirken der J-Gehalt der Nahrung nicht ausreicht, um die normale Ausbildung der Schilddrüsen der Jungen zu gewährleisten. Daß der Grad der Ausbildung und Funktionsfähigkeit dieser Drüse vom Jodgehalt der Nahrung abhängig ist, ist ja bekannt. Man wird also die Erkrankung, die einen schweren wirtschaftlichen Schaden bedingt, durch Verfütterung von KJ an die trüchtigen Säuen vermeiden können. (Journ. of Biol. Chem. 29. 215—25. März. 1917. [2/11. 1916.] Bozeman. Montana Exp. Stat., Univ. of Montana.)

RIESSER.

E. B. Hart, J. G. Halpin und E. V. Mc Collum, *Das Verhalten junger Hühnchen bei ausschließlicher Ernährung mit Getreidekörnern*. Junge Hühner, die etwa die Hälfte ihres Normalgewichts erreicht haben, können bei einer reinen Korn-, bezw. Kornmehlnahrung unter Zusatz von CaCO_3 nicht nur ihr Gewicht aufrecht erhalten, sondern sie wachsen regelrecht, wenn auch langsam, und legen fruchtbare Eier. Dieses Verhalten der Hühner steht im auffälligem Gegensatz zu der großen Empfindlichkeit von Schweinen und Ratten gegenüber der gleichen Ernährungsweise; diese Tiere verlieren dabei an Gewicht und werden unfruchtbar. Durch Zusatz von Mineralsalzen kann die schädliche Wrkg. teilweise aufgehoben werden. Bei Weizenfütterung erkrankten diese Tiere schwer mit polyneuritischen Erscheinungen, während für Hühner die reine Weizennahrung nicht toxisch ist. Zum mindesten also betrifft des Bedarfs an Mineralsalzen, wahrscheinlich aber auch hinsichtlich des Bedarfs an anderen notwendigen Ernährungsfaktoren unterscheiden sich Hühner ganz wesentlich von den untersuchten Säugetieren. (Journ. of Biol. Chem. 29. 57—66. Februar 1917. [18/12. 1916.] Madison. Dep. of Agricult. Chem., Poultry Husbandry Univ. of Wisconsin.)

RIESSER.

Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel, unter Mitwirkung von Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman, *Der relative Wert gewisser Eiweißarten und Eiweißpräparate als Zulagen zu Korngluten* (vgl. Journ. of Biol. Chem. 26. 1; C. 1917. I. 592.) Es wird eine große Zahl von Daten zusammengestellt betreffend das Wachstum von Ratten, um den relativen Wert verschiedenartigster Eiweißzulagen darzutun, wenn man sie einer an sich zum Wachstum nicht ausreichenden Kornglutennahrung zusetzt, bei sonst ausreichender Zufuhr an allen anderen wesentlichen Nahrungsbestandteilen. Bei gleicher Menge von N und Calorien in den Zusätzen ist dennoch der Wert der verschiedenen Eiweißpräparate (wie Casein, Lactalbumin, Soyamehl, Milchalbumin, Fischfleischmehl usw.) ein durchaus verschiedener für das Wachstum der Ratten. Ihre Wirksamkeit scheint wesentlich vom Gehalt an Lysin und Tryptophan abzuhängen. Denn der Zusatz dieser Aminosäuren allein, sowie solcher Proteine, welche diese SS. beim Abbau liefern, macht die Kornglutennahrung zum Wachstum der Ratten ausreichend. Lactalbumin ist bei weitem die wirksamste Zulage, d. h. man braucht davon relativ die geringsten Zusätze, um die an sich ungenügende Kornglutennahrung zu einer das Wachstum normal fördernden zu machen. Dabei ist zu beachten, daß die Zusätze nur ergänzend wirken; denn allein in derselben geringen Dosis angewandt, vermögen sie das Wachstum nicht zu fördern. (Journ. of Biol. Chem. 29. 69—92.

Februar 1917. [11/12. 1916.] New-Haven. Lab. of Connecticut Agricult. Exp. Stat. and Sheffield Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.)
RIESSER.

E. V. Mc Collum, N. Simmonds und W. Pitz, *Die Natur der fehlenden Ernährungsfaktoren beim Haferkorn*. Vff. haben ihre Studien (vergl. Journ. of Biol. Chem. 28. 153; C. 1917. I. 890) über die Natur der fehlenden Ernährungsfaktoren bei reiner Körnernahrung auf die Haferernährung ausgedehnt und berichten kurz über die Resultate. Hafer allein vermag bei Ratten das Wachstum nicht in Gang zu halten. CASEIN ergänzt die Haferkost nicht vollständig, wohl aber tut dies die Gelatine. Der in Fett l. Ernährungsfaktor A, der im Butterfett enthalten ist, kommt im Haferkorn nur in sehr geringer Menge vor. Zusatz von reinem Protein und Salzen genügt daher noch nicht, um die Haferkost völlig zu ergänzen; daher bedarf es noch des Zusatzes von Butterfett oder ähnlicher Substanzen, die den Faktor A liefern. Der in W. l. Ernährungsfaktor B ist dagegen reichlich im Haferkorn enthalten, wie überhaupt in allen natürlichen Futterstoffen.

Wenn man von den drei Ergänzungsfaktoren: Protein, anorganische Salze und Substanz A, nur zwei der Haferkost hinzufügt, von denen aber der eine die Salze darstellt, so kann man das Wachstum wenigstens während 60 Tagen verbessern, es läßt aber dann doch nach. In dieser Hinsicht verhält sich das Haferkorn noch ungünstiger als Weizen oder Mais. Es scheint, daß die schlechte Defäkation, welche immer eine Folge der Haferernährung ist, eine wesentliche Ursache des besonders ungünstigen Verhaltens der Haferernährung ist.

Wenn alle drei Ergänzungsfaktoren zugesetzt werden, so erfolgt das Wachstum vielfach im normalen Tempo, ist aber doch in den meisten Fällen gegenüber dem normalen Verlauf verlangsamt. Junge von solchen Tieren waren nicht lebensfähig. (Journ. of Biol. Chem. 29. 341—54. März [31/1.] hudison. Lab. of Agricult. Chem. Univ. of Wisconsin.)
RIESSER.

Th. Bokorny, *Verhalten einiger organischer Stickstoffverbindungen in der lebenden Zelle. Verwendung derselben zur Ernährung*. Hippursäure kann in neutralisierter Lsg. manchen Pflanzenzellen zur N-Ernährung dienen, ähnlich verhält es sich mit Harnstoff. — Bezüglich des reichen Tatsachenmaterials über das Verhalten von Amiden, Saccharin, Dulcin und anderer N-haltiger Stoffe gegenüber Pflanzenzellen vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 168. 533—80. 28/8.)
RONA.

August Pütter, *Sauerstoffverbrauch und Sauerstoffdruck*. Steigt der O-Druck von Null auf einen sehr geringen endlichen Wert, so ist anzunehmen, daß der O-Verbrauch zunächst proportional dem O-Druck steigt, daß aber bei weiterem Anwachsen des Druckes die Zunahme des Verbrauchs immer langsamer wird. Vff. stellt die Formel auf: $y = B(1 - e^{-kp})$, wobei y den O-Verbrauch bei dem O-Druck p bedeutet (k ist eine Konstante), u. prüft sie in mehreren Fällen auf Grund eigener und fremder Unterss. Im allgemeinen muß man annehmen, daß die Verb. von O u. Atmungsmaterial sich erst bei einem O-Druck von bestimmter Höhe wird bilden können. Den Veränderungen, die eine merkliche Dissoziationsspannung der Verb. des O mit dem Atmungsmaterial im Verlauf der Kurve bewirkt, trägt Rechnung die erweiterte Formel $y = B[1 - e^{-k(p-c)}]$, wo c die Dissoziationsspannung bedeutet. Ihre Brauchbarkeit wird an Beispielen aus den Klassen der Wirbellosen u. der Wirbeltiere gezeigt. — Die Kernzahl k drückt die Geschwindigkeit aus, mit der die ersten Spuren O in den Umsatz der lebendigen Substanz gerissen werden. Einem Anwachsen von B infolge Temperaturerhöhung entspricht eine Abnahme von k . — Die Größe des Grenzwertes des O-Verbrauchs hängt in hohem Maße von der Ernährung, vom Alter usw. ab. — Die zweite Größe, die bei verschiedenen

Versuchsbedingungen variieren kann, ist c , der Wert des Druckes, unterhalb dessen kein O mehr aufgenommen wird. Über weitere Besprechung der Formel und die Folgerungen vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 168. 491—532. 28/8. Bonn.)

RONA.

Frederic Fenger, *Die chemische Zusammensetzung der Placenta*. Eine getrennte Untersuchung der mütterlichen und foetalen Placentateile läßt sich bei der Kuhplacenta ausführen, da sich die mütterlichen und foetalen Kotyledonen leicht voneinander isolieren lassen. An Präparaten von je 12 trächtigen Uteri aus dem 3.—4. und 8.—9. Monat wurden Mischproben der getrennten Teile bezüglich der Hauptbestandteile (Gesamt-N, Eiweiß-N, Phosphalidfraktionen, Aschenbestandteile usw.) analysiert.

Die Bestandteile der mütterlichen Placenta erwiesen sich in beiden Perioden als wesentlich übereinstimmend, während die Zus. der foetalen Teile sich im Lauf der Trächtigkeit erheblich ändert. Bzgl. der analytischen Daten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Biol. Chem. 29. 19—23. Februar 1917. [5/12. 1916.] Chicago. Res. Lab. in Organotherapeut., ARMOUR and Comp.)

RIESSER.

John O. Halverson und **Olaf Bergeim**, *Der Calciumgehalt der Cerebrospinalflüssigkeit, besonders bei Tabes dorsalis*. Die Best. des Ca in der enteweißten oder veraschten Cerebrospinalfl. ergab bei Normalen wie bei verschiedenen Krankheitsfällen einen sehr konstanten Wert von 5,0—5,2 mg Ca auf 100 ccm, was etwa der Hälfte des Ca-Gehaltes des Blutes entspricht. Auch in mehreren Fällen von Tabes dorsalis war der Wert der gleiche; nur in einem einzigen sehr schweren Fall von luetischer Parese wurden 6,0 mg auf 100 ccm der Fl. gefunden. In einem Falle von urämischem Coma, bei dem der Ca-Gehalt des Blutes stark erniedrigt war, betrug die Menge des Ca in der Cerebrospinalfl. dennoch 5,3 mg auf 100 ccm. (Journ. of Biol. Chem. 29. 337—40. März. [1/2.] Philadelphia. Dep. of Physiol. Chem., JEFFERSON Med. College.)

RIESSER.

Marius Pauletig, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit der Stärke verschiedener pflanzlicher Futtermittel durch Malz-, Pankreas- und Speicheldiastase*. Die verschiedenen Futtermitteln entstammenden Stärkearten: Weizen-, Mais-, Reis-, Gerste-, Roggen-, Hafer-, Hirse-, Kartoffel-, Linsen-, Erbsen-, Bohnenstärke wurden in vitro auf ihre Verzuckerungsfähigkeit gegenüber Ptyalin (Speichel), Pankreasdiastase (Pankreatin Rhenania), Malzdiastase (Maltin KAHLEBAUM) untersucht. 0,4 g der zu prüfenden Stärke wurden mit W. zu einem Kleister gekocht, auf 100 ccm verd. und mit 100 ccm einer 2%ig. Diastaseslg., bezw. einer Lsg. von 10 ccm Speichel in 100 ccm W. vermischt und der Zuckergehalt dieses Gemisches sofort nach BANG bestimmt. Die in einen Thermostat verbrachten Lsgg. wurden halbstündig auf ihren Gehalt an Zucker und mit J-Lsg. auf ihren Stärkegehalt kontrolliert und nach 2 Stdn. der Vers. abgebrochen.

Zieht man lediglich die nach 2-stdg. Einw. der Diastase gebildeten Zuckermengen in Betracht, so kann man die untersuchten Stärkesorten in ihrem Verhalten gegen die einzelnen untersuchten Diastasen nach ihrer Angreifbarkeit in folgende Reihen bringen, wobei an der Spitze die leichtest angreifbare Stärkeart und am Ende die schwerst angreifbare steht: *Speicheldiastase*: Reis 1,16, Gerste 1,09, Hirse 1,04, Weizen 1,00, Hafer 0,94, Mais 0,91, Erbsen 0,90, Kartoffel 0,89, Roggen 0,74, Linsen 0,51, Bohnen 0,47; *Pankreasdiastase*: Kartoffel 1,14, Hirse 1,12, Mais 1,05, Reis 1,00, Gerste 1,00, Weizen 1,00, Linsen 0,93, Erbsen 0,90, Hafer 0,85, Roggen 0,65, Bohnen 0,46; *Malzdiastase*: Gerste 1,24, Kartoffel 1,22, Roggen 1,05, Linsen 1,04, Weizen 1,00, Reis 1,00, Hirse 0,97, Hafer 0,93, Erbsen 0,88, Mais 0,77, Bohnen 0,71.

Eine genauere Kenntnis über das Verhalten der einzelnen Stärken gewinnt man

jedoch, wenn man auch die in der Zwischenzeit ermittelten Zuckerarten und die Menge der unangegriffenen Stärke berücksichtigt. Bei Weizenstärke, die als Einheit angenommen wurde, verschwand die J-Rk. nach 2-stdg. Einw. der Diastasen niemals vollständig. Sie wurde nur bei der Speicheldiastase regelmäßig bis auf ein Minimum herabgedrückt. Die Hauptmenge wurde nur in der ersten halben Stunde gebildet, in den darauffolgenden Zeitabschnitten nahm die Zuckerbildung nur in geringem Maße zu. Maisstärke ergibt bei der Verzuckerung durch tierische Diastase nahezu dieselben Werte wie die Weizenstärke, die J-Rk. verschwindet bei der Einw. von Speicheldiastase rascher als bei der Weizenstärke. Durch Malzdiastase wird die Maisstärke jedoch erheblich weniger angegriffen. Reisstärke wird durch Speicheldiastase rasch abgebaut und verzuckert. Gegenüber Pankreas- und Malzdiastase ergibt sich jedoch kein großer Unterschied zur Weizenstärke. Gerstenstärke zeigt im wesentlichen dieselben Verhältnisse wie Weizenstärke, nur ergibt die Malzdiastase in allen Stadien des Versuches eine höhere Zuckerbildung. Roggenstärke zeigt in der J-Rk. ähnliches Verhalten wie die Weizenstärke. Nur die Speicheldiastase brachte die J-Rk. nach der ersten halben Stunde der Einw. zum Verschwinden. Wesentlich langsamer schreitet hingegen die Zuckerbildung bei der Einw. der tierischen Diastasen fort, während bei Malzdiastase gerade das Gegenteil der Fall ist. Haferstärke zeigt in allen Belangen einen beträchtlich größeren Widerstand gegen Einw. von Diastasen. Hirsestärke zeigt analoges Verhalten wie Maisstärke. Kartoffelstärke wurde in allen Verss. rascher abgebaut als die Weizenstärke. Durch Speichel wird sie etwas langsamer abgebaut. Sie ist die am leichtest Ausnutzbare unter allen untersuchten Stärkesorten. Hingegen ist die Leguminosenstärke weitaus schwerer verdaulich als Weizenstärke. Von den drei untersuchten Leguminosenstärkearten — Erbsen, Linsen, Bohnen — ist die Bohnenstärke am schwierigsten verdaulich. Diese Feststellungen werden mit bereits bestehenden praktischen Erfahrungen in Einklang gebracht, teils werden daraus neue Richtlinien über das Verhalten der Stärkearten im Tierkörper abgeleitet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 100. 74—93. 25/8. [27/4.] Wien. Aus dem Lab. f. med. Chem. d. Tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

F. B. Kingsbury, *Die Wirkung von Galle und Gallensalzen auf die Reaktion zwischen Ölsäure und Natriumbicarbonat.* Im Hinblick auf die Frage der Resorption der Fettsäuren in Form ihrer Alkaliseifen studierte Vf. die Frage, inwieweit die Galle den Verseifungsprozeß zu fördern vermag, durch Vers. R in vitro. Zu dem Zweck wurde reine Ölsäure mit Natriumbicarbonat mit und ohne Ggw. von Galle digeriert und der Grad der Verseifung in zweierlei Weise festgestellt: einmal durch Best. der nicht gebundenen Fettsäuren, sodann durch Best. der aus NaHCO_3 freierwerden CO_2 . Beide Verf. ergaben eine erhebliche Beschleunigung der Verseifung in Ggw. von Galle; Gallensalze allein waren weniger wirksam. (Journ. of Biol. Chem. 29. 367—80. März. [18/1.] Boston. Biochem. Lab. of HARVARD Med. School, und Minneapolis. Dep. of Physiol., Univ. of Minnesota.)

RIESSER.

Louise Mc Danell und Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel.* XIV. *Der Einfluß von Alkalizufuhr auf den Blutzuckergehalt in Beziehung zu den Säure oder Base produzierenden Eigenschaften der Nahrung.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 25. 447—478; C. 1917. I. 103. 104.) Intravenöse Zufuhr von Soda führt bei normalen Kaninchen zu keiner wesentlichen Änderung der Blutzuckermenge, und zwar weder bei Säure bildender noch bei Basen bildender oder gemischter Nahrung. (Journ. of Biol. Chem. 29. 227—32. März [18/1.] New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.)

RIESSER.

Louise Mc Danell und Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. XV. Der Einfluß Säure bildender und Basen bildender Nahrung auf den Blutzuckergehalt.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Kaninchen bleibt der Blutzuckergehalt unabhängig von der Säure oder Basen bildenden Art der Ernährung. Der Wert bleibt konstant der gleiche, sowohl bei einer Nahrung, die den Harn sauer macht (Hafer), wie bei Rübenahrung, die stark alkalischen Harn verursacht, endlich auch bei gemischter Nahrung. (Journ. of Biol. Chem. 29. 233—43. März. [18/1.] New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.)
RIESSER.

Louise Mc Danell und Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. XVI. Die Beziehungen der Adrenalinglykosurie zur Dosierung und zum Charakter der Nahrung.* (Vgl. vorst. Ref.) Um die früher beobachtete, herabsetzende Wrkg. intravenöser Sodazufuhr auf die Adrenalinhyperglykämie und Hyperglykosurie weiter zu studieren, sollte zunächst die Minimaldosis von Adrenalin festgestellt werden, nach deren subcutaner Injektion bei Kaninchen gerade noch sicher Glykosurie auftritt. 0,3 mg Adrenalin kann als sicher Glykosurie erzeugende Dosis gelten. Ein Einfluß auf die Menge des im Harn ausgeschiedenen Zuckers kommt der Art der Nahrung insofern zu, als bei einer gemischten Nahrung die Zuckermenge im Harn die größte war. Säure bildende Nahrung (Hafer) gab die kleinste Zuckermenge, durchschnittlich kaum mehr als die Hälfte der bei gemischter Nahrung ausgeschiedenen, und stets geringer als bei einer basenbildenden Nahrung (Rüben, Kohl). Wenn die Adrenalinglykosurie von der Menge des im Körper gestapelten Glykogens abhängt, so scheint demnach eine S. bildende Nahrung die B. von Glykogen ungünstig zu beeinflussen, und eine gemischte Nahrung am günstigsten zu sein. Vielleicht wirkt auch die etwas eingeschränkte Diurese bei S. bildender Nahrung im Sinne einer Herabsetzung der Zuckerausscheidung (Journ. of Biol. Chem. 29. 245—50. März. [18/1.] New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.)
RIESSER.

Louise Mc Danell und Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. XVII. Weitere Experimente über den Einfluß intravenöser Injektion von Natriumcarbonat auf die Adrenalinhyperglykämie und Glykosurie.* (Vgl. vorst. Ref.) Ebenso wie es in früheren Verf. von UNDERHILL der Fall war, setzt auch in den neuen Experimenten die $\frac{1}{2}$ Stde. vorher erfolgende intravenöse Zufuhr von Soda die durch nachfolgende subcutane Adrenalininjektion bewirkte Steigerung der Blut- und Harnzuckermenge herab. Obwohl in den vorliegenden Verss. die minimale wirksame Dosis von 0,3 mg Adrenalin angewandt wurde, vermochten dennoch 0,5 g Soda, intravenös injiziert, nur eine Herabsetzung, nicht eine Aufhebung der Glykämie und Hyperglykämie herbeizuführen, und diese Herabsetzung ist sogar relativ geringer als bei Anwendung größerer Adrenalindosen gefunden war. (Journ. of Biol. Chem. 29. 251—54. März. [18/1.] New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.)
RIESSER.

Louise Mc Danell und Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. XVIII. Die Beziehung der Nahrungsart zum Glykogengehalt der Leber.* (Vgl. vorst. Ref.) Ältere Vers. weisen darauf hin, daß Alkalizufuhr im Gegensatz zur S.-Zufuhr die Glykogenbildung begünstigt. Vers. über den Einfluß S. und Basen bildenden Futters bei Kaninchen lassen erkennen, daß der Glykogengehalt der Leber bei Basen bildender Nahrung in der Regel etwas höher ist als bei S. bildender. Immerhin kann auch bei S. bildendem Futter, wenn es in großer Menge verabreicht wird, die Glykogenbildung eine sehr erhebliche sein. (Journ. of Biol.

Chem. 29. 255—63. März. [18/1.] New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.,
YALE Univ.)
RIESSER.

Louise McDanell und Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. XIX. Der Einfluß intravenöser Injektion von Natriumcarbonat auf die Hyperglykämie und Glykosurie nach subcutaner Zufuhr von Glucose.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Assimilationsgrenze für subcutan zugeführte Glucose liegt beim Kaninchen bei 4—5 g Glucose pro kg Körpergewicht. Sie ändert sich, wenn in Abständen von einer Woche die Injektionen wiederholt werden. Wenn unmittelbar nach der Glucosezufuhr Soda intravenös gegeben wurde, in 0,5%ig. Lsg., so ist kein merklicher Einfluß auf die Kurve des Blut- und Harnzuckergehalts erkennbar. Demnach erweist es sich auch hier wieder, daß kleine Sodamengen den zuckerregulierenden Mechanismus nicht zu beeinflussen vermögen. (Journ. of Biol. Chem. 29. 265—72. März. [18/1.] New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.)
RIESSER.

Louise McDanell und Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. XX. Neue Experimente über den Mechanismus der Salzglykosurie.* (Vgl. vorst. Ref.) Intravenöse kontinuierliche Injektion von $\frac{1}{2}$ -n. NaCl-Lsg. ergab bei Kaninchen in jedem Fall innerhalb 15—20 Min. Glykosurie. Zugleich fehlte aber Vermehrung des Blutzuckers. Daraus wird geschlossen, daß die Glykosurie nach intravenöser Injektion von verd. NaCl-Lsg. auf einer vermehrten Durchlässigkeit der Niere für Zucker beruht. (Journ. of Biol. Chem. 29. 273—80. März. [18/1.] New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.)
RIESSER.

T. Addis und C. K. Watanabe, *Der Verlauf der Harnstoffausscheidung. III. Die Wirkung der Änderungen der Harnstoffkonzentration im Blut auf den Verlauf der Harnstoffausscheidung.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 24. 203; C. 1916. II. 748.) Best. des Harnstoffs im Blut und im Harn bei 29 jungen Leuten in kurzen zeitlichen Zwischenräumen (3—12 Stdn. lange alle halbe oder ganze Stde.) wurden zahlenmäßig in ein Koordinatensystem eingetragen, dessen Ordinate die stündliche Harnstoffmenge in g, dessen Abszisse die Harnstoffmenge in je 100 ccm Blut in g darstellt. Die so bestimmten Punkte liegen ziemlich gleichmäßig um eine aus ihren Mittelwerten konstruierte Kurve. Die teilweise ziemlich starken Abweichungen vom Mittelwert zeigen, daß außer der Harnstoffkonzentration im Blut noch andere Faktoren die Menge im Harn beeinflussen. Bei den höheren Harnstoffkonzentrationen im Blut, wie sie durch Einnahme von Harnstoff erzeugt werden, war die relative Abweichung von den durch die Kurven bestimmten Mittelwerten geringer.

Die starken Variationen der Harnstoffausscheidung, wie sie sich bei kurzen Beobachtungsperioden zeigen, stehen in auffälligem Gegensatz zu der Gleichmäßigkeit der Ausscheidung innerhalb 8—24 Stdn. Jene Variationen heben sich also innerhalb größerer Zeitabschnitte gegenseitig auf.

Die Tatsache, daß die Variationen der Ausscheidung in kurzen Perioden beim Einzelnen genau so große sind wie bei der ganzen Gruppe, beweist, daß es sich bei diesen wechselnden Zahlen nicht um permanente Eigentümlichkeiten der Nierendurchlässigkeit bei Einzelnen, sondern um eine Eigenschaft der Nierentätigkeit in allen Fällen handelt. (Journ. of Biol. Chem. 29. 391—98. März. [22/1.] San Francisco Lab. of the Med. Divis. of Stanford Univ. Med. School.)
RIESSER.

T. Addis und C. K. Watanabe, *Der Verlauf der Harnstoffausscheidung IV. Die Wirkung von Änderungen im Harnvolumen auf den Verlauf der Harn-*
XXI. 2.

stoffausscheidung. Werden die in der vorstehend referierten Arbeit gefundenen Zahlen der Harnstoffausscheidung in Beziehung gesetzt zu dem Volumen des jeweils produzierten Harns, so ergibt sich, daß die Volumänderungen ohne Einfluß auf die ausgeschiedene Harnstoffmenge sind.

Nach einer 12stündigen Enthaltung von Nahrung und W. bewirkt eine Aufnahme von viel W. eine Beschleunigung der Harnstoffausscheidung, die nicht mit entsprechenden Konzentrationsänderungen des Harnstoffs im Blut einhergeht. Es zeigt sich aber auch kein Zusammenhang mit dem Harnvolumen. Denn der Grad der Zunahme der Ausscheidungsgeschwindigkeit des Harnstoffs ist quantitativ unabhängig vom Grad der Volumzunahme. (Journ. of Biol. Chem. 29. 399—404. März. [22/1.] San Francisco. Lab. of the Med. Divis. of Stanford Univ. Med. School.)

RIESSER.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* Nr. 33. H. Müller, *Eine neue Funktion des inneren Sekretes der Thymusdrüse.* Injektionen von frischen Thymusextrakten und von Thymusglandol LA ROCHE sind geeignet, die Muskelermüdung im günstigen Sinne zu beeinflussen. (Ztschr. f. Biologie 67. 489—506. 21/8. Bern. Physiol. Inst. der Univ.)

RONA.

Karl Rohde, *Untersuchungen über den Einfluß der freien H-Ionen im Innern lebender Zellen auf den Vorgang der vitalen Färbung.* Vf. zeigt, daß für die Vitalfärbung nicht einzig die Teilchengröße der Farbstoffmoleküle u. ihr Verhältnis zu der Zellmembran ausschlaggebend ist, sondern daß der physikalisch-chemische Zustand des Protoplasmas einen sehr wichtigen Faktor bei dem komplizierten Vitalfärbungsvorgang ausmacht. Die gefundenen Resultate faßt Vf. im wesentlichen wie folgt zusammen. Saure u. basische Farbstoffe dringen wahrscheinlich in alle Zellen ein, können jedoch nur von derselben gespeichert werden, wenn die Reaktionsverhältnisse im Innern der Zelle dem Farbstoff angepaßt sind. Das heißt, saure Farbstoffe werden sehr intensiv von sauren Zellen, sehr wenig von neutralen Zellen u. garnicht von alkalischen Zellen gespeichert; basische Farbstoffe werden sehr energisch von alkalischen Zellen, weniger stark von neutralen Zellen u. am wenigsten von schwach sauren Zellen aufgenommen. — Zellen und Zellteile von sehr dichter Beschaffenheit nehmen mehr Farbstoff auf als wasserreiche Zellen und Zellteile. — Zellen mit hochkolloidalem Inhalt vermögen wahrscheinlich reichlicher Farbstoff aufzunehmen als solche Zellen, deren Zellinhalt mehr dispers ist. Die Rk. lebender Zellen kann durch Einlegen in saure, bezw. basische Gemische im sauren oder alkalischen Sinne verändert werden. Dementsprechend verändert sich auch die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. Bereits gefärbte Zellen geben bei der Umstimmung entsprechend einer verminderten Farbensaufnahmefähigkeit Farbe ab. — Bei der Plasmolyse zeigen manche scheinbar neutrale Pflanzenzellen eine Zunahme der Acidität. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 168. 411—33. 28/8. Frankfurt a. M. Inst. f. animal. Physiol. THEODOR STERNHAUS.)

RONA.

Arnold Baumgarten und Alfred Luger, *Über die olygodynamische Wirkung von Metallen auf Fermente.* (Vgl. SAXL S. 108.) Silber sowohl wie Kupfer wirken hemmend auf die Wirksamkeit von Fermenten (Diastase, Trypsin). Ebenso wie Metalle wirken Fll., welche längere Zeit mit diesen Metallen in Berührung waren. Auch die Glasgefäße, in denen sich die Fll. befanden, beeinflussen den diastatischen Prozeß in der gleichen Weise. Der Einfluß des Cu auf fermentative Prozesse ist erheblich größer als der des Ag. Die Hemmung des Ablaufes des Stärkeabbaues durch Diastase ist ein empfindlicher und handlicher Indicator für die Prüfung von Gefäßen und Fll. auf ihre olygodynamische Wirksamkeit. Die olygodynamischen Vorgänge sind ausschließlich durch Salzwirkungen zu erklären. (Wien. klin. Wchschr.

30. 1222—23. 27/9. [23/8.]. Aus dem bakter. Lab. des K. u. K. Spitäles Knittelfeld.)
BORINSKI.

H. Pfeiffer und H. Kadletz, *Über die oligodynamische Wirkung verdünnter Kupfersalzlösungen.* (Vgl. S. 498.) Aus den Verss. der Vf. geht hervor, daß zur Erklärung der oligodynamischen Vorgänge die Wirkungsweise stark verd. Kupfersalzlsgg. allein ausreicht. Mit Natriumsulfit rezudierte Fuchsinlg. gab mit Kupfersulfatlösungen bis zu Werten von 10^{-13} stark positive, bis ca. 10^{-15} eben noch deutlich positive Rk. Auch darüber hinaus konnten noch spurenweise Rötungen und eine starke Hemmung des Bakterienwachstums wahrgenommen werden. Das durch Natriumsulfit reduzierte Fuchsin stellt unter Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen ein sehr empfindliches Reagens für CuSO_4 dar. (Wien. klin. Wchsehr. 30. 1221—22. 27/9. Aus der K. K. Salubritätskommission der 10. Armee.)
BORINSKI.

Hugo Schulz, *Vermag ein geringes Quantum Alkohol, in Gestalt von Bier aufgenommen, die Wahrnehmung eines kurzfristigen Signals zu beeinflussen?* Die Voraussetzung, das bereits eine verhältnismäßig geringe Menge Alkohol (Bier) eine nachweisbare Verschlechterung des Erkennungsvermögens für ein kurzfristiges, rotes Signal werde herbeiführen können, hat sich in den Beobachtungen des Vf. in 13% der Fälle bestätigen lassen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 168. 581—98. 28/8. Greifswald. Pharmakol. Inst. der Univ.)
RONA.

J. F. Lyman und J. C. Trimby, *Die Ausscheidung von parenteral zugeführtem Kreatin und Kreatinin.* Beim Menschen wie beim Kaninchen führte subcutane Injektion von Kreatin zu einer Vermehrung des Kreatinins im Harn. Es wird also Kreatin im lebenden Organismus zu Kreatinin umgewandelt. Beim Menschen werden vom injizierten Kreatin 76—77% im Harn nicht mehr ausgeschieden. Eine leichte Steigerung des Gesamt-N, des Harnstoff- und Ammoniak-N deutet eine teilweise Zerstörung an, daneben muß aber an eine Speicherung im Muskel gedacht werden.

Nach subcutaner Injektion von Kreatinin erschien kein Kreatin im Harn, woraus allerdings nicht ohne weiteres zu schließen ist, daß nicht doch eine teilweise Umwandlung von Kreatinin in Kreatin vorkommt, welch letzteres dann nicht ausgeschieden, sondern zerstört, bezw. aufgespeichert wird. (Journ. of Biol. Chem. 29. 1—5. Febr. 1917. [6/12. 1916.] Lab. of Agricult. Chem., Ohio State Columbus.)
RIESSER.

Medizinische Chemie.

P. Chiaria, *Über den Gehalt physiologischer Kochsalzlösung.* Auf Grund praktischer Verss. und theoretischer Erwägungen kommt Vf. zu dem Schlusse, daß für physiologische Kochsalzlsg. ein Gehalt von 9,514 g NaCl im Liter zu fordern ist. (Giorn. Farm. Chim. 66. 221—24. Juli.)
GRIMME.

Shigenobu Kuriyama, *Der Einfluß intravenöser Peptoninjektionen auf den Blutzuckergehalt, sowie die Adrenalinhyperglykämie und -glykosurie.* Nach intravenöser Injektion von Pepton in Mengen von 0,5—0,75 g pro kg Körpergewicht zeigte die Blutzucker menge bei Kaninchen eine Neigung zur Vermehrung, die nur einige Stunden anhielt; eine Verminderung des Blutzucker gehaltes trat in keinem Falle ein. Das Ergebnis ist dasselbe, gleichviel ob gekochte oder ungekochte Peptonlsg. benutzt wurde. Intravenöse Injektion von Gelatine oder Eieralbumin hatte so gut wie gar keinen Einfluß auf den Blutzucker gehalt. Die durch Adrenalin

erzeugte Hyperglykämie wird durch Peptoninjektion nicht geändert, dagegen nimmt die Adrenalinglykosurie merklich ab. Hierbei ist wohl an einen Einfluß des Peptons auf die Durchlässigkeit der Niere für Zucker zu denken. Gegenüber der Hyperglykämie und -glykosurie verhalten sich Injektionen von Gelatine oder Eieralbumin ebenso wie Peptoninjektionen. Intravenöse Einfuhr löslicher Stärke ist von gar keinem Einfluß. (Journ. of Biol. Chem. 29. 127—39. Februar 1917. [11/12. 1916.] New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.) RIESSER.

R. T. Woodyatt, *Die Methode der zeitlich regulierten intravenösen Injektionen*. Nach Besprechung der älteren App. beschreibt Vf. ein von ihm neu konstruiertes Instrument, das aus einer Pumpe und einem elektrischem Triebapp. besteht und eine zeitlich genau einzustellende Dauerinjektion auf intravenösem Wege gestattet. Abb. sind beigegeben. (Journ. of Biol. Chem. 29. 355—65. März. [1/2.] Chicago. OTTO S. SPRAGUE Memor. Inst. Lab. of Clin. Res., RUSH Med. Coll.) RIESSER.

A.-Ch. Hollande und H. Levart, *Albuminurie, hervorgerufen durch einen Probeeinlauf von Hühnereiweiß und Reaktion der spezifischen Präcipitine auf den Harn*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 15. 65; C. 1917. I. 698) führen die Vf. den experimentellen Nachweis, daß sowohl bei Gesunden durch Eiweißklystier eine gelinde, bald verschwindende Albuminurie eintritt, wie auch bei Eiweißkranken eine Erhöhung des Eiweißgehaltes erfolgt. Das im Urin nachweisbare Eiweiß reagiert nicht mit spezifischem Hühnereiweißpräcipitin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 16. 193—99. 1/10. Chambéry. Bakteriolog. Lab. der Militärverwaltung.) GRIMME.

W. Falta und M. Quittner, *Über den Chemismus verschiedener Ödemformen*.
 1. Das Ödem der Diabetiker. Es wurde gefunden, daß die Ödembildung mit einer starken Zurückhaltung von Chloriden einhergeht; daß die Chloride dabei sich nicht wie beim normalen Individuum im Blutserum anhäufen, sondern in die Gewebe wandern, und daß schließlich die übrigen Ausscheidungsprodukte, wie Harnsäure, Harnstoff etc. nicht oder in unwesentlicher Weise im Körper zurückbehalten werden. Diese Tatsachen lassen den Schluß zu, daß sich in der Ödemfl. in der Hauptsache nicht Natrium bicarbonicum oder überhaupt Achloride vorfinden, sondern Chloride.
 2. Das Kriegsödem (Ödemkrankheit). Die chemische Unters. der Ödemfl. ergab, daß es sich hier um ein reines Chloridödem handelt. Der Chloridgehalt schwankte in drei hintereinander entnommenen Portionen zwischen 0,9 und 1%. Das entspricht annähernd der molekularen Konzentration. Harnsäure konnte nicht gefunden werden. Das Kriegsödem und das Diabetesödem zeigen demnach weitgehende Analogien. Diese zeigen auch, daß die diabetische Ödemereitschaft entgegen der bisherigen Annahme nichts mit der Acidose zu tun hat.
 3. Das Stauungsödem (kardiales Ödem). Untersucht wurden das Blut und die Ödemfl. Das Blut zeigte zwar eine beträchtliche Vermehrung der stickstoffhaltigen Stoffwechselschlacken, doch blieben die osmotische Konzentration und der Salzgehalt des Serums, sowie das Verhältnis zwischen Chloriden und Achloriden annähernd normal. In der Ödemfl. wurde der Eiweißgehalt bei kardialem Hydrops viel höher gefunden als beim diabetischen Ödem und Kriegsödem. Er kann das Zwei- bis Dreifache betragen. Der Reststickstoff ist ebenfalls höher, oft um das Doppelte. Der Gesamtschengehalt ist ebenfalls etwas erhöht. Die Chloride sind fast ganz verdrängt und durch Achloride, hauptsächlich Phosphate und Sulfate, ersetzt. (Wien. klin. Wchschr. 30. 1189—96. 20/9. Aus der I. med. Universitätsklinik und aus der III. med. Abt. des K. K. Kaiserin Elisabethspitals in Wien.) BORINSKI.

Theodor Franz, *Erodium cicutarium als Stypticum*. Von Holland ist die Anregung ausgegangen, an Stelle von *Hydrastis canadensis* den Reiherschnabel (*Erodium cicutarium*) als blutstillendes Mittel zu verwenden. Bei den angestellten Verff. hat sich die Unwirksamkeit der genannten Pflanze für den empfohlenen Zweck ergeben. (Wien. klin. Wchsch. 30. 1239—40. 27/9. Aus der III. geburtshilflichen Klinik u. K. K. Hebammenlehranstalt in Wien.) BORINSKI.

Julius Hatiegan und Béla Döri, *Über die Behandlung der Malaria mit Optochin*. (Vgl. S. 482.) Optochin. basicum hat sich in Gaben von 1 g bis 1,2 g, zwei- oder dreistündlich zu je 0,2 g verabreicht, bei der Unterdrückung der durch jede der drei Plasmodienarten hervorgerufenen Anfälle ebenso sehr wie Chinin bewährt. Störungen wurden nie beobachtet. Bei der Behandlung der Rezidive bewährte sich Optochin. basicum ebenso wie Optochin. muriaticum nicht besser als Chinin. (Wien. klin. Wchsch. 30. 1230—36. 27/9. Aus dem Notreservespital „Pasteur“ der Kgl. ungarischen Universitätskliniken in Kolozsár.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

Wiebelitz, *Kleine Mitteilungen*. Bericht über eine Reihe von im Lab. der Großdrogenhandlung DIEDR. BUSCHMANN in Braunschweig ausgeführten Unterss. (Pharmaz. Ztg. 62. 384—85. 27/6.) DÜSTERBEHN.

Eukodal. *Eukodal* ist die geschützte Bezeichnung für das von M. FREUND & E. SPEYER aufgefundene, von E. MERCK aus Thebain nach dem Verf. des DRP. Nr. 296916 (C. 1917. I. 716) dargestellte *Dihydrooxykodeinonchlorhydrat*, $C_{18}H_{21}O_4N$. HCl, weißes, krystallinisches, geruchloses Pulver, F. unscharf bei 270° unter Aufblähung, sl. in h. W., wl. in h. absol. A. Der F. ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Natronlauge scheidet aus der wss. Lsg. die freie Base in Krystallen vom F. 218—220°, swl. in W., wl. in Ä., ll. in Chlf., ab. Das Eukodal ist ein Narkoticum wie das Kodein und Morphin, wirkt aber nicht nur viel schneller als das Kodein, sondern übertrifft sogar das Morphin. Das Eukodal ist frei von schädlicher Wrkg. auf das Herz. (Apoth.-Ztg. 32. 523—24. 17/10.; Pharmaz. Ztg. 62. 565. 13/10.) DÜSTERBEHN.

Stich, *Zur Injektionsgelatine und ihrer Viscosität*. Zur Herst. einer 20%ig. Injektionsgelatine trägt man 40 g beste Gelatine in 160 g sd. dest. W. ein u. erhält die M. einige Zeit im Sieden, neutralisiert sodann mit 5 g offizineller Natronlauge und fügt 2,5 g Carbonsäure hinzu. Sobald der hierdurch entstehende Nd. verschwunden ist, gibt man ein Hühnereiweiß oder eine Lsg. von 3 g trockenem Eiweiß in 50 g W. hinzu, erhitzt in bedeckter Schale im Dampfbad etwa 1 Stde. lang, bis die Eiweißabscheidung beendigt ist, und filtriert durch einen Heißwassertrichter. Die klar filtrierte, auf 200 g eingestellte Lsg. wird in Mengen von 20 bis 22 ccm in sterile, weithalsige Glasstöpselflaschen gefüllt; diese werden an zwei aufeinanderfolgenden Tagen $\frac{1}{2}$ Stde. in Dampfstrom von 100° erhitzt. — Da die Viscosität der Gelatine bei längerem Erhitzen, wie es besonders beim Filtrieren erforderlich ist, abnimmt, so ist es nach Ansicht des Vfs. wünschenswert, auch den (mit Hilfe des Viscosimeters von ENGLER, P. MEYER oder E. SCHMIDT) bestimmten Viscositätswert der fertigen Injektionsgelatine anzugeben. (Pharmaz. Ztg. 62. 524. 19/9. Leipzig.) DÜSTERBEHN.

H. Kühl, *Gelatineleimpulver*. (Vgl. S. 185.) Schüttelt man die zu prüfende Substanz (Creme-Schlagspeise, Puddingpulver) mit A., gießt diesen ab u. trocknet

den Rückstand bei 97—100°, so tritt eine Veränderung der vorhandenen Gelatine nicht ein, und diese kann nach dem Ministerialerlaß vom 3. Februar 1917 geprüft werden. Erforderlich ist eine Prüfung auf Gelatinierfähigkeit 1:100, auf Gelatineleim und auf SO₂. (Pharmaz. Ztg. 62. 543. 29/9. Kiel.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Kosian, *Serumpräparate und Impfstoffe*. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Tatsachen hinsichtlich der Natur und Herst. der Serumpräparate und Impfstoffe. (Pharm. Post 50. 685—87. 6/10.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Fritz Krause, *Saatbeizen*. Eine Besprechung der neuen, dem Kupfervitriol an Wrkg. keineswegs nachstehenden Saatbeizen, wie Formaldehydbeize, Uspulunbeize, Fusariol, Sublimat und Sublimoform. Die genannten Beizmethoden sind keine durch den Krieg bedingten Neuheiten, sondern konnten in jahrelanger Friedensarbeit auf ihre Brauchbarkeit hin geprüft werden. (Apoth.-Ztg. 32. 524. 17/10.; 528—29. 20/10. Bromberg. Kaiser WILHELM-Inst.) DÜSTERBEHN.

R. Lucks, *Butyrospermum Parkii, Illipe latifolia und Illipe malabrorum*. Ein Beitrag zur Unterscheidung der Preßrückstände dieser Samen. Infolge der gegenwärtigen Knappheit an Futtermitteln kommen jetzt auch die Rückstände der genannten Samen als Schinußmehl, Bassia-, Illipe- oder Mowrahmehl usw. auf den Markt. Die Samen enthalten bis 50% Fett, das die sogenannte Schi- oder Bassiabutter liefert, die zur Bereitung von Seife, Pflanzenbutter u. dgl. dient. Von den Rückständen hiervon gilt das Mowrahmehl infolge seines hohen Saponingehaltes vgl. HONCAMP, REICH und ZIMMERMANN, Landw. Vers.-Stat. 78. 321; C. 1913. I. 1131) als giftig, das Schinußmehl für weniger gefährlich. Infolgedessen hat Vf. diese Samen morphologisch-anatomisch untersucht, da Angaben hierüber im Schrifttum nur spärlich vorhanden sind und der Ergänzung und Berichtigung bedürfen. An Hand von Abbildungen wird über die Ergebnisse berichtet, da es notwendig werden kann, diese bedenklichen Ölkuchenmehle als solche oder im Gemisch mit anderen wertvollen Futtermitteln festzustellen. (Landw. Vers.-Stat. 90. 241—56. 12/9. Danzig. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel unter Mitarbeit von Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman, *Der Gebrauch von Baumwollsamensamen als Futtermittel*. Die Verwendung von Baumwollsamensamen als Viehfutter hat in vielen Fällen zu schweren Erkrankungen der Tiere geführt, deren Ursache noch nicht geklärt ist. Vf. stellen fest, daß von den handelsüblichen Präparaten die Baumwollmehle bei Ratten unschädlich sind, auch wenn sie als einzige N-Quelle dienen und auch imstande sind, eine an sich unzureichende Kornglutennahrung zu ergänzen. Während die Baumwollsamensamenmehle nach vorherigem Erhitzen der Samen und Auspressen des Öles dargestellt sind, besteht das als Baumwollsamensamenkerne bezeichnete Futtermittel aus nicht erhitzten und nicht ausgepreßten Samen. Benutzt man dieses Präparat zu Futterzwecken, so treten, selbst bei geringer Beimengung zu unschädlichem Futter, toxische Symptome auf. Verss. und Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß eine durch Hitze zerstörbare Substanz in den Samen vorkommt, die durch Ä. und andere Fettlösungsmittel entfernt werden kann, und die entweder an sich giftig ist oder die Nahrung für die Tiere ungenießbar macht. In das kalt bereitete Preßöl geht die Substanz nicht über, in dem heiß bereiteten, ebenfalls ungiftigen, dürfte sie durch das Erhitzen zerstört sein. Durch geeignete Heiß-

dampfbehandlung kann man den Samen die Schädlichkeit nehmen, und die Handelsmehle von Baumwollsamensamen sind, infolge der Erhitzung bei der Darst., meist ungiftig. (Journ. of Biol. Chem. 29. 289—317. März. [17/1.] New Haven. Lab. of Connecticut Agricult. Exp. Stat. and SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.)
RIESSER.

Analytische Chemie.

G. Hutin, *Selbsttätige Bestimmung der Kohlensäure in Ackererden. Registrierung des Ergebnisses und Klassifizierung der Erden.* Der App., der an Hand dreier Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben wird, beruht im wesentlichen darauf, daß 0,5 g der Erdprobe in einem geschlossenen Gefäß mit S. zers. werden, u. daß infolge des Drucks der gebildeten CO₂ in geeigneter Weise selbsttätig auf einer sich drehenden Trommel die zur Entw. der CO₂ nötige Zeit als Abzisse und der Druck der entwickelten CO₂ als Ordinate, also die Schnelligkeit der Entw., aufgezeichnet wird. Der App. dient dazu, die einzelnen Böden mittels des Kurvenbildes zu klassifizieren; z. B. zeigt ein Boden, der CaCO₃ als Aragonit enthält, eine langsame Entw., während bei Ggw. von Calcit die gesamte vorhandene CO₂ fast unmittelbar entwickelt wird. Die dolomitischen Erden, die die meiste CO₂ als MgCO₃ enthalten, werden am langsamsten angegriffen. (Ann. Chim. analyt. appl. 22. 158—60. 15/8.)
RÜHLE.

David, *Bestimmung des Ozons.* (Ann. Chim. analyt. appl. 22. 145—46. 15/8. — C. 1917. II. 193.)
RÜHLE.

Maurice H. Givens, *Notiz über die Benedictsche Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn.* Bei dem Verf. von BENEDICT zur Best. des Gesamt-S im Harn (Journ. of Biol. Chem. 6. 363; C. 1909. II. 1587), das auf der Oxydation mittels Cr(NO₃)₃ beruht, leidet im allgemeinen die Genauigkeit der Best. stark durch schwer zu hinderndes Spritzen beim Eindampfen. Dies läßt sich vermeiden, wenn das Eindampfen zur Trockne auf einer in 3 Stufen einstellbaren elektrischen Heizplatte vorgenommen wird, und das Erhitzen über freier Bunsenflamme sich dem anschließt. (Journ. of Biol. Chem. 29. 15—17. Februar 1917. [6/12. 1916.] New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem., YALE Univ.)
RIESSER.

H. Droop Richmond und **J. E. Merreywether**, *Die schnelle Bestimmung der Stärke von Schwefelsäure.* Man mißt 400 g W. von etwa 18° in das als Calorimeter bereits von HOWARD (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 3; C. 1910. I. 1452) benutzte Gefäß ein, bestimmt die Temp. des W. genau und fügt 5 ccm der zu prüfenden S. hinzu, mischt u. mißt die Temp. wieder. Bei dem benutzten Calorimeter (Wasserwert 14,5 g; 5 ccm S. wogen 4,869—4,926, im Mittel 4,911 g) berechnete sich der Gehalt der S. nach der Formel: v. H. = 100 — 7,6 (3,994 — R), worin R die Zunahme der Temp. bedeutet. Für andere Calorimeter gilt die Formel:

$$v. H. = 100 - 7,335 \times \frac{400 + W}{400} (4,139 \times \frac{400}{400 + W} - R).$$

Die Übereinstimmung zwischen den hierdurch erhaltenen Werten und den durch Titration erhaltenen ist ausgezeichnet. (The Analyst 42. 273—74. August. [6/6.*].)
RÜHLE.

Otto Folin und **Richard D. Bell**, *Anwendungen eines neuen Reagenses für die Trennung von Ammoniak. I. Die colorimetrische Bestimmung von Ammoniak*

im *Urin*. Die direkte Neßlerisation, wie sie kürzlich (Journ. of Biol. Chem. 26. 473; C. 1917. I. 824) beschrieben wurde, erfordert die vorherige Entfernung des Kreatinins durch Schütteln mit Blutkohle. Da infolge des Krieges MERCK'sche gereinigte Blutkohle in Amerika nicht mehr erhalten werden konnte, und kein einziges anderes Präparat sich als fähig erwies, Kreatinin zu absorbieren, haben Vf. ein neues Verf. ausarbeiten müssen.

Dieses Verf. beruht auf der Eigenschaft des sogen. Permutits, eines käuflichen, künstlichen Aluminatsilicats. Es enthält aktives, d. h. leicht vertretbares Na u. nimmt mit großer Leichtigkeit NH_4 an Stelle von Na auf. Diese Rk. ist allerdings reversibel, u. nur wird NH_4 quantitativ chemisch adsorbiert, wenn kein Überschuß von l. Na-Salzen gegenwärtig ist. 1 g des Pulvers nimmt beim Schütteln während einiger Min. 13 mg NH_3 auf. Das Pulver verliert durch Erhitzen eine Aufnahmefähigkeit für NH_3 . Am besten gelingt die Absorption bei neutraler Rk., aber auch bei schwach saurer geht sie vor sich, während viel S. ungünstig ist, und alkal. Rk. die Absorption völlig verhindert. Tatsächlich beruht die Verwendbarkeit des Reagenses darauf, daß auf Zusatz von Alkali das absorbierte NH_3 schnell und vollständig wieder frei gemacht wird. Das Verf. gestaltet sich, bei der Anwendung auf die NH_3 -Best. im Harn, folgendermaßen: 2 g des Permutitpulvers werden in einen 200 ccm-Maßkolben gebracht, 5 ccm W. und aus einer Pipette 1 oder 2 ccm Harn zugesetzt. Man tut gut, nicht mehr als 2 ccm Harn zu nehmen, da Ggw. von zuviel Salz die Absorption des NH_3 beeinträchtigt. Nach Herunterspülen des Harns mit 1—5 ccm W. wird 5 Min. lang leicht geschüttelt. Das Pulver wird nun mit 25—40 ccm W. heruntergespült, die überstehende Fl. dekantiert. Die Dekantierung wird noch ein- oder zweimal wiederholt. Darauf gibt man ein wenig W. und 5 ccm 10%ig. Natronlauge hinzu, mischt und füllt mit W. bis zu $\frac{3}{4}$ des Kolbeninhaltes nach. Nach kurzem Umschütteln werden 10 ccm NESZLERSCHES Reagens hinzugefügt. Nach 10 Min. wird mit W. bis zur Marke aufgefüllt u. die Farbe im Colorimeter mit der einer entsprechend behandelten Standardlsg. verglichen. Probeanalysen, mit der alten FOLINSCHEN Lüftungsmethode verglichen, ergaben genau damit übereinstimmende Zahlen. (Journ. of Biol. Chem. 29. 329—35. März. [31/1.] Boston. Biochem. Lab. of HARVARD Med. School.)

RIESSER.

Zay Jeffries, *Messungen der Korngröße in Metallen und die Wichtigkeit dieser Bestimmungen*. Vf. erörtert eingehend an Hand des vorliegenden Schrifttums und eigener Erfahrungen den Einfluß der Korngröße auf die physikalischen Eigenschaften der Metalle u. die Best. der Korngröße. Hierzu dienen 5 Verff., die kurz besprochen werden, darunter das Verf. von HEYN (Berichte der technischen Hochschule zu Charlottenburg; The Metallographist 6. 54) und das Verf. des Vfs., die alle im wesentlichen auf der Zählung der auf einer bestimmten Fläche vorhandenen Körner beruhen u. nur in der Art der Zählung voneinander abweichen. (Chem. News 115. 193—94. 27/4. 205—7. 4/5. 218—19. 11/5. 1917. [9/5.* 1916].)

RÜHLE.

Henry Lyman, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Calcium in Blut und Milch*. Vf. hat seine früher (Journ. of Biol. Chem. 21. 551; C. 1915. II. 858) beschriebene Methode zur Best. des Ca im Harn nunmehr auch auf kleine Blutmengen angewandt, mit entsprechenden geringen Abänderungen. Es handelt sich im Prinzip darum, daß das in 5 ccm Blut, nach Enteiweißen mit Trichloressigsäure ausgefällt, Ca-Oxalat nach mehrfachem Waschen durch Zentrifugieren in HNO_3 gelöst, und die Lsg. mit Ammoniumstearat versetzt wird. Dadurch entsteht eine nebelige Suspension von Ca-Seife, deren Menge im Nephelometer durch Vergleich mit einer bekannten Menge Ca-Seife sehr genau bestimmt werden kann. Zur Kontrolle wurden Bestst. auch nach Veraschung ausgeführt, wobei die letztere

allerdings besondere Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung von Verlusten erfordert. Die Best. in den Aschelsgg. mit Hilfe der nephelometrischen Methode ergaben genau die gleichen Zahlen, wie sie in den Parallelvers. ohne Veraschung, nach Fällung der Eiweißkörper durch Trichloressigsäure, erhalten wurden. Betreffs der Einzelheiten des Verf. sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Biol. Chem. 29. 169—78. März. [4/1.] Boston. Res. Lab. Huntington Memor. Hosp. and Biochem. Lab. of HARVARD Med. School.)

RIESSER.

F. Mach und P. Lederle, *Die Verwendung von Titantrichlorid in der analytischen Praxis*. Vff. besprechen zunächst die Methodik des Titrierverf., das, wenn gleich es in einer Atmosphäre von CO_2 oder eines anderen indifferenten Gases vorgenommen werden muß, keinesfalls umständlicher und zeitraubender ist als andere titrimetrische Bestst., wenn man sich dazu der von Vff. an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung näher beschriebenen Vorrichtung bedient. Das Verf. ist gegen früher (Landw. Vers.-Stat. 84. 129; C. 1914. II. 352) etwas verändert und vereinfacht worden. Erforderliche Lsgg. sind: 1. TiCl_3 -Lsg., verd. von je 75 cem der 15%ig. käuflichen Lsg., D. 1,27, zu 1 l. — 2. CNSK-Lsg., 100 g zu 1 l. — 3. $\frac{1}{10}$ -n. FeCl_3 -Lsg., 27 g $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu 1 l. — 4. $\frac{1}{100}$ -n. Cu-Lsg., 2,4973 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu 1 l. Zum Einstellen des Titers gibt man zu 50 cem der Cu-Lsg. 20 cem 10%ig. HCl u. etwas Bimsstein, leitet CO_2 ein, kocht 5 Minuten, kühlt ab, fügt 5 cem der CNSK-Lsg. und 0,10 cem der FeCl_3 -Lsg. hinzu u. titriert bis zum Umschlag in Milchweiß. 31,783, dividiert durch die Zahl der verbrauchten cem, nach Abzug der von 0,10 cem der FeCl_3 -Lsg. verbrauchten Menge, = Titer in mg Cu. — Cu-Best. in Handelsvitriolen vgl. früher (l. c.). — Titrieren des bei Zuckerbest. durch Fehlingsche Lsg. ausgeschiedenen Kupfers. Das Cu_2O wird mit 100 cem 10%ig. sd. h. HCl gel.; dann läßt man in einem 200 cem-Kölbchen über Nacht stehen, füllt auf 200 cem auf und titriert 50 cem der Lsg. wie vorstehend angegeben. — Unters. von Eisenvitriolen des Handels. a) Best. von Fe_2O_3 neben FeO . Man löst 10 g mit 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 50 cem 10%ig. HCl zu 1 l. 100 cem der Lsg. versetzt man mit 20 cem 10%ig. HCl, kocht 5 Minuten, kühlt ab unter Einleiten von CO_2 , gibt etwa 1 cem CNSK-Lsg. zu und titriert wie vorstehend angegeben. Cu-Titer $\times 0,8785$ = Fe-Titer. b) Best. des Gesamt Eisens. 50 cem der Lsg. versetzt man mit 20 cem 10%ig. HCl u. 5 cem 3%ig. H_2O_2 , kocht 5 Minuten und verfährt weiter wie bei a). — Best. von H_2O_2 . 10 cem 3%ig. Lsg. verd. man auf 100 cem, versetzt 10 cem dieser verd. Lsg. mit 5 cem H_2SO_4 (1 : 4) und titriert bis zur Entfärbung. Cu-Titer $\times 0,2675$ = H_2O_2 -Titer (vgl. nachfolg. Ref.). (Landw. Vers.-Stat. 90. 191—224. 12/9. [März]. Augustenburg in Baden. Gr. Landw. Vers.-Anstalt.)

RÜHLE.

F. Mach und P. Lederle, *Über ein Verfahren zur Unterscheidung von aufgeschlossenem Stroh und Rohstroh nebst Versuchen zur Bestimmung der verdaulichen Rohfaser*. Nach neueren Unterss. (HONCAMP und RIES, Landw. Vers.-Stat. 84. 301; C. 1914. II. 800) besteht der verdauliche Anteil der Rohfaser im wesentlichen aus Cellulose. Vff. gründen hierauf ein Verf. zur Unterscheidung von rohen und aufgeschlossenen Raufuttermitteln, das auch eine Abschätzung des Aufschließungsgrades gestattet. Es beruht darauf, das zu prüfende Futtermittel mit Kupferoxydammoniak zu behandeln, in der Annahme, daß inkrustierte, also schwer verdauliche Zellwandungen von dem Reagens schwerer angegriffen werden als nicht oder schwach verholzte oder als durch Behandeln mit NaOH mit oder ohne Anwendung von Druck aufgeschlossenes Stroh oder andere rohfaserreiche Rohstoffe. Vff. beschreiben zunächst eingehend die Herst. des Reagenses; es muß genau darauf geachtet werden, daß kein Cu_2O mit in Lsg. geht; die Titerstellung des Reagenses

erfolgt durch Titration mit $TiCl_3$ (vgl. vorst. Ref.). Zur Prüfung der Futtermittel geben Vff. 2 Verf. an, von denen das eine für die Unterscheidung von aufgeschlossenem und rohem Stroh (oder anderen Raufuttermitteln) brauchbare Werte zu liefern scheint. Vff. bezeichnen es als das Verf. A. der Best. der löslichen Rohcellulose. Es beruht darauf, daß 2 g der Substanz zunächst im NEUBAUERSchen Tiegel mit Aceton in einer geeigneten, an Hand einer Abbildung näher beschriebenen Vorrichtung entfettet werden. Bei Salze und Melasse enthaltenden Futtermitteln zieht man 3 g zunächst mit wss. Aceton (75 ccm Aceton und 25 ccm W.) aus und verdrängt dieses durch wasserfreies Aceton. Nach dem Absaugen des Acetons u. schwachem Trocknen schüttelt man die staubig trockene M. 2 Stdn. in einer 500 ccm-Schüttelflasche mit 200 ccm Cu-Ammoniak im WAGNERSchen Rotierapp. bei 30—35 Umdrehungen in der Minute. Dann filtriert man durch ein trockenes Asbestfilter, fällt 50 ccm des Filtrats mit 100 ccm 96%ig. A., rührt $\frac{1}{2}$ Stde., fügt 50 ccm 96%ig. Essigsäure zu, erhitzt bis zum Aufkochen, filtriert durch ein gewogenes aschefreies Papierfilter, wäscht mit h. W. und mit Aceton nach, trocknet 3 Stdn. bei 105—110° und wägt. Bei mehreren der aufgeschlossenen Stroharten wurde hiernach mehr Rohcellulose als Rohfaser erhalten. Es beruht dies darauf, entweder daß die nach dem WEENDERSchen Verf. hergestellte Rohfaser nicht alle Cellulose enthält, oder daß beim Abscheiden der Rohcellulose aus der Cu-Ammoniaklg. celluloseartige Stoffe mitgefällt werden, oder daß beide Vorgänge stattfinden. Daß andere Stoffe mit ausgefällt werden, zeigt die Unters. von Steinnußmehl, das nur 13,6 v. H. Rohfaser, aber 53,8 v. H. Rohcellulose ergab. Ähnliche Verhältnisse werden bei allen Futtermitteln, die wie Steinnüsse erhebliche Mengen Hemicellulosen enthalten, vorliegen. Infolgedessen konnte aber nach diesem Verf. ein Maßstab für die verdauliche Rohfaser u. für die Bewertung der Futtermittel, insbesondere verfälschter, nicht gewonnen werden. Vff. haben deshalb versucht, die nach der Behandlung mit Cu-Ammoniak verbleibende Rohfaser zu bestimmen, u. sind

Futtermittel	Rohfaser	Ungelöste Rohfaser	Gelöste Rohfaser	Verdauungskoeffizient der Rohfaser
A) Stroh.				
Roggenstroh	41,9	12,2	29,7	51,4
Gerstenstroh	40,2	12,7	27,5	—
B) Aufgeschlossenes Stroh.				
A-Stroh 20%	55,1	3,3	51,8	87,4
E-Stroh Nr. 6	36,0	0,8	35,2	72,9
Stroh nach OEXMANN	51,3	0,23	51,07	—
Stroh nach COLSMANN	59,9	6,03	53,87	—
Strohstoff aus Coswig	65,2	0,35	64,85	—
C) Heu.				
Moorwiesenheu	19,24	6,75	12,49	64,8
Heu von Phleum prat.	22,9	7,6	15,3	61,8
Heu von Lolium italic.	25,2	8,7	16,5	71,1
D) Spelzen.				
Reisspelzen	39,1	30,47	8,63	—
Haferspelzen	25,15	20,55	4,60	—
E) Verschiedenes.				
Steinnußmehl (ganze Nüsse)	13,6	1,28	12,32	—
Sägespäne (Fichte)	60,5	39,8	20,7	—

damit zu erheblich befriedigenderen Werten gelangt. — B. Best. der unl. oder schwerlöslichen Rohfaser. Es werden 3 g des Futtermittels, wie bei A. angegeben, entfettet und mit Cu-Ammoniak behandelt. Dann hebert man vom Unl. sorgfältig ab, säuert mit 5%ig. H_2SO_4 schwach an und verfährt weiter, wie bei der Best. der Rohfaser nach WEENDER üblich ist. Vf. empfehlen dazu, nach dem Kochen mit H_2SO_4 u. KOH nicht zu filtrieren, sondern abzudekantieren, mit k. W. wieder auf 200 ccm zu füllen und wieder abzugießen, und dies zu wiederholen, bis die abgegossene Menge Fl. etwa 2 l beträgt. Nach dem Stehen über Nacht gießt man die abdekantierte Fl. vom Bodensatz ab und vereinigt diesen mit dem Rückstande. Der nach dem Behandeln mit KOH so erhaltene Rückstand wird in einem nach 2-stündigem Trocknen bei 105° w. gewogenen Papierfilter (11 cm Durchmesser) gesammelt, mit h. W. ausgewaschen, dieses durch Aceton verdrängt und nach 3-stündigem Trocknen bei 105 — 110° w. im Uhrgläschen gewogen. Von dem Gewichte der Rohfaser ist das der Asche abzuziehen, allfällig auch das Gewicht des nicht in Lsg. gegangenen Rohproteins. Nach diesem Verfahren sind die auf S. 774 angegebenen Werte, bezogen auf lufttrockene M., erhalten worden (v. H.). (Landw. Vers.-Stat. 90. 269—89. 12/9. [Juni.] Augustenburg, Gr. bad. Landw. Versuchsanstalt.)

RÜHLE.

W. B. Schoeller und A. R. Powell, *Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Nickel und Kobalt in Erzen und Legierungen*. Teil I. Die Vers., zu denen die Vf. durch ihre früheren Arbeiten (The Analyst 41. 124; C. 1916. II. 240) angeregt worden sind, sind noch nicht beendigt. Der leitende Gedanke war, Co und Ni in ammoniakalischer Lsg. durch Zusatz von KJ als komplexe Jodide zu fällen und von anderen Metallen zu trennen. Die Bedingungen, unter denen diese Ausfällung quantitativ erfolgt, und die Ausfällung anderer, auch unl. komplexe Jodide bildender Metalle, wie Fe, Mn, Cd, unterbleibt, werden, soweit sie bereits festgestellt sind, erörtert und die Anwendbarkeit des Verf. an Hand einiger Beispiele gezeigt. Im Anhang teilen Vf. mit, daß PARRY (Mining Journal 85. 728. 805. [1909]) als erster die Trennung des Ni und Zn mit KJ und NH_3 angegeben hat. Danach werden die Metalle der ersten beiden Gruppen mit H_2S gefällt; das Filtrat wird mit Br, NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ behandelt, das angesäuerte Filtrat auf 30 ccm eingengt, abgekühlt, mit NH_3 neutralisiert u. dann noch 10 ccm NH_3 u. 10 g KJ, gel. in 20 ccm W., hinzugefügt. Den Ni-Nd. löst man wieder auf und titriert mit Cyanid. Im Filtrate vom Ni wird das Zn mit Ferrocyamid titriert. Vf. meinen, daß das Verf., das sie ausarbeiten im Begriff sind, das PARRYSche Verf. insofern übertrifft, als es Ni und Co ohne vorhergehende Behandlung unmittelbar von anderen Metallen zu trennen gestattet, und als es aus einem Verf. einer Trennung von Ni u. Zn zu einem allgemein verwendbaren Verf. zur Best. von Ni u. Co wird. (The Analyst 42. 189—99. Juni. [2/5.].)

RÜHLE.

Herm. Ley, *Jodometrische Bestimmung des Kupfers und Eisens*. Sie beruht darauf, daß Ferriphosphat in Essigsäure unl. ist, Cupriphosphat ll., und somit Cu neben Ferriion bestimmt werden kann. Man fügt zu der Lsg. 5 ccm 10%ig. Na-Phosphatlg., dann 5 ccm 30%ig. Essigsäure, KJ-Lsg. und titriert. Das Verschwinden der Blaufärbung geht scharf vor sich, Nachbläuen tritt nicht ein. Soll neben Cu auch Fe bestimmt werden, so titriert man wie oben angegeben, aber ohne Zusatz von Na-Phosphat, u. bildet den Unterschied zwischen beiden Titrationen. (Chem.-Ztg. 41. 763. 3/10. Elberfeld.)

RÜHLE.

J. Prescher, *Säuregrad und Ranzigkeit*. Vf. erörtert das Ranzigwerden der Fette, sowie die Best. der SZ. und des Säuregrades. Es wird auf die Verwendung

von technischem *Propylalkohol* bei derartigen Bestst. hingewiesen. (Pharm. Zentralhalle 58. 465—67. 27/9.) DÜSTERBEHN.

I. K. Phelps und H. E. Palmer, *Die Trennung und Bestimmung der Buttersäure in biologischen Produkten*. I. Im Anschluß an frühere Verss. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 136; C. 1917. I. 1032), aus denen sich die Trennbarkeit der Milchsäure von Propion- und Buttersäure auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Chininsalze in Kohlendisäuretetrachlorid ergab, wurde die Trennung der Buttersäure von Ameisensäure und Essigsäure ebenfalls auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der aus den Ba-Salzen durch Umsetzung mit Chininsulfat erhaltenen Chininsalze durchzuführen gesucht. Die Chininsalze der reinen SS. wurden zunächst durch Zusatz der berechneten, in A. gel. Chininmenge zur reinen S. und Einengen im Vakuum bei 15 mm erhalten. Das *Chininbutyrat* kann aus seiner Lsg. in Essigäther durch Zusatz der 20fachen Menge von PAe. nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen ohne Reiben als krystallinischer Nd. erhalten werden. F. 77,5°. Das *Chininpropionat* schm. bei 110,5—111°. Die Löslichkeit der verschiedenen Chininsalze in Kohlendisäuretetrachlorid wurde durch 72-stdg. Stehenlassen in verschlossenen Flaschen und Wägen des im Filtrat nach Verdunsten zurückbleibenden Rückstandes bestimmt. Beifolgende Tabelle gibt F. und Löslichkeit in Kohlendisäuretetrachlorid an.

	F.	Annähernde Löslichkeit in Tetrachlorkohlensäure
Chinformiat	110—113°	1:16000
Chininacetat	124—126°	1:2000
Chininpropionat	110,5—111°	1:450
Chininbutyrat	77,5°	1:25
Chininsulfat	214°	1:40000

Zur Ausführung der *Trennung aus Gemengen* wurden die SS. mit einer Baryt-lsg. bekannter Konzentration bis zur Neutralität gegen Phenolphthalein titriert, sodann eine h. wss. Chininsulfatlsg. in geringem Überschuß zugesetzt. Die vom BaSO₄ nach Abkühlen filtrierte Lsg. wurde im Vakuum bei 15 mm Druck zur Trockne gedampft. Der Rückstand, nochmals mit A. aufgenommen und nach Verdunsten des A. in amorphem Zustand gewonnen, blieb 18 Stdn. mit 20 ccm Kohlendisäuretetrachlorid stehen. Wegen der Neigung zur B. übersättigter Lsgg. war meist noch mindestens einmalige Wiederholung des Prozesses erforderlich. Die Trennung gelang leicht, sobald der Rückstand krystallinisch wurde. Dies läßt sich beschleunigen durch Aufnehmen mit Essigäther und Verdunsten bei Zimmertemp. mittels eines Luftstromes. Schließlich kann eine Reinigung des Butyrats auch noch durch Umkrystallisieren aus Essigäther-PAe. erzielt werden. Die Trennung von Ameisensäure und Essigsäure und die quantitative Best. der Buttersäure neben diesen SS. in Form des Chininsalzes gelingt auf diese Weise gut. Propionsäure ihrerseits kann nach diesem Verf. leicht von Ameisensäure getrennt werden. Dagegen ist eine Trennung von Propionsäure u. Buttersäure nur teilweise auf diesem Wege zu erzielen, da die Löslichkeiten der Chininsalze einander zu nahe liegen. (Journ. of Biol. Chem. 29. 199—205. März. [25/1.] Washington. Lab. of Food Control, Bureau of Chem., U. S. Dep. of Agriculture.) RIESSER.

Egerton Charles Grey, *Die Bestimmung der Bernsteinsäure*. (Biochem. Journ. 11. 134—38. — C. 1917. II. 647.) POSNER.

G. P. Plaisance, *Thiobarbitursäure als qualitatives Reagens auf Ketohehexosen*. Die im Vergleich zum Verhalten der Aldohexosen sehr leichte und schnelle B. von

Oxymethylfurfural aus den Ketosen und die B. eines wl. gelben Nd. beim Zusammenbringen von Oxymethylfurfural mit Thiobarbitursäure in Ggw. von 12%ig. freier HCl kann zum qualitativen Nachweis der Ketohexosen dienen. Die zu prüfende Substanz wird im Reagensglase mit 12%ig. HCl bis zum beginnenden Sieden erhitzt, dann abgekühlt und mit einer Lsg. von Thiobarbitursäure in 12%ig. HCl versetzt. Bei Ggw. einer Ketohexose bildet sich beim Stehen ein orangegeletter Nd. Waren nur Aldosen zugegen, so kann mitunter eine gelbe Färbung der Lsg. eintreten, es bildet sich aber kein Nd. (Journ. of Biol. Chem. 29. 207—8. März. [20/1.] Ames. Chem. Sect. of Iowa Agricult. Exp. Station.)
RIESSER.

J. J. Willaman, *Die Bestimmung der Blausäure und die wahrscheinliche Form, in der sie in Sorghum vulgare vorkommt.* Die gebräuchlichen Methoden zur Best. der in Pflanzen vorkommenden Blausäure sind hinsichtlich ihrer Genauigkeit nicht einwandfrei, da eine vollständige Hydrolyse der Glucoside durch SS. kaum zu erzielen ist, und da außerdem im Destillationsrückstand Cyanide in wechselnder Menge festgehalten werden. Am wirksamsten erweist sich die Autolyse mit Hilfe der das Sorghumglucosid (Dhurrin) spaltenden Glucosidase; dieser Prozeß verläuft bei 45° äußerst schnell und kann schon in einigen Minuten nahezu vollständig abgelaufen sein. Auch in diesem Falle bedingt die Retention von HCN im Rückstand bei der Dest. einen Fehler, der auch weder durch Zusatz von Weinsäure, noch durch Anwendung der Vakuumdest. behoben werden kann. Es scheint, daß die Blausäure in Sorghum vulgare nicht nur in Bindung als Glucosid (Dhurrin) vorkommt, sondern daneben in einer nicht glucosidischen Form bisher unbekannter Art. Es spricht dafür der Befund, daß bei Ggw. einer Weinsäurekonzentration von 5%, welche die Autolyse mit Sicherheit völlig hemmt und bei der Dest. keine Spaltung des Dhurrins zustande bringt, dennoch HCN in kleinen Mengen mitunter gefunden wird. (Journ. of Biol. Chem. 29. 25—36. Februar 1917. [5/12. 1916.] St. Paul. Lab. of Agricult. Biochem., Minnesota Agricult. Exper. Station.)
RIESSER.

J. J. Willaman, *Die Wirkung einiger Narkotica, sowie des Erfrierens auf die blausäurehaltigen Substanzen von Sorghum vulgare.* (Vgl. vorst. Ref., sowie Journ. of Agr. Res. 6. 261; C. 1916. II. 516.) Wenn man die Blätter von Sorghum vulgare den Dämpfen von Chlf., Ä. oder A. aussetzt, so liefern sie bei der Autolyse mehr Blausäure und enthalten auch mehr nicht in Glucosidform vorkommende Blausäure, als ohne diese Behandlung. Die Anordnung der Verss. beweist, daß es sich hierbei nicht nur um eine Verstärkung der enzymatischen Spaltung, sondern zugleich auch um vermehrte enzymatische B. von Glucosiden handelt. Das aus chloroformierten Blättern gewonnene Fermentpulver ist gegenüber Amygdalin nahezu 20 mal wirksamer als das aus unbehandelten Blättern gewonnene. Auch das Erfrieren der Blätter führt zu einer vermehrten Ausbeute an HCN in glucosidgebundener und nicht glucosidischer Form. Dies beruht wohl teilweise auf mechanischer Schädigung der Zellen, teilweise auf Störung des Enzymgleichgewichts. (Journ. of Biol. Chem. 29. 37—45. Februar 1917. [5/12. 1916.] St. Paul. Lab. of Agrikult. Biochem., Minnesota Agricult. Exper. Station.)
RIESSER.

Norah Radford (geb. Elliott) und G. Brewer, *Bemerkung über die Bestimmung des Theobromins.* Das von MONTHULÉ (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 137; C. 1911. I. 1722) abgeänderte KUNZESCHE Verf. (Ztschr. f. anal. Ch. 33. 1; C. 1894. I. 398) hat nicht befriedigt, besonders wenn das Theobromin unrein war; alle Bestst. danach fielen zu hoch aus. Vff. verfahren deshalb derart, daß man 0,25 g der Probe in W. und 5 ccm NH₃ (D. 0,880) löst und zur sd. Lsg. eine h. Lsg., die 5 g AgNO₃ enthält, hinzufügt. Ein etwa entstehender Nd. wird durch Zusatz von

etwas NH_3 gel. Man kocht, bis das Volumen der Lsg. etwa 10 ccm beträgt. Bereits vorher scheidet sich ein gelatinöser Nd. aus, der sich allmählich dunkel färbt. Er wird durch Dekantieren gewaschen, bis er völlig frei von Ag ist, auf ein Filter gebracht und nach KJELDAHL verbrannt. %-Gehalt Theobromin = ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{HCl} \times 1,80104$. (The Analyst 42. 274—76. August. [6/6.*]) RÜHLE.

E. Knecht, *Bestimmung der Nitrotoluole*. Gegenüber COLVER u. PRIDEAUX (S. 647) wird bemerkt, daß das Verf. von KNECHT u. HIBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3819; C. 1907. II. 1709) der Best. von Nitroverb. mittels Titanochlorid genau ist; es gibt bei Nitrobenzol und fl. Nitrotoluol theoretisch genaue Werte, auch ist die Beschaffung von Titanochlorid keineswegs schwierig. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 694. 16/7.) RÜHLE.

H. Lajoux und L. Ronnet, *Analysentabelle für zuckerhaltige Nahrungsmittel: Sirupe, Konditorwaren, Honig etc.* Zur Best., bezw. Berechnung der einzelnen Zuckerarten in zuckerhaltigen Nahrungsmitteln sind folgende Analysen auszuführen: Polarisation, Reduktion von FEHLINGScher Lsg. und Nachweis und Best. von Dextrin. Für die Berechnungen sind die Zuckerlsgg. und ihre Verdünnungen stets auf 100 ccm aufzufüllen. Der Arbeitsgang ist folgender: Lösung Σ und Analysenprobe. Sie dient zur Best. von α_D vor und nach der Inversion, zur Herst. der verd. Lsg. σ und zur Fällung des Dextrins und soll 5—10 g Zucker in 100 ccm enthalten. Im allgemeinen genügt die Auflösung von 10 ccm Sirup oder je 10 g Konfekt oder Honig in 100 ccm W. Bei verfälschten oder verdorbenen Proben muß zunächst der Gesamtzucker bestimmt werden u. sodann V ccm Sirup oder Q g Konfekt oder Honig (entsprechend 5—10 g Zucker) in Arbeit genommen werden. Man stellt 250 ccm Σ mit 2,5 Q oder 2,5 V her, indem man den Sirup in einen 250 ccm-Kolben gibt, mit 200 ccm W. mischt, mit Bleiessig klärt, mit Na-Phosphatlg. entbleit, auffüllt und filtriert. Ist das Filtrat nicht farblos, muß mit Tierkohle entfärbt werden. Konfekt und Honig werden mit wenig w. W. zerrieben, in den Kolben gespült und wie vorher weiter verarbeitet. — Invertierte Lösung Σ . Dient zur Polarisation. In einen 50/55 ccm-Kolben gibt man 50 ccm Σ , gibt nach Zusatz von 1 Tropfen Orange III-Lsg. HCl bis zum Farbenumschlag und noch 2,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl hinzu, erwärmt 20 Minuten im Wasserbade auf 75—80°, füllt nach dem Erkalten auf 55 ccm auf. Die Lsg. enthält, auf 110 ccm berechnet, die invertierte Saccharose aus V ccm Sirup, resp. Q g Honig oder Konfekt. — Lösung σ . Dient zur Best. des ursprünglich vorhandenen reduzierenden Zuckers mit FEHLINGScher Lsg. und wird nach einem Vorvers. je nach dem gefundenen Zuckergehalt durch Verdünnen von Σ auf stets gleichen Gehalt hergestellt. — Dextrinlösung. 100 ccm Σ auf dem Wasserbade zum Sirup abgedampft, nach dem Abkühlen auf 50° mit 3—4 ccm HCl versetzt und tropfenweise eingießen unter beständigem Umschütteln in 100 ccm A. von 90°. 2—3 Stdn. absetzen lassen, Lösung abgießen, Nd. auf ein Filter bringen, mit A. auswaschen, vom Filter mit sd. W. lösen, Lsg. zum Sirup verdampfen und abermals wie vorher ausfällen. Nd. auf 100 ccm lösen, mit Tierkohle entfärben, filtrieren und polarisieren. Starke Rechtsdrehung zeigt Dextrin an. Man notiert die Drehung bei i° . — Ist Dextrin vorhanden, wird dasselbe als reduzierender Zucker bestimmt, indem 50 ccm der Dextrinlsg. 3 Stdn. mit 0,5 ccm HCl unter Rückfluß gekocht werden; nach dem Erkalten neutralisieren mit 0,5 ccm NaOH , auffüllen und Zuckerbest. mit FEHLINGScher Lsg. — Die Auswertung der gefundenen Werte erfolgt an der Hand folgender Tabelle:

	In 100 cem Lsg. Σ ¹⁾
Lsg. Σ : Q g oder V cem der Probe in 100 cem. $Q = \dots$; $V = \dots$	Saccharose (S) = $\frac{95 D}{176,75 - 0,56 t} = D \times K$
Lsg. Σ invertiert: Q g oder V cem der Probe in 110 cem.	Reduzierender Zucker (R) = $\frac{10,000 q}{N \times v}$
Lsg. σ . v cem Lsg. Σ in 100 cem. $v =$	Glucose (G) = $\frac{50 A + R(103,4 - 0,56 t) - 66,5 S}{156,4 - 0,56 t}$ $= A \times K^1 + R \times K^2 - S \times K^3$ Bei Anwesenheit von Dextrin setzt man an Stelle von A $A - a$.
Dextrinlsg. Hergestellt aus 100 cem Σ und wieder aufgefüllt auf 100 cem.	Lävulose (L) = $R - G$.
FEHLINGSche Lsg.: 10 cem = q g Invertzucker. $q = \dots$	Überschüssige Glucose (g) = $G - L$, bezw. Überschüssige Lävulose (l) = $L - G$.
Lsg. Σ : Drehung im 20 cm-Rohr. $A = \dots t^0 = \dots$	Invertzucker (I) = $L L$ oder $2 G$ ²⁾
Lsg. Σ invertiert: Drehung im 22 cm Rohr. $A^1 = \dots t^0 = \dots$	Dextrin (Δ) = $\frac{99 - q}{n}$
Differenz $D = A - A^1 = \dots$	
Lsg. σ : 10 cem FEHLINGSche Lsg. werden reduziert durch N cem. $N = \dots$	
Dextrinlsg.: Drehung im 20 cm-Rohr bei $t^0 \dots$ $a = \dots$	
Verzuckerte Dextrinlsg. $\frac{100}{110}$	
100 cem FEHLINGSche Lsg. werden reduziert durch n cem $\dots n = \dots$	

¹⁾ Die Werte K , K^1 , K^2 und K^3 ergeben sich aus nachstehender Tabelle. — Die Drehung der Lävulose ist der Wert nach VILLIERS, welcher etwas höher ist als der nach JUNGFLIEßICH und GRIMBERT.

²⁾ Ist $G > L$, so nimmt man $2L$, ist $L > G$, so nimmt man $2G$.

Werte für K , K^1 , K^2 und K^3 bei den Temp. von 10—25°.

t^0	K	K^1	K^2	K^3	t^0
10	0,5551	0,3316	0,6485	0,4410	10
11	0,5569	0,3328	0,6472	0,4426	11
12	0,5587	0,3340	0,6459	0,4443	12
13	0,5606	0,3353	0,6446	0,4460	13
14	0,5624	0,3366	0,6432	0,4476	14
15	0,5643	0,3378	0,6419	0,4493	15
16	0,5662	0,3391	0,6405	0,4510	16
17	0,5681	0,3404	0,6392	0,4528	17
18	0,5700	0,3417	0,6378	0,4545	18
19	0,5719	0,3430	0,6364	0,4562	19
20	0,5738	0,3444	0,6350	0,4580	20
21	0,5758	0,3457	0,6336	0,4598	21
22	0,5778	0,3470	0,6322	0,4616	22
23	0,5797	0,3484	0,6307	0,4634	23
24	0,5817	0,3497	0,6293	0,4652	24
25	0,5837	0,3511	0,6278	0,4670	25

Ed. Ackermann, *Neue Beiträge zur Milchuntersuchung.* (Ann. Chim. analyt. appl. 22. 152—58. 15/8. — C. 1917. I. 134.) RÜHLE.

Alexander O. Gettler mit Unterstützung von Ruth Oppenheimer, *Faktoren, die für die Genauigkeit der Kreatininbestimmungen im menschlichen Blut maßgebend sind.* (Vgl. GETTLER u. BAKER, Journ. of Biol. Chem. 25. 211; C. 1916. II. 1037.) Ein genaues Studium der Fehlerquellen, die bei der colorimetrischen Best. kleiner Kreatininmengen im Blut von wesentlichem Einfluß sind, läßt das Urteil von MC CRUDDEN und SARGENT (Journ. of Biol. Chem. 26. 527; C. 1917. I. 917), daß alle bisherigen Blutkreatininbest. unzuverlässig seien, als nicht zutreffend erscheinen. Der in Frage kommende methodische Fehler, der auf der Eigenfärbung von Pikrinsäure mit NaOH beruht, spielt bei Werten von 2 mg in 100 ccm Blut und darüber praktisch überhaupt keine Rolle.

Dagegen bedingt diese Eigenfärbung, daß bei Mengen von 0,1 mg in 100 ccm Blut die durch Kreatinin verursachte Färbung nur 23% der Gesamtfärbung ist. Dieses Verhältnis steigt mit wachsender Kreatininkonzentration an und ist bei 0,2 mg auf 83% gestiegen. Vf. haben unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen eine Tabelle konstruiert, aus der man auch für die niedrigen Kreatininwerte gleich die richtigen Zahlen ablesen kann. Da das zur Verhütung der Gerinnung dem Blute zugesetzte Oxalat die Pikraminsäurefarbe bleicht, so darf man nur tunlichst wenig davon verwenden; auch darf die alkal. Pikrinsäurekreatininlg. nie länger als 10 Minuten stehen.

Unters. an 11 normalen Individuen zeigen, daß die früheren Zahlen von GETTLER und BAKER zutreffen; es fanden sich Werte von 0,1—0,4 mg in 100 ccm Blut. Jedenfalls müssen die von FOLIN und DENIS, sowie von MYERS und FINE angegebenen Werte (1,0—2,0 mg in 100 ccm Blut) als erheblich zu hoch gelten. (Journ. of Biol. Chem. 29. 47—56. Februar 1917. [5/12. 1916.] New York. Lab. of Pathol. Chem., Dep. of Pathol., Bellevue Hosp.) RIESSER.

Butter. Zusammenstellung der wichtigsten Methoden zur Butterprüfung (Nachweis von Wässerung, Stärkezusatz, Fremdfette und Konservierungsmittel. (Giorn. Farm. Chim. 66. 200—2. Juni. 224—26. Juli.) GRIMME.

John M. Wilkie, *Die Bestimmungen des Unverseifbaren in Ölen, Fetten und Wachsen.* Um B. von Emulsionen zu vermeiden, empfiehlt Vf., 5 g mit 12,5 ccm 2-n. alkoh. KOH am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ bis 1 Stde. zu erhitzen, dann mit 50 ccm k. W. in einen Scheidetrichter überzuführen und nacheinander mit 40, 30 u. 30 ccm Ä. auszuschütteln. Die äth. Auszüge vereinigt man in einem Scheidetrichter, der etwa 20 ccm W. enthält, läßt das W., ohne zu schütteln, ab und wäscht dann nacheinander mit 2, 5 und 30 ccm W. unter heftigem Schütteln aus. Dieses Verf. bietet bei Bienenwachs große Schwierigkeiten, die hauptsächlich mechanischer Art sind und sich beheben lassen, wenn man für Ggw. einer genügenden Menge der Seifen derjenigen Fettsäuren sorgt, die gewöhnlich in Fetten und Ölen vorkommen. Deshalb verseift Vf. 0,5 g Bienenwachs u. 4,5 g Castoröl, von bekanntem Gehalt an Unverseifbarem, mit 12,5 ccm 2-n. KOH während einer Stde. und verfährt im übrigen wie vorstehend angegeben, nur daß die Seifenlg. mit 40 ccm W. von 30° in den Scheidetrichter übergeführt und mit 50, 40, 40 u. 30 ccm Ä. ausgezogen wird. Es wurden nach den angegebenen Verf. folgende Werte (v. H.) gefunden (die Zahlen in Klammern bedeuten die Zahl der untersuchten Proben): Castoröl, Ricinusöl (3) 0,4—0,7, Lebertran, medizinischer (100) 0,8—1,4, Schweinefett (3) 0,2—0,4, Leinöl (13) 1,0—1,5, Olivenöl (62) 0,7—1,5, Klauenfett (23) 0,5—1,2, Palmöl (1) 0,5, Mohnöl (3) 0,4—0,6, Raps-, Colzaöl (32) 0,8—1,2, Walöl (12) 0,8—1,4, Spermöl (22) 34,3—43,6,

Spermacet (2) 51,0—52,5, gelbes Bienenwachs (10) 52,3—55,5, weißes (13) 50,0—54,4, Lanolin (19) 41,0—51,8. (The Analyst 42. 200—2. Juni. [2/5.*]) RÜHLE.

N. O. Engfeldt, *Bemerkungen zu der von Emil Lenk beschriebenen „Methode zur quantitativen Bestimmung der Acetonkörper im Harn“ nebst Vorschlag einer abgeänderten Methodik zur getrennten Bestimmung des Acetons und der Acetessigsäure im Harn.* Eine Nachprüfung der Verss. von LENK (Biochem. Ztschr. 78. 224; C. 1917. I. 454) ergab, daß die von ihm vorgeschlagene Methode zur getrennten Best. von Aceton und Acetessigsäure unbrauchbar ist. Beim Kochen von Harn und speziell von glucosehaltigem Harn bilden sich nämlich mit KMnO_4 in wechselnden Mengen J-bindende Substanzen, was einer direkten Titrierbarkeit des mit KMnO_4 vorbehandelten Harns mit Jodlsg. entgegensteht. Durch Redestillation des Hardestillats mit alkal. H_2O_2 -Lsg. lassen sich jedoch die reduzierenden Substanzen vollständig entfernen. In essigsaurer Lsg. erwies sich allerdings das Aceton als beständig gegenüber KMnO_4 . Bewerkstelligt man jedoch die Titrierung nach dem Vorschlage von LENK nach der KMnO_4 -Behandlung, nachdem dieselbe mit Oxalsäure entfärbt und das Mangansalz mit Natronlauge gefällt worden ist, so tritt als Resultat ein Verlust von Aceton, in der Regel in einem beträchtlichen Grade, ein, herrührend von dem durch die entweichende CO_2 mitgerissenen Aceton. Aus den Verss. mit Acetessigsäure und Permanganat geht in Übereinstimmung mit LENK hervor, daß die S. in keinem nennenswerten Grade einer Acetonspaltung unterliegt, ob nun Essigsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure gegenwärtig sind oder nicht. Offenbar wirkt das Permanganat infolge seiner starken Oxydationsfähigkeit bedeutend mehr abbauend auf die Acetessigsäure, als es bei der gewöhnlichen sog. Säurespaltung der Fall ist. Die Ggw. von β -Oxybuttersäure bedingt keine Acetonbildung und wirkt daher nicht störend auf die Best. des präformierten Acetons im Harn.

Unter Berücksichtigung dieser Feststellungen ließ sich das von LENK beobachtete Verhalten der Acetessigsäure gegen KMnO_4 in essigsaurer Lsg. und die Beständigkeit des Acetons unter den gleichen Bedingungen zu nachstehendem Verf. einer getrennten Best. von Aceton und Acetessigsäure ausarbeiten. Zur Best. des präformierten Acetons wurden 100 ccm 5%ig. KMnO_4 mit 100 ccm W. gemengt und mit 1 ccm Eg. angesäuert. Hierauf werden 10 ccm Harn zugesetzt und die Mischung dann 20 Minuten destilliert. Als Vorlage wird ein an das Kühlrohr luftdicht schließender, mit 100 ccm k. W. versehener und durch eine mit W. gefüllte PELIGOTSCHE Röhre von der äußeren Luft abgesperrter Kolben angewendet. Das Destillat wie der Inhalt dieser Röhre werden mit W. auf etwa 300 ccm verd., mit 20 ccm 25%ig. NaOH und 10 ccm 3%ig. H_2O_2 versetzt und einer erneuten Dest. unterworfen. Hierbei wird die Fl. erst sehr vorsichtig auf etwa 80° erhitzt und 15—30 Minuten bei dieser Temp. gehalten, wonach die Dest. in 20 Minuten zu Ende geführt wird. Der J-Verbrauch wird im Destillat nach MESSINGER bestimmt, worauf das J 15 Minuten einwirken muß. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J = 0,967 mg Aceton. — Zur Best. des Gesamtacetons werden 10 ccm Harn mit 300 ccm W. gemengt, mit 0,5 ccm Eg. angesäuert und wie oben 20 Minuten der Dest. unterzogen. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J = 0,967 mg Aceton. Der Unterschied zwischen dem Gesamtaceton und dem präformierten Aceton gibt den Gehalt des Harns an Acetessigsäureaceton an. Die Ausbeute des letzteren ist als ungefähr 5% unter der wirklichen betragend zu betrachten. In frischem, acetonhaltigem Harn beträgt die Acetessigsäure 80—90% des Gesamtacetons, Verhältnisse, die mit den nach anderen Methoden gefundenen übereinstimmen. Die im Harn befindliche Acetessigsäure besitzt bei der Aufbewahrung eine bedeutend größere Stabilität, als man im allgemeinen annimmt, und die GERHARDTSCHE Eisenchloridreaktion ist infolgedessen

auch bei der Unters. von mehrere Tage lang aufbewahrt Harn anwendbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. 100. 93—111. 25/8. [22/5.] Stockholm. Physiol.-chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Witold Nowicki, *Über das kombinierte Verfahren bei der Untersuchung der Typhus-, Paratyphus- und Ruhrstühle.* Vergleichende Unterss. führten zu dem Ergebnis, daß sowohl nur direkte Aussaat, als auch nur indirekte Verf. bei der Unters. der Typhus-, Paratyphus- und Ruhrstühle zu sehr mangelhaften Resultaten führen. Das Anreicherungsprinzip scheint besonders bei der Unters. von Typhusstühlen günstiger als das Hemmungsprinzip zu sein. Am vorteilhaftesten erwies sich die Kombination der gleichzeitigen direkten Aussaat mit dem indirekten Verf. Besonders für die Typhus- und Paratyphusstühle ist die gleichzeitige Anwendung der direkten Aussaat und das Galleverf. günstig; bedeutend ungünstiger ist die Kombination mit dem Petrolätherverfahren. Zur Unters. von Ruhrstühlen eignet sich Petroläther gar nicht, dagegen ist hier die Kombination der direkten Aussaat mit dem Kochsalzverfahren vorteilhaft, und zwar sowohl hinsichtlich der giftigen als auch der ungiftigen Ruhrtypen. Bei der Anwendung der indirekten Verf. ist die sechsstündige Zeit günstiger als fünfzehnstündige. (Wien. klin. Wchschr. 30. 1204—6. 20/9. 1240—44. 27/9. Aus der bakter.-diagnost. Untersuchungsstelle der K. K. Statthalterei in Linz.)

BORINSKI.

Maurice François, *Nachweis von Alkaloiden im Harn mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Emetin.* Nach einer Aufzählung der allgemeinen Alkaloidreagenzien beschreibt Vf. den Nachweis von Emetin im Harn. Emetin gibt mit KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. eine Violettfärbung und mit Ammoniumolybdatlsg. in schwefelsaurer Lsg. eine gelbgrüne, bald in Indigo übergehende Färbung. 500 ccm Harn werden mit 50 ccm 20%iger Pb-Acetatlg. geklärt, das Filtrat mit Na_2SO_4 entbleit und filtriert. Ausschütteln der Fl. mit 40 ccm Chlf. + 40 ccm Ä. mit Zusatz von 30 Tropfen NH_3 3 Stdn. lang. Chlf.-Ä.-Lsg. mit 50 ccm W. + 20 Tropfen 5%iger HCl durchschütteln und aus der sauren Lsg. das Alkaloid mit 20 ccm Chlf., 20 ccm Ä. und 10 Tropfen NH_3 ausschütteln, Lsg. abdampfen, Rückstand mit 6 ccm W. + 10 Tropfen HCl (5%ig), 5 Min. auf dem Wasserbade erhitzen und Lsg. in Teilen von 1 ccm wie folgt weiter verarbeiten. Je 1 wird mit BOUCHARDATSchem Reagens, resp. Kaliumquecksilberjodid auf Alkaloide geprüft, 2 andere werden im Uhrglas zur Trockne verdampft und wie oben mit KMnO_4 , bezw. Ammoniumolybdat auf Emetin geprüft, der Rest kann zur quantitativen Best. benutzt werden. Die Best. ist fast quantitativ, da nach genannter Methode von 10 mg Emetin 80% wiedergefunden werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 16. 211—16. 1/10.)

GRIMME.

O. L. E. de Raadt, *Über den diagnostischen Wert des Serumpeptonverfahrens bei der bakteriologischen Diagnose der Cholera.* Vf. hat früher (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 65. 410) ein Verf. angegeben, nach dem in ein Gemisch von Peptonlsg. und agglutinierendem Choleraserum von einer in üblicher Weise aus dem verdächtigen Material angelegten Anreicherungsfl. geimpft wird, während BANDI bei seinem etwas früher angegebenen, auf demselben Prinzip der „Bakterienagglutination in statu nascendi“ beruhenden Verf. direkt einige Ösen der zu untersuchenden Faeces einimpft. Die von BOCCIA (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 60. 441) an dem Verf. BANDIS geübte Kritik trifft, wie Vf. darlegt, wegen dieses wesentlichen Unterschiedes auf sein Verf. nicht zu. Dieses ist so einfach, daß es nur wenig Zeit braucht und sogar Ungeübten überlassen werden kann; die eventuell stattfindende Agglutination kommt immer scharf zum Vorschein

und tritt stets ein, selbst in Fällen, wo im Laboratoriumsvers. das Arbeitsmaterial (Faeces oder W.) mit minimalsten Dosen von Choleravirus infiziert wurde. Das Verf. wird daher besonders empfohlen, wenn man unter primitiven Verhältnissen arbeiten muß, bei Massenunterss. nach dem V. von Keimträgern oder, wenn die Diagnose in kurzer Zeit gestellt werden muß. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 12—15. 31/8. [Febr.] Haag.) SPIEGEL.

J. L. Burckhardt und M. L. Enriquez, *Über einige neuere Methoden der Diphtheriediagnose*. Die Unters. von 40 Stämmen nach den verschiedenen allgemein anerkannten und einigen neuerdings vorgeschlagenen Methoden ließ drei Gruppen unterscheiden: I. Echte Diphtheriebacillen. II. Typische, aber avirulente Diphtheriebacillen. III. Pseudodiphtheriebacillen. Das Tuschepräparat, die Lagerung und die NEISSERSche Färbung lassen Gruppe I. und II. von III. fast regelmäßig trennen, wobei das Tuschepräparat vorangestellt wird; recht zuverlässig ist dafür auch noch der tiefe Stich in Zuckeragar, da nur wenige Arten der Gruppe III. streng anaerob wachsen. Weitaus übertroffen werden diese Resultate aber von der Methode des anaeroben Wachstums im alkal. Zuckeragar (MAUNU AF HEURLIN), der einzigen Methode, die genau mit der Virulenzprüfung übereinstimmt, also Gruppe I. als „echte Diphtherie“ von allen übrigen untersuchten Stäbchen trennt. Die Angabe ihres Autors, daß in diesem Nährboden die echten Diphtheriebacillen nur anaerob wachsen, beruht allerdings auf Täuschung; bei noch stärkerem Zusatz von Na_2CO_3 wachsen sogar auch diese nur aerob. Die „fast typischen avirulenten“, die „typischen avirulenten“ und die „echten“ Diphtheriebacillen bilden eine fortlaufende Reihe in ihrem Verhalten gegenüber diesem Nährboden, und es handelt sich nur darum, eine praktische Abgrenzung zu finden. Diese lag bei den von den Vf. untersuchten Stämmen bei einem Zusatz von 125 cem n. Sodalösung auf 1 l, es wird aber die Möglichkeit zugegeben, daß auch dieses Merkmal nicht durchaus konstant ist; es hat jedenfalls den Vorzug, daß es bei alten Kulturen nicht zu wechseln scheint. — Das Verf. der verlängerten Gramfärbung nach LANGER und KRÜGER gab bei den Reinkulturen recht wechselnde Ergebnisse, während es bei einer Reihe frischer Ausstriche im allgemeinen zutrif, so daß ihm ein gewisser praktischer Wert zugesprochen wird. Das Ergebnis wird auf die schnellere Entfärbbarkeit der schlanken Diphtheriestäbchen gegenüber den im allgemeinen bedeutend dickeren Stäbchen der Gruppe III. zurückgeführt, während die eher noch feineren Stäbchen der Gruppe II. den Farbstoff weitaus am schnellsten abgeben. — Am Schlusse folgen noch systematische Bemerkungen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 15—28. 31/8. Basel. Patholog.-anatom. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Lahache, *Prüfung von Baumwolle und anderen Verbandmaterialien*. Zusammenstellung der Reinheits-, Gehalts- und Gebrauchsfähigkeitsprüfungen von Baumwollverbandmitteln (Watte, Mull) rein und mit antiseptischen, bezw. Heilmitteln imprägniert. (Giorn. Farm. Chim. 66. 164—69. Mai. 197—200. Juni.) GRIMME.

Technische Chemie.

Hans Freund, *Beiträge zur Behebung des Korkmangels*. (Kurzes Ref. nach S. 87.) Nachzutragen ist folgendes. Vf. erklärt in einer Nachschrift, daß seine Erfindung in keinem Zusammenhange mit derjenigen von WOHLFAHRT & SACHORITZ, welche sich ebenfalls mit der Herst. von Korkersatz aus Pilzen befaßt, stehe. (Pharm. Zentrallhalle 58. 451—54. 20/9.) DÜSTERBEHN.

A. M. Fairlie, *Die Kontrolle des Bleikammervorganges in der Schwefelsäureherstellung.* Für die richtige Führung des Vorganges leistet nur die analytische Unters. der Gase Gewähr. Vf. empfiehlt dazu sein bewährtes Verf. (U.S. Patente, Nr. 1205723 u. 1205724); zur Best. der SO_2 in den den Kammern zugeführten Gasen wird dabei das Verf. von REICH in seiner ursprünglichen Form verwendet, zur Best. der SO_2 in den Kammergasen infolge deren Gehaltes an Oxyden des N mit der Abänderung, daß das Absorptionsgefäß eine Lsg. von Na-Acetat und Essigsäure enthält. Es wird nach dem Verf. des Vfs. der Gehalt an SO_2 in den Kammergasen nahe dem Ende der ganzen Kammeranlage bestimmt und dieser Gehalt verglichen mit dem Gehalte der den Kammern zugeführten Gase an SO_2 vor deren Vermischung mit N-Oxyden. Das für jede Anlage günstigste Verhältnis beider Werte zueinander muß für jeden möglichen Gehalt der zugeführten Gase an SO_2 bestimmt werden. Das vom Vf. abgeänderte Verf. von REICH gibt auf 0,01% genaue Werte. Es ist das richtige Verhältnis von NO u. NO_2 in den den GAY-LUSSACSchen Turm erreichenden Gasen vorhanden, wenn der Gehalt dieser Gase an SO_2 bei kaltem Wetter zwischen 0,07 u. 0,10%, bei mäßig w. oder w. Wetter zwischen 0,09 u. 0,12% liegt. Jede Abweichung des Gehaltes an SO_2 über 0,12% bei w. oder mäßig w. Wetter zeigt einen Überschub an NO, jede Abweichung unter 0,09% einen solchen an NO_2 an. (Chemical News, 115. 302—4. 29/6.) RÜHLE.

Frank Browne, *Quarzwaren.* Zum Flickern zerbrochener Quarzgegenstände empfiehlt Vf. das Bestreichen der Sprung- oder Bruchstellen mit einer Mischung von Mennige mit Leinöl und Glühen nach 2—3tägigem Trocknen. (Pharmaceutical Journ. [4] 45. 86. 25/8.) GRIMME.

A. Stadeler, *Betrachtungen über Flußeisenblöcke.* Auf Grund experimenteller Verss. an Stearinblöcken erörtert Vf. den Krystallisations- und Erstarrungsvorgang, die Entstehung und Lage der Schwindungs- und durch Zusammenziehen entstehenden Hohlräume, sowie den Einfluß der Gießtemp. auf die mechanischen Eigenschaften usw. in *Flußeisenblöcken*. Weiter werden Anleitungen zur Herst. dichter Blöcke gegeben und Angaben über die durch Verwendung ungeeigneter Kokillenformen und ungeeigneter Gießverf. hervorgerufenen Fehler an Blöcken gemacht. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original mit seinen zahlreichen Abbildungen verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 37. 769—75. 23/8. 815—19. 6/9.) GROSCHUFF.

P. Chevenard, *Mechanismus der Härtung kohlenstoffhaltiger Stähle.* Die vom Vf. zum Studium der bei der Härtung kohlenstoffhaltiger Stähle vor sich gehenden Umwandlungen benutzte Methode gründet sich auf folgende Beobachtung: Die Schnelligkeit der freiwilligen Abkühlung eines vorher durch den elektrischen Strom zur Rotglut erhitzten Stahldrahts in einer indifferenten Atmosphäre wechselt innerhalb weiter Grenzen mit der Art des Gases. Die Abkühlung in Wasserstoff bewirkt im allgemeinen eine Härtung, in Stickstoff gewöhnlich ein Ausglühen. Durch Mischung der beiden Gase erhält man die ganze Stufenleiter der zwischen diesen beiden Möglichkeiten liegenden Bedingungen. Die Aufzeichnung der thermischen Dilatationskurven während der Abkühlung gibt die Umwandlungen des Metalles wieder. Der benutzte App. beruht auf dem Prinzip des kürzlich (S. 570) beschriebenen Differentialdilatometers. Für einen bestimmten Stahl und gegebene Abkühlungsbedingungen hängt das Bild der durch die Abkühlung bewirkten Umwandlung von der beim Erhitzen erreichten Temp. ab. Wenn man diese Anfangstemp. stufenweise erhöht, erniedrigt sich der Punkt, der zuerst nur bei hoher Temp. (600—650°) vor sich gehenden Umwandlung schrittweise. Von einer bestimmten Temp. θ_0 an halbiert sich die Umwandlung, indem ein Teil bei niedriger Temp.

(200—300°) umgewandelt wird; dann wächst dieser Teil auf Kosten des bei höher Temp. bestehenden Teiles, und jenseits einer Temp. Θ_1 ist die Erniedrigung vollständig. Die Umwandlung bei hoher Temp. entspricht dem Zustand des Ausglühens: Perlit, geringste Härte. Die Umwandlung bei niedriger Temp. ergibt Härtung: Martensit, höchste Härte. Die Ergebnisse stimmen mit den kürzlich (S. 358) von PORTEVIN und GARVIN mitgeteilten überein. Die Härtung resultiert aus einer auf tiefe Temp. erniedrigte Umwandlung. Diese Umwandlung ist unvollständig, und der Martensit umschließt einen gewissen Anteil des bei hoher Temp. beständigen Metalles. Man kann annehmen, daß dieser Teil allen Kohlenstoff in gelöstem Zustande enthält. Diese Hypothese würde das Verschwinden der „Cementit-Anomalie“ durch die Abschreckung erklären. Für eine gegebene Art der Abkühlung liegen Maximaltemp. des Ausglühens Θ_0 und die Minimaltemp. der Abschreckung um so höher und um so entfernter voneinander, je geringer die Geschwindigkeit ist. Die Erniedrigung der Umwandlung auf tiefe Temp. erfolgt nicht kontinuierlich, sondern durch einen Mechanismus der Halbierung. Dort, wo eine Halbierung stattgefunden hat, beobachtet man ein Gemenge von Troostit und Martensit: der Troostit, der dem bei hoher Temp. umgewandelten Teile entspricht, hat also die Konstitution des Perlits. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 59—62. 9/7. [25/6.*])

POSNER.

A. Portevin, Über die Manganstähle. Vf. hat früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 64; C. 1911. II. 578) gezeigt, daß man durch genügend langsames Abkühlen den Perlitbestandteil der Chromstähle, der bis dahin nur im Martensitzustand beobachtet war, zur Erscheinung bringen kann, mit anderen Worten, daß man die Stähle, von denen man angenommen hatte, daß sie nur in einem nicht im Gleichgewicht befindlichen Zustande existieren könnten, in den weichen, in der Kälte beständigen Zustand überführen kann. Analoge Unterss. wurden damals mit Nickel-, Wolfram- und Manganstahl angestellt, von denen aber nur die letztgenannten eine einfache Erklärung zulassen, besonders im Vergleich mit dem Verhalten der kohlenstoffhaltigen Stähle (vgl. S. 358). Durch Erhitzen und sehr langsames Abkühlen von Stählen mit 7% Mn und 0,5—1% C kann man blättrigen Perlit neben Martensit erhalten. Bei einem Stahl von ca. 12% Mn und 1% C kann man durch sehr langsame Abkühlung nebeneinander blättrigen Perlit und Austenit erhalten, die gewöhnlich durch einen schmalen Streifen von Troostit getrennt sind, durch gewöhnliches Ausglühen wird alles wieder zu Austenit. Schließlich kann man Komplexe von Troostit-Perlit-Martensit-Austenit finden, indem der Martensit die Haufen von Troostit-Perlit umgibt, und es ließ sich feststellen, daß die Richtung der Martensitnadeln sich in den Austenit hinein verlängern, so daß letzterer in drei Richtungen gespalten erscheint. Im Original werden diese Verhältnisse durch Mikrophotogramme erläutert. Es konnte also nachgewiesen werden, daß blättriger Perlit zugleich mit Martensit und Austenit existieren kann, und daß die Haufen von Perlit zuweilen die äußeren morphologischen Merkmale des Troostits zeigen. Schließlich kann man in ursprünglich austenitischen Manganstählen durch Erhitzen auf 1300° und sehr langsames Abkühlen eine partielle Umwandlung bei hoher Temperatur (Perlit, Troostit) bewirken, während der Rest unverwandelt bleibt (Austenit) oder sich bei niedriger Temperatur in Martensit umwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 62—65. 1/7. [2/7.*])

POSNER.

H. M. Bidge, Die Nutzbarmachung des Schwefelgehaltes der Zinkerze. Nach kurzer Besprechung der verschiedenen Arten der Zinkvorkommen erörtert Vf. eingehend, an Hand zahlreicher Abbildungen der gebräuchlichen Anlagen, die Aufarbeitung S-haltiger Zinkerze hinsichtlich der Abscheidung des S aus den Erzen (Schmelzen mit einem Metalle größerer Affinität zum S oder mit starken Basen

oder allgemein angewendet durch Rösten), die Nutzbarmachung des S u. die Aufarbeitung der zinkhaltigen Rückstände vom Rösten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 676—85. 16/7. [4/6.*]) RÜHLE.

W. Windisch, *Weitere Mitteilungen zur Dünnbierfrage*. Die früheren Erörterungen (S. 660) werden an Hand inzwischen dazu aus der Praxis eingegangener Äußerungen und mit der Herst. von Dünnbier gemachter Erfahrungen fortgesetzt. Vgl. auch nachf. Ref.) (Wehschr. f. Brauerei 34. 319—20. 6/10.) RÜHLE.

P. Mumme, *Dünnbier gegen „Bierersatz“*. Vf. bespricht die Äußerungen und Vorschläge W. WINDISCHS (vgl. vorsteh. Ref.) zustimmend und gibt seine bei der Herst. von Dünnbier gemachten Erfahrungen an. (Wehschr. f. Brauerei 34. 320 bis 323. 6/10.) RÜHLE.

W. Zänker, *Das Abbrechen bei Wiederbenutzung alter Farbflotten*. Vf. empfiehlt eingehendes Studium der bei den Färbvorgängen vorhandenen kolloidalen Verhältnisse, um Mittel zu finden, den für die Ausnutzung der Färbebäder günstigsten Grad der Farbstoffzerteilung und damit eine stärkere Ausnutzung des Farbstoffs zu erreichen, als bei der zurzeit rein empirischen Arbeitsweise der Fall ist. Ein bestimmter kolloidaler Zerteilungsgrad ist dem Zustandekommen der Färbungen am förderlichsten; den Färbvorgang selbst kann man als Peptisationserscheinung auffassen, bei der die Speicherung des Farbstoffkolloides in dem Faserkolloid in weiterem Umfange von dem Dispersionszustande des ersteren abhängt. (Färber-Ztg. 28. 209—12. 15/7. 224—26. 1/8. Barmen.) RÜHLE.

Árpád Jakabfalvy, *Heimischer Kautschuk*. Vf. weist auf die Möglichkeit hin, aus einheimischem Euphorbium Cyparissias und Apocynum hypericifolium einen Kautschukersatz zu gewinnen, welcher sich zur Herst. von Lederkitt, Gummistopfen, Kautschuk Kitt und zur Bereitung der Solutio Resinae elasticae eignen dürfte. (Pharm. Post 50. 605—6. 1/9. Risano.) DÜSTERBEHN.

Kapilram H. Vakil, *Baumwollsaaterzeugnisse*. Vf. erörtert zusammenfassend den Umfang der Industrie der Verarbeitung von Baumwollsamem in England, die Herkunft der Samen, die Unterscheidungsmerkmale der verschiedenen Arten, insbesondere der indischen Samen, die daraus gewonnenen Erzeugnisse (Öl, Kuchen usw.) und deren Zus. und Verwendung. An Hand einiger Abbildungen wird die mikroskopische Unters. der Samen kurz behandelt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 685—92. 16/7. [7/5.*]) RÜHLE.

Robert Maclaurin, *Vergasen von Kohle bei niedriger Temperatur und einige Erzeugnisse*. Vf. beschreibt an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Betriebsführung eine von ihm gebaute Anlage zur Erzeugung von Koks und Leuchtgas, sowie Kraftgas und von Nebenprod. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 620—26. 30/6. [27/2.*]) RÜHLE.

Robert J. Weitlaner, *Die Kohlenstaubfeuerung in den Vereinigten Staaten*. Vf. macht auf die Vorzüge der Kohlenstaubfeuerung (hohe Temp., gute Regulierbarkeit, geringe Rauchentw., Ersparnis an Brennmaterial) aufmerksam und schildert die Entw. derselben in den Vereinigten Staaten von Amerika. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 37. 809—15. 6/9. Philadelphia, Pa. GROSCHUFF.

Amé Pictet, O. Kaiser und A. Labouchere, *Die Alkohole und Basen des Vakuumteers*. Wie die Vff. bereits mitgeteilt haben (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 358; C. 1917. I. 196) finden sich im Vakuumteer ca. 2% sauerstoffhaltige Verb. von alkoh. Funktion u. ca. 0,2% basische Stickstoffverb. Folgende Verb. konnten isoliert werden:

	Alkohole		Basen		
	Kp.	Kp. der Acetate		Kp.	F. der Pikrate
$C_7H_{14}O$	170—175°		C_7H_9N	198—203°	170°
$C_8H_{10}O$	185—190°		C_8H_7N	225°	195°
$C_9H_{12}O$	198—200°	213—215°	C_9H_9N	247—250°	184°
$C_{10}H_{14}O$	213—215°	226—229°	$C_{10}H_{11}N$	250—260°	184°
$C_{11}H_{16}O$	226—228°	240—244°	$C_{11}H_{13}N$	260—265°	173°
			$C_{12}H_{15}N$	270—280°	166°

Abgesehen von dem ersten Körper mit C_7 in jeder Kolonne handelt es sich also um zwei homologe Reihen $C_nH_{2n-6}O$ und $C_nH_{2n-9}N$. Bisher konnte nur die Konstitution des ersten Alkohols $C_7H_{14}O$ bestimmt werden. Er erwies sich als *p*-Methylcyclohexanol (*Hexahydro-p-kresol*). Die anderen Alkohole zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie sich freiwillig u. ziemlich schnell in Phenole verwandeln. Diese Umwandlung findet in CO_2 -Atmosphäre, schneller an der Luft, besonders schnell beim Erwärmen statt. Jeder Alkohol scheint gleichzeitig mehrere Phenole zu liefern; es handelt sich also nicht um eine einfache Isomerisation. Aus der B. der Phenole geht hervor, daß die Alkohole zur hydroaromatischen Reihe gehören. Die Alkohole wie ihre Acetate sind ungesättigt. Die Base C_7H_9N ist wahrscheinlich ein Gemisch von Toluidinen. Die anderen Basen sind sekundär und ungesättigt. Die Alkohole scheinen als solche in der Steinkohle vorhanden zu sein. Dagegen sind die in der Steinkohle vorhandenen, zum Teil festen Basen nicht mit denen des Vakuumteers identisch. Wahrscheinlich sind die fossilen Alkaloide auch im Vakuum nicht unzers. flüchtig, u. die Basen der Vakuumteere sind Zersetzungsprod. dieser Alkaloide. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 113—16. 16/7. [9/7.*])

POSNER.

Patente.

Kl. 12 q. Nr. 301451 vom 31/1. 1915. [20/10. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 300567; C. 1917. II. 578).

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus aromatischen Oxysulfosäuren*. Man erhält Kondensationsprod., die ähnlich wie diejenigen des Hauptpatents gerbende Eigenschaften besitzen, wenn man an Stelle von Phenoldialkoholen Phenolmonoalkohole mit Sulfosäuren von aromatischen Oxyverb. kondensiert, oder wenn man Phenolmono- oder -polyalkohole mit unsulfierten aromatischen Oxyverb. kondensiert und in die so erhaltenen wasserunl. Verb. zum Zwecke ihrer Überführung in wasserlös. Prod. nach den üblichen Methoden Sulfogruppen einführt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von 2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure mit *p*-Homosaligenin, von *p*-Kresoldialkohol mit *p*-Kresol (das Prod. krystallisiert aus Eg. und schm. bei 215°), von Dioxyditolylmethan, F. 126° (aus Formaldehyd und *p*-Kresol), sowie von *p*-Homosaligenin mit 2-Chlor-1-oxynaphthalin.

Kl. 22r. Nr. 301555 vom 2/9. 1913. [25/10. 1917].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung lichtechter Farblacke.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß basische Farbstoffe lichteucht fixiert werden können, wenn sie zur Herst. von Lacken zusammen mit Alizarinfarbstoffen in Ggw. von Tonerdehydrat fixiert werden. In einigen Fällen sind die so erhältlichen Lacke noch lichtechter wie der Alizarinfarblack allein. Von den Alizarinfarbstoffen sind sowohl diejenigen, welche keine Sulfogruppen enthalten, wie das Alizarin und die Alizarinküpfenfarbstoffe, als auch die sogen. sauren Alizarinfarbstoffe, gleichgültig, ob diese beizenfärbende Eigenschaften haben oder nicht, verwendbar.

Kl. 30h. Nr. 301413 vom 19/3. 1914. [10/10. 1917].

Emil Abderhalden, Halle a. S., *Verfahren zur Herstellung von hochwirksamen, Abwehrfermente enthaltenden Heilseren* gegen bösartige Geschwülste, wie Krebs, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach Einverleibung von Bestandteilen der bösartigen Geschwülste, wie Carcinom oder Sarkom, in die Blutbahn erhältlichen, Abwehrfermente enthaltenden Heilseren durch ein- oder mehrmalige Übertragung auf die gleiche oder eine verschiedene Tierart in ihrer Wrkg. verstärkt.

Kl. 30h. Nr. 301414 vom 19/3. 1914. [10/10. 1917].

Emil Abderhalden, Halle a. S., *Verfahren zur Herstellung von hochwirksamen, Abwehrfermente enthaltenden Heilseren gegen durch Bacillen verursachte Infektionskrankheiten.* Bei dem Verf. des Pat. 301413 (vorst. Ref.) kann man potenzierte Sera auch für Infektionskrankheiten, wie Tuberkulose, Syphilis usw., gewinnen, indem man die durch Einverleibung von Bacillen, z. B. Tuberkelbacillen, in die Blutbahn erhältlichen, Abwehrfermente enthaltenden Heilseren durch ein- oder mehrmalige Übertragung auf die gleiche oder eine verschiedene Tierart in ihrer Wrkg. verstärkt.

Kl. 79c. Nr. 301439 vom 25/8. 1915. [18/10. 1917].

Rudolf von Rothenburg, Darmstadt, *Verfahren zur Veredelung und Entnicotinisierung von Tabak.* Zwecks Entfernung von Brenzöl, Fettsäuren und Nicotin wird der Tabak unterworfen: a) einer Dämpfung oder ähnlichen Vorbehandlung zur Auflockerung des Tabakmaterials, b) einer Auslaugung mittels geeigneter erwärmter Fettsäuren und nicotinlösenden Mittel bei gewöhnlichem Druck, c) gegebenenfalls einer weiteren Dämpfung, d) nach dem Trocknen einer Behandlung mit Essigsäure zur völligen Entfernung des Extraktionsmittels.

Kl. 85c. Nr. 301076 vom 7/3. 1916. [8/10. 1917].

Otto Stock, Stuttgart, *Verfahren zur raschen Zersetzung von in Faulbecken gesammeltem wasserarmen Abwasserschlamm.* Es wird dem in den Faulbecken befindlichen und bereits in Fäulnis übergegangenen Schlamm durch eingebaute, gleichmäßig verteilte Röhren zeitweise frische Luft in erforderlichen Mengen zugeführt, wodurch einerseits die in dem Schlamm enthaltenen niederen Lebewesen genügend Sauerstoff zu ihrer Weiterentwicklung erhalten, während andererseits durch die von Zeit zu Zeit eingblasene Luft gleichzeitig die Schlammteile aufgelockert und zu Lageveränderungen veranlaßt werden.

Mineralogische und geologische Chemie.

- Laue (M. v.), Krystallforschung mit Röntgenstrahlen 825.
Kôzu (S.), Dispersion des Winkels der opt. Achsen eines monoklinen Feldspates 825.
Gramont (A. de), Spektralanalyt. Unters. über die Zus. des Goyazits 825.
Le Chatelier (H.), Über Cristobalit 825.
Walker, Spencerit 825.
Phillips (H.), Hibbenit 825.
Kätzer (F.), Bauxitvork. von Domanovič in der Herzegowina 825.
Simmersbach (B.), Prehnit vom Adams Sund etc. 826.
Kretschmer (F.), Bleiglanz- u. Schwerspatbergbau bei Bennisch (Schlesien) 826.
Toit (A. L. du), Eigenartiges Vork. von Molybdän in Natal 826.
Nacken (R.), Hydrothermale Entstehung der Achatmandeln im Gestein 827.

Analytische Chemie.

- Kramer (J.), Absolute Massebest. mit Hilfe der Mikrowage 827.
Waidner (C. W.) u. Mueller (E. F.), Industrielle Gasheizwertbestimmung 827.
Agduhr (E.), Über Stückerfärbung mit Bielschowskys Silberimprägnationsmethode 828.
Craig (T. J. I.), Maßanalyt. Best. von Schwefel in Pyriten 829.
Škola (V.), Best. der Sulfatasche in Porzellanschalen 829.
Goldberg (A.), Techn. Analyse von Sulfitecelluloselösungen u. a. 829.
Winkler (L. W.), Beiträge zur Gewichtsanalyse. Best. der Schwefelsäure 829.
Eberhard (A.), Best. des metallischen Eisens im Ferrum reductum 830.
Trävers, Best. des Mangans und des Chroms in Eisenhüttenprodd. 831.
Schoorl (N.), Prüfung von Eisessig auf Wassergehalt 831.
Colver (E. de W. S.) u. Prideaux (E. B. R.), Best. von Nitrotoluolen 831.
Fox (J. J.) und Barker (M. F.), Best. von Phenol in Handelskresolen 831.
Schoorl (N.) u. Kolthoff (I. M.), Quantitative Zuckerbestimmung 831.
Keller (O.) und Moch (W.), Unters. von Kakaopulvern auf einen Schalengehalt 832.
Fellenberg (T. v.), Best. von Kartoffeln in Kartoffelbrot 833.
Best. von Zucker in Bäckereierzeugnissen 834.
Bauzil u. Boyer, Best. von Glucose im Blut 834.
Kelber (C.) u. Rheinheimer (H.), Bromid-Bromatmethode u. Methoden nach von Hübl

- und Wijs bei der Best. der Jodzähl von Ölen und Fetten 835.
Scholze (J.), Fettsäurebestimmung in K.V.-Seifen 835.
Gleiber (B.), Verwendung von Melasse zur Best. der Triebkraft der Hefe 835.
Sharpe (J. S.), Best. der höheren Fettsäuren und Seifen im Kot 835.
Lauffmann (R.), Zur Kennzeichnung der Gerbstoffe durch die Formaldehydfällung 836. — Zur chem. Kennzeichnung von Kastanieurinde und Eichenrinde 836.

Technische Chemie.

- Höbbling (V.), Anorganisch.-chem. Großindustrie 836.
Coste (J. H.) Absorption der Gase der Atmosphäre durch Wasser 836.
Thède (J.), Kostenlose direkte Gewinnung chemisch reiner HNO₃ in Verb. mit der Valentinermethode zur Darst. roher Salpetersäure 837.
Cushman (A. S.), Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs 837.
Zeerleder (v.), Einfluß von Eisen, Wolfram und Nickel auf die Säurebeständigkeit des Aluminiums 837.
Le Chatelier (H.) u. Bogitch (F.), Über die feuerbeständigen Eigenschaften des Quarzes 837.
McLellan (B. G.), Über die Korrosion von Dampfkesseln 838.
Wüst (F.) u. Huntington (W. C.), Einfluß des Warmwalzens auf die mechan. Eigenschaften und das Gefüge des kohlenstoffarmen Flußeisens 838.
Staněk (V.), Über Carboraffin 838.
Radlberger (L.), Rübenzuckerindustrie 838.
Sieber (R.), Gewinnung von Spiritus aus den Ablängen der Sulfitecellulosefabriken 838.
Schönfeld (F.) u. Goslich (C.), Die Hefe in dünnen Würzen 839.
Fries (G.), Gersten der Ernten 1917 839.
Ancker (F.), Gersten neuer Ernte 839.
Sharpe (J. S.), Verteilung des Stickstoffs im Bier 839.
Peachey (S. J.), Organische Vulkanisationsbeschleuniger 839. — Katalytische Beschleunigung des Vulkanisationsprozesses 839.
Riesenfeld (F.), Bleichen von Seide 840.
Nowotny (R.), Haltbarkeit der mit Fluoriden imprägnierten Hölzer 840.
Bach (W.), Preßkoksbricketts 841.
Lauffmann (R.), Gerberchemie 841.
Fahrion (W.), Theorie der Lederbildung 841.
Bibliographie 841.

Namenregister.

- | | | | |
|------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Absalom, H. W. L. 794. | Bach, W. 841. | Bauzil 834. | Cahen, E. 801. |
| Agduhr, E. 828. | Barbano, A. C. 820. | Beckmann, E. 798. | Campbell, L. E. 816. |
| Alsberg, C. L. 823. | Barker, M. F. 831. | Bogitch, F. 838. | Choudhari, T. C. 798. |
| Ancker, F. 839. | Bartoš, W. 817. | Boyer 834. | Chur, M. 809. |
| Arrhenius, S. 790. | Bauer, C. 808. | Brieger, W. 789. | Colani, A. 798. 801. |

Colver, E. De W. S. 831.	Hennig, W. 814.	Lifschitz, J. 807. 810.	Schoorl, N. 831. 832.
Cornish, E. C. V. 820.	Höbbling, V. 836.	Loulié, H. 810.	Schrader, E. 805.
Coste, J. H. 836.	Huntington, W. C. 838.	Mc Lellan, B. G. 838.	Schrödinger, E. 796.
Craig, T. J. I. 829.	Hurtley, W. H. 801.	Moch, W. 832.	Seidell, A. 819.
Crowther, C. 820.	Hynd, A. 820.	Molliard, M. 818.	Serger, H. 823.
Cushman, A. S. 837.	Jaeger, F. M. 789.	Mueller, E. F. 827.	Sharpe, J. S. 839.
Dakin, H. D. 799.	Jolles, A. 813.	Nacken, R. 827.	835.
Dubovitz, H. 814.	Karrer, P. 807. 811.	Nowotny, R. 840.	Sieber, R. 838.
Duin, C. F. van 805.	Katzer, F. 825.	Panzer, A. 809.	Silberstein, L. 794.
Eberhard, A. 830.	Keatman, B. 794.	Peachey, S. J. 839.	Simmersbach, B. 826.
Fahrion, W. 841.	Kelber, C. 835. 797.	Phillips, H. 825.	Škola, V. 829.
Faltis, F. 796.	Keller, O. 832.	Pihlblad, N. 795.	Spreckels, E. 822.
Fellenberg, T. v. 833.	Kickton, A. 816.	Power, F. D. 792.	Staněk, V. 838.
Fellmer, E. 801.	Kissling, R. 823.	Prideaux, E. B. R. 831.	Stevens, H. P. 817.
Fischer, O. 808.	Klein, G. 814.	Radlberger, L. 838.	Thede, J. 837.
Fox, J. J. 831.	Klostermann, M. 822.	Ramondt, A. S. 796.	Tinker, F. 792.
Franzen, H. 801.	Kolthoff, I. M. 832.	Rengade, E. 790.	Toit, A. L. du 826.
Fries, G. 839.	Korn 820.	Rheinheimer, H. 835.	Travers 831.
Gabel, W. 798.	Közu, S. 825.	Richt, C. 819.	Tunmann, O. 824.
Galippe, V. 813.	Kramer, J. 827.	Riesenfeld, F. 840.	Ullmann, F. 809.
Gaubert, P. 806.	Kretschmer, F. 826.	Rohdich 821.	Vegard, L. 796.
Gaudion, G. 805.	Krüger, A. 816.	Sabatier, P. 805.	Waidner, C. W. 827.
Gleiber, B. 835.	Krumhaar, H. 820.	Sauvageau, C. 814.	Walker 825.
Goldberg, A. 829.	Kühl, H. 823.	Schaarschmidt, A. 809.	Williams, R. S. 820.
Goslich, C. 839.	Laue, M. v. 825.	Schaffer, F. 822.	Winkler, L. W. 829.
Griebel, C. 816.	Lauffmann, R. 836. 841.	Schmidt, P. 822.	Wislicenus, W. 802.
Gramont, A. de 825.	Le Chatelier, H. 825. 838.	Schöllkopf, K. 802.	Wüst, F. 838.
Hamburger, T. 792.	Lehmann, O. 791.	Schönfeld, F. 839. 820.	Zeerleder, v. 837.
Harden, A. 819.	Liesche, O. 798.	Scholta, K. 822.	Zilva, S. S. 819.
Heiduschka, A. 809.		Scholze, J. 835.	

Patent-Anmeldungen.

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

Klasse:

5. November 1917.

- 8i, 5. H. 71886. Wasch- und Reinigungspulver, Verfahren zur Herstellung von —. Adolf Heckt, Kiel. 8/12. 1916.
- 12o, 16. F. 41169. Glykolyl-p-aminophenoläther, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 23/8. 1916.
- 12o, 26. H. 69695. Äthanoltrialkylarsoniumhydroxyde, Verfahren zur Darstellung von —, und ihren Salzen. Chemische Werke Grenzach Akt.-Ges., Grenzach, Baden. 24/1. 1916.
- 23b, 3. W. 46893. Aminoanthrachinone, Verfahren zur Benzoylierung von — und ihren Derivaten. R. Weckind & Co. m. b. H., Uerdingen. 4/9. 1915.
- 23h, 1. Z. 9899. Harzprodukt, Verfahren zur Herstellung eines —. Ernst Zimmermann, Elberfeld. 12/12. 1917.
- 23f, 2. O. 9724. Seifenpulver, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von —. Dipl.-Ing. Reinhold Ockel, Bonn. 16/5. 1916.
- 39b, 2. H. 68817 u. H. 68428. Kautschukabfall, Verfahren zum Regenerieren von vulkanisiertem —. Zus. z. Anm. H. 68317. Dr. Carl Harries, Kiel. 13/4. 1916 u. 10/6. 1915.
- 39b, 3. C. 26430. Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd, Verfahren zur Verarbeitung der — auf Formstücke größerer Abmessung. Adrian Willem Coster van Voorhout im Haag, Niederlande. 31/10. 1916.
- 40b, 1. F. 40632. Wolfram, Verfahren zur Herstellung von Legierungen des — mit Edelmetallen. Dr. phil. Goithold Fuchs, Berlin. 28/2. 1916.
- 81a, 11. G. 83668. Verpackungsrollen, Verfahren zur Herstellung von — für Blattmetall o. dgl. Gubiniol-Gesellschaft m. b. H., Wien. 14/3. 1918.

Klasse:

8. November 1917.

- 6f, 3. R. 38443. Heiße Gase, Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Erzeugung von — für die Innenbehandlung von Fässern. W. Riltter, Maschinenfabrik, Altona. 23/7. 1918.
- 7b, 3. S. 39702. Wolfram, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Drähten aus — und dessen Legierungen. Karl R. R. Seifert, Charlottenburg. 30/7. 1918.
- 18a, 2. M. 58700. Eisenerze, Verfahren zum Brückieren von —, Gichtstaub u. dgl.; Zus. z. Pat. 300461. Walther Mathesius, Nicolassée b. Berlin. 26/10. 1915.
- 28a, 6. B. 78995. Gerben tierischer Häute, Verfahren zum —; Zus. z. Pat. 281484. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 10/2. 1915.
- 40b, 1. M. 61407. Zink-Blei-Aluminium-Legierung, Dr. Wilhelm Marzahn, Spandau und Hugo Kluge, Berlin-Friedenau. 9/6. 1917.
- 42i, 4. H. 71644. Absorptionsgefäß für Gase. Heinz & Schmidt, Aachen. 2/3. 1917.
- 58d, 4. S. 46093. Kaffee-Ersatzmittel, Verfahren zur Herstellung eines extraktförmigen —; Zus. z. Pat. 297474. Max Simon, Hamburg. 8/12. 1916.
- 80b, 3. K. 63829. Schwefelwasserstoff aus Gips. Beseitigung und Verwertung der bei der Gewinnung von — mittels Chlormagnesium sich ergebenden Rückstände. Dr. Oskar Kaselitz, Bernburg, Anh. 16/11. 1916.

12. November 1917.

- 8i, 5. W. 48565. Waschmittel, Dr. Hermann Wieland, Straßburg i. E. 27/10. 1916.
- 12e, 2. P. 34366. Kristallisierte nicht metallische Körper, Verfahren zur Herstellung —; Zus. z.