

Apparate.

Allen P. Ford, *Ein Gasentwickler für Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und andere Gase.* Vf. empfiehlt eine nur wenig modifizierte Form des von KNORR (Journ. Americ. Chem Soc. 19. 818; C. 97. II. 1092) angegebenen Gasentwicklers. Die wichtigste Änderung besteht darin, daß in einem seitlichen Tubus des CaCl₂-Turmes noch ein Sicherheitsrohr angebracht ist, das den Zurücktritt des W. aus der Waschflasche in den App. verhindert. Der App. ist im Original unter genauer Angabe der Dimensionen abgebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 793—95. Juni. Bridgeport. Conn. The Eaton. Cole and Burnham Co.) ALEXANDER.

W. Schmidt & Cie., *Neuer Gasentwicklungsapparat.* Der App. besteht aus 3 Hauptteilen (s. Fig. 24): *A* Entwicklungsgefäß, *B* Säureüberschufsgefäß, *C* Einsatzgefäß. *C* wird in dem oberen Teil mit der festen Substanz (Schwefeleisen, Zink, Marmor etc.) beschiekt, dann durch *a*, in *A* dicht an die Seite anlehnd, eingebracht. Nach Eindichtung von *B* in *a*, des Sicherheitsrohres *S* in *a*, und des Entnahmerohres *E* in *c* wird bei geschlossenem Hahn *H* in *B* Säure zu $\frac{3}{4}$ eingefüllt, so daß die *S.* in *A* bis an die Einschnürung *b* des Gefäßes *C* u. in der Höhe des unteren Endes von *S* steht. Nach Öffnen von *H* beginnt die Gasentwicklung in lebhafter Weise, die verbrauchte *S.* wird mit den Gasbläschen durch die oberen

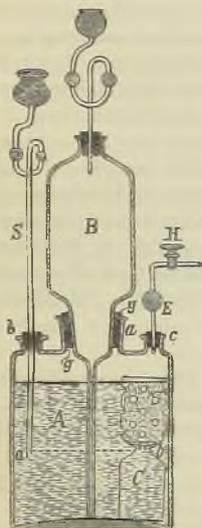


Fig. 24.

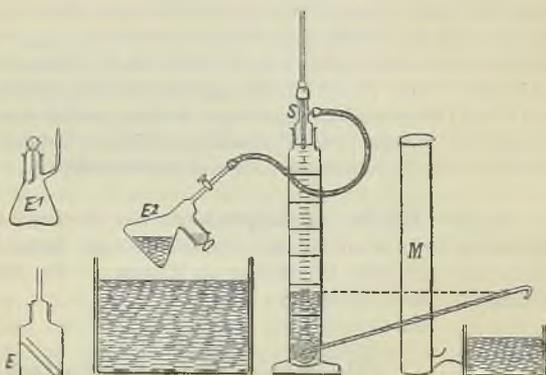


Fig. 25.

Löcher des Einsatzgefäßes in rascher Zirkulation mitgeführt, durch die unteren Löcher strömt in *C* neue *S.* nach. Nach Schließen von *H* hört die Gasentwicklung auf. An dem App. ist kein Schliff vorhanden, die einzelnen Teile können leicht

ersetzt werden; in n. Gröfse fafst er 10 l S., das Gefäß C ca. 600 g FeS. In A können bis 5 Gefäße eingesetzt werden, u. in diesem Falle entwickelt der App. pro Minute etwa 10 l H₂S. Die verbrauchte S. kann mittels eines durch B gehenden Hebers abgezogen werden. In C verhindert ein Hartgummisieb das Herausfallen von Substanz. Der App. ist, auch in doppelter Gröfse, zu beziehen von W. SCHMIDT & Cie, Luisenthal i. Thür. (Chem.-Ztg. 30. 474—75. 16/6. Luisenthal i. Thür.)

BLOCH.

H. Rebenstorff, Vereinfachte Abmessung und Reduktion von Gasen. Mit nebenstehendem App. (Fig. 25) können Gasvolumenmessungen bis zu 0,5% Genauigkeit bei einfacher und bequemer Reduktion auf Normaldruck und -temperatur bewerkstelligt werden. Das für den jeweiligen Zweck der Best. verschieden vorgerichtete Entwicklungsgefäß (E, E₁, E₂) wird in ein großes, W. enthaltendes Gefäß eingesetzt, nach Erfordernis darin fest gehalten oder zur besseren Abkühlung bewegt. Aus dem Entwicklungsgefäß gelangt das Gas durch einen engen, dickwandigen Schlauch in den kalibrierten Standcylinder mit Bodentubus. In besonderen Fällen kann zwischen Entwickler und Mefsggefäß eine Kühlschlange eingeschaltet werden. Von einer Wasserkühlung des Mefsggefäßes wird abgesehen, da nur verschwindend geringe Fehler unterlaufen. Durch Drehen eines in den Kork des Bodentubus fest eingesetzten, knieförmig gebogenen Abfußrohres kann für Anfang u. Ende der Best. ein bestimmter Druck erzeugt werden. Beim Füllen des Cylinders mit W. bis zur Nullmarke steht dieses Rohr senkrecht, nach Verbinden des Entwicklungsgefäßes mit dem Cylinder wird dasselbe seitwärts über eine Auffangschale etwas herabgedreht. Bei Abschluss der Gasentwicklung u. Abkühlung des Entwicklers durch Bewegen im Kühlwasser soll das Niveau im Cylinder u. Rohr gleich hoch stehen. Eine Niveaudifferenz von 1 cm macht $\frac{1}{1000}$ Fehlerablesung aus. Falls zwischen Entwickler und Cylinder ein Hahn vorhanden ist, kann man bei Abschluss desselben den Druck im Mefscylinder durch Aufwärtsdrehen des Seitenrohres erhöhen u. so bei geringerem Luftdrucke als 760 mm das zu bestimmende Gasvolumen durch Erhöhung des Druckes der Wassersäule um je 1 cm auf $\frac{3}{4}$ mm Abweichung, auf Normaldruck bringen. Gegen strahlende Wärme wird der Mefscylinder durch den Aluminiumblechmantel M ausreichend geschützt. Die Reduktion auf Normaldruck kann bei jeder Temperatur annähernd ausgeführt werden, wenn auf je 0,75 mm, um die der Luftdruck von 760 mm abweicht, $\frac{1}{1000}$ des abgelesenen Volumens von diesem selbst subtrahiert oder addiert wird. Wenn die Temperatur nur um wenig mehr als 5° von 19° abweicht, kann innerhalb derselben Fehlergrenze die Reduktion auf 6° u. Trockenheit angenommen werden, indem man $\frac{1}{15}$ u. dann $\frac{1}{60}$ des Volumenswertes von diesem bei 19° feucht gesättigten Volumen selbst abzieht. (Chem.-Ztg. 30. 486—87. 19/5. Dresden, K. S. Kadettenkorps.)

BLOCH.

Gustav Müller, Abdampfschalen mit Notizrand. Um auf Abdampfschalen Notizen schreiben zu können, tragen diese an ihrem Rande eine kleine rechteckige Platte mit mattierter Oberfläche als Ansatz. — Zu beziehen vom Vf., Ilmenau i/Th. (Chem.-Ztg. 30. 715. 21/7.)

HAHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. E. Trevor, Über die allgemeinen Gleichungen der Theorie der Lösungen. Es werden auf thermodynamischem Wege allgemein gültige Zustandsgleichungen für eine Lsg. aus 2 Komponenten abgeleitet, von denen die eine nicht flüchtig ist. Der rein mathematische Inhalt der Abhandlung ist im Referat nicht wiederzugeben;

es sei daher auf das Original verwiesen. (The Journ. of Physical Chem. 10. 392 bis 412. Mai. [März] CORNELL Univ.) SACKUR.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. V. Teil. Lösungsvermögen.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. 55. 281; C. 1906. I. 1648.) Der Lösungsvorgang ist ein chemischer Vorgang; indifferente Lösungsmittel und gel. Stoffe gibt es im allgemeinen nicht. Der Wandel in den Anschauungen über den Lösungsvorgang wird dargelegt. Beim Lösen kann eine Depolymerisierung, eine Ionenspaltung und eine Association der lösenden und der gel. Molekeln oder Ionen eintreten. Daten werden zusammengestellt, aus denen hervorgeht, wie zahlreich polymerisierte Stoffe sind. Die binären und ternären Metallsalze müssen nach ihrer Schwerflüchtigkeit — im Vergleich zu den Metallalkylen — sehr weitgehend associiert sein. Es ist häufig gezeigt worden, daß sich auch in Lsgg. polymerisierte Molekeln finden. — Vf. hat gezeigt, daß nicht nur Salze, SS. und Basen leiten. Die reinen Lösungsmittel sind selbst als Lsgg. aufzufassen, wodurch sich ihr Eigenleitvermögen leicht erklärt. — Die verschiedenartigsten Körperklassen liefern kristallisierte oder isolierbare Molekularverbb. mit anorganischen Salzen. Solche Verbb. sind in den verschiedensten Lösungsmitteln nachgewiesen oder angenommen worden. Die betreffenden Lösungsmittel enthalten meist O, N oder S, also polyvalente Elemente. Sie polymerisieren sich namentlich mit Halogenverbb.; die Halogene sind ihrerseits ebenfalls polyvalent. Die ABEGG-BODLÄNDERSche Theorie vom Zusammenhang der Löslichkeit und der Ionisierungstendenz berücksichtigt nur einen Teil des Lösungsvorganges. Je größer der Polymeriegrad des Salzes und seine Fähigkeit, labile Molekularverbb. zu bilden, ist, desto größer ist seine Löslichkeit. Die binären Salze sind besonders stark associiert, haben hohe Ionisierungstendenz und eine ausgeprägte Fähigkeit zur Hydratbildung, sind also in W. ll.; organische associierte Sauerstoffverbb. sind meist l. in W., die wenig associierten aromatischen Nicht-elektrolyte sind praktisch in W. unl. Diese Überlegungen lassen sich auf alle Lösungsmittel übertragen. Bei den Lösungsmitteln kommt es also in erster Linie auf den Associationsfaktor und die DEK. an, beim gel. Körper auf die Möglichkeit, in Ionen zu zerfallen und Molekularverbb. zu bilden.

Vf. untersucht wieder den „Normalelektrolyten“ Tetraäthylammoniumjodid und ähnliche Salze in 23 Lösungsmitteln, deren DEK. zwischen 6 und 82 und deren Associationsfaktor zwischen 1 u. 4 liegt. Die Versuchstemperaturen sind 0 u. 25°, die Methoden die üblichen. Verwendet werden: W., Methylalkohol, A., Glykol, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Methylsulfoeyanid, Äthylsulfoeyanid, Nitromethan, Nitrosodimethylin, Acetylaceton, Furfurol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Aceton, Essigsäureäthylester, Salpetersäureäthylester, Benzoylessigsäureäthylester, Malonsäuredimethylester, Cyanessigsäuremethylester und Cyanessigsäureäthylester. Die Löslichkeit schwankt zwischen 0,0004 g Tetraäthylammoniumjodid pro 100 ccm Lsg. und 35,5 g. Die Löslichkeit steigt durchweg mit der Temperatur, am stärksten bei den OH-haltigen Lösungsmitteln, die auch die am stärksten associierten sind.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß für eine Reihe von verschiedenen Lösungsmitteln die lösende Kraft unter sonst gleichen Bedingungen um so größer ist, je associierter die Molekeln des Lösungsmittels sind. Zwischen dem Lösungsvermögen und der DEK. der Lösungsmittel scheint in der Tat ein Zusammenhang zu bestehen. Körper mit labilen Gruppen zeigen Abweichungen, weil bei ihnen durch den Lösungsvorgang chemische Umlagerungen stattfinden.

Die Leitvermögen der gesättigten Lsgg. werden gemessen, soweit sie noch nicht bekannt sind. Es ergibt sich für 14 Lösungsmittel, daß die bei 25° gesättigten Lsgg. fast den gleichen Dissociationsgrad haben, nämlich ca. 48%. Vf. schließt:

Für eine Molekel des Elektrolyten ist die Löslichkeitsgrenze in verschiedenen Ionisierungsmitteln erreicht, wenn diese Lsgg. den gleichen Dissoziationsgrad aufweisen. Die molekularen Leitfähigkeiten zweier gesättigter Lsgg. stehen im umgekehrten Verhältnis der inneren Reibungen der reinen Lösungsmittel, was man zur Berechnung der betreffenden Größen benutzen kann.

In 8 Lösungsmitteln wird die Löslichkeit des Tetramethylammoniumjodids und in 14 die des Propylsalzes bestimmt. Die Resultate sind die gleichen. Die Löslichkeit steigt mit dem Mol.-Gew. des gel. Homologen. In einer Reihe homologer Lösungsmittel nimmt das Lösungsvermögen mit steigendem Mol.-Gew. ab. Bei gleichem Kation ist die Löslichkeit beim Chlorid am grössten, beim Jodid am kleinsten. Im Furfurol ist KJ löslicher als KBr und KCl. Von den Jodiden ist das Li-Salz am löslichsten, das Rb-Salz am schwersten l. KJ wird in 17 Lösungsmitteln untersucht. Die Verhältnisse sind wesentlich anders als bei den Tetraalkyljodiden. Nur W., Äthylenglykol, Methylalkohol und A. haben einen positiven Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, bei allen anderen Fl. ist er negativ. Die Temperaturkoeffizienten sind weit kleiner als beim Alkylsalz. Auch beim KJ ist die Löslichkeit im allgemeinen um so grösser, je associierter das Lösungsmittel ist. Negative Temperaturkoeffizienten werden auch für LiJ, NaJ, RbJ in mehreren Lösungsmitteln beobachtet und entsprechend Wärmeentw. beim Lösen. Mit abnehmender Löslichkeit in der Reihe der Jodide nähert sich der Temperaturkoeffizient der Null oder wechselt das Zeichen. (Z. f. physik. Ch. 55. 683—720. 26/6. [25/2.] Riga. Phys.-chem. Inst. d. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Timmermans, *Untersuchung über die Beziehungen, die zwischen der dissociierenden Kraft der Lösungsmittel und ihrer chemischen Struktur bestehen.* Die Unters. erstreckt sich auf die Lsgg. einer Anzahl Salze, wie HgCl_2 , LiCl , NaJ , CdJ_2 , AgNO_3 , FeCl_3 etc., in Alkoholen, Aldehyden und Ketonen, auch Nitrilen aus der aliphatischen und aromatischen Reihe der KW-stoffe. Berücksichtigt werden auch heterocyklische Verb. und der Einfluss der Anhäufung gleicher und verschiedener Radikale untersucht etc. Das Resultat läst sich wie folgt zusammenfassen: a) Die dissociierende Kraft ist nicht eine einfach additive Eigenschaft, sondern unterliegt in hohem Grad dem spezifischen Einfluss der verschiedenen Funktionsgruppen des Moleküls und kann für jede Substanz nur qualitativ, nicht quantitativ aus Analogien vorausbestimmt werden. b) Der Parallelismus zwischen der dissociierenden Kraft und der DE. (NERNST) findet seine Bestätigung, soweit es sich nicht um zu wenig verwandte Körper handelt. Der Associationsfaktor (DUROIT) dagegen hat nur sehr schwache Beziehungen zu der Dissociation und zeigt nur darin Übereinstimmung, dass alle stark polymerisierten Körper auch stark dissociieren. c) Unter mehreren einander nahestehenden Körpern dissociiert der in Lsg. beste Elektrolyt am stärksten.

d) Die sich nicht bestätigende Hypothese von BRÜHL, wonach die dissociierende Kraft herrühren soll von der Ggw. ungesättigter Atome und Radikale, schließt den richtigen Gedanken ein, dass die ungesättigten Verb. stets aktiver sind als die analogen gesättigten, ohne dass hierbei die dissociierende Kraft sich immer genügend steigert, um glatt ionisierende Lösungsmittel zu liefern. Beispiele: $\text{SbCl} > \text{SbCl}_2$, $\text{SO}_2 > \text{SO}_3$, Pyridin $>$ Piperidin, Allylalkohol $>$ Propylalkohol etc. e) Bei der Voraussage der dissociierenden Eigenschaften eines neuen Lösungsmittels vergleicht man es mit ähnlichen Körpern in der Struktur, der chemischen Funktion und dem Grade der Polymerisation. Dabei muss man einen dissociierenden Vergleichskörper nicht unter den Verb. mit verwickelter KW-stoffkette suchen, sondern bei den ersten Gliedern jeder homologen Reihe. Von diesem Gesichtspunkt aus muss man auch nur einige wohlbestimmte Funktionen untersuchen, wie Alkohole, SS., Ketone,

Aldehyde, primäre Amine, Nitrile, Nitro- und Sulfoeyanverbb. etc.; dagegen sind Halogen- und KW-stoffverbb., Äther, tertiäre Amine nur unter ganz besonderen Bedingungen dissociierend. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 20. 96—118. März-April 1906. [1905.] Univ. libre de Bruxelles.)
LEIMBACH.

M. A. Hunter, Der Molekularzustand verflüssigter Gase. Die Gesetze der Dampfdruckerniedrigung von Lsgg. (Gesetze von v. BABO, WÜLLNER u. RAOULT) sind für mittlere u. auch höhere Temperaturen (Amalgame) gut bestätigt worden. Es blieb noch übrig, ihre Prüfung für tiefe Temperaturen durchzuführen. Dies kann auf 2 Wegen geschehen, nämlich 1. durch Best. der Dampfdruckerniedrigung und 2. durch die Best. der Siedepunktserhöhung. Nach zahlreichen vergeblichen Verss., die Dampfdruckerniedrigung, die verflüssigte Gase durch Auflösung anderer Stoffe in ihnen erleiden, exakt zu bestimmen, bedient sich Vf. der Siedepunktmethode mittels eines Platinwiderstandsthermometers, das bei 0° , $+100^{\circ}$ und $-190,4^{\circ}$ geeicht wurde; bei späteren Verss. wurde ein Thermoelement (Eisen-Konstantan) benutzt, besonders wenn das zur Verfügung stehende Volumen der Lsg. sehr klein war. In das gut evakuierte Siedegefäß wurde das zu untersuchende Gasgemisch eingeführt u. durch ein Aufsenbad von fl. Luft kondensiert. Während diese verdampft, steigt kontinuierlich die Temperatur und der Druck im Innern. Beide wurden gleichzeitig abgelesen. Zunächst diente als Lösungsmittel Sauerstoff und als gelöste Stoffe Äthan und Äthylen. Ersteres ist sehr leicht, letzteres nur teilweise in fl. O l.; Acetylen, Stickoxydul, Schwefeldioxyd, Stickstoffdi- und trioxyd sind unl. Äthan erniedrigt den Kp. in normaler Weise, proportional seiner Konzentration (1° zu 10,6%). Äthylen, das nur bis zu 1,9% l. ist, erhöht ihn etwa 3 mal soviel, als sich theoretisch berechnen läßt. Das besagt, daß entweder die Äthylenmolekel in 3 Teile dissociiert, oder daß 3 O-Molekeln zu einer einzigen associiert sind; natürlich ist der letzteren Schlußweise der Vorzug zu geben, doch muß auch sie mit Vorsicht aufgenommen werden. Die entgegengesetzten Resultate wurden mit Lsgg. von Äthan und Äthylen in Methan als Lösungsmittel erhalten. Hier verhielt sich Äthylen normal, während die durch Äthan verursachte Erhöhung des Kp. die Association des Lösungsmittels wahrscheinlich machte. Die Löslichkeit des Äthans in Methan beträgt mindestens 10%, die anderen oben erwähnten Gase, ferner Schwefel- und Phosphorwasserstoff, sind auch in Methan unl.

In einem Anhang werden die Dampfdruckkurven von festem u. fl. Methan, von fl. Äthylen, Stickoxydul und Acetylen bestimmt. Es ergab sich für den Kp_{760} für CH_4 $110,2^{\circ}$ (abs.), für C_2H_4 $170,7^{\circ}$, für N_2O $186,0^{\circ}$, für C_2H_2 $199,0^{\circ}$, ferner der F. von Methan zu $90,5-91,2^{\circ}$, von N_2O zu $183,9^{\circ}$ (660 mm Druck).

Lsgg. von Ozon in fl. O besitzen einen konstanten minimalen Kp. bei einem Gehalt von 4—5% O_3 bei etwa $89,7^{\circ}$ abs., daher konnte das Mol.-Gew. des O_3 in Lsgg. von O auf diesem Wege nicht bestimmt werden. Lsgg. von O_3 in fl. N konnten nicht hergestellt werden, weil das Ozon bei seiner Trennung von nicht ozonisiertem Sauerstoff stets heftig explodierte. (The Journ. of Physical Chem. 10. 330—60. Mai. Univ.-College, London.)
SACKUR.

Gertrud Woker, Über die Theorie der Fluoreszenz. Es ist bekannt, daß Fluoreszenzfähigkeit u. Farbe oft miteinander verknüpft sind. Dieser Zusammenhang wird durch die Beobachtung der Verfasserin gestützt, daß fluoreszierende Lsgg. ihr Fluoreszenzvermögen einbüßen, wenn ihnen ein Farbstoff zugesetzt wird, so z. B. Chininsulfatlg. beim Zusatz von Pikrinsäure und Petroleum beim Zusatz von Methylorange u. s. f. Zur Aufklärung dieses Zusammenhanges wird das große vorhandene Tatsachenmaterial zusammengestellt und zu folgenden Schlüssen verwandt: die Fluoreszenz eines Stoffes kann durch eine komplementäre Färbung vermindert

oder zerstört werden. Die sichtbare Fluoreszenz wird durch die Einführung chromophorer Gruppen vermindert, besonders weil hierdurch die Absorptionsbänder nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben werden, u. dadurch die Möglichkeit der Fluoreszenz vermindert wurde. Salzbildende Gruppen wirken ebenfalls gewöhnlich vermindert, und zwar um so mehr, je näher sich die salzbildende und die chromophore Gruppe stehen. Die latente Fluoreszenz, die alle Benzolderivate besitzen, kann durch dieselben Mittel sichtbar gemacht werden, die die sichtbare Fluoreszenz vermindern, nämlich durch die Einführung chromophorer u. salzbildender Gruppen. Am wirksamsten in dieser Richtung ist die Einführung zweier Phenolkerne in Orthostellung. (The Journ. of Physical Chem. 10. 370—91. Mai. Bern.) SACKUR.

F. Kurlbaum und **Günther Schulze**, *Temperatur nichtleuchtender, mit Metallsalzen gefärbter Flammen*. Ein schwarzer Körper hinter einer geringen Anzahl dünner, gleichtemperierter, leuchtender Schichten strahlt ebenso, als wenn die Schichten nicht da wären. Die Vf. messen die Temperatur einer durch Salze leuchtend gemachten Spiritus-, Bunsen- und Wasserstofflampe, indem sie den Strom und damit die Temperatur eines NERNSTschen Stiftes so abgleichen, daß sein Leuchten durch die vorgestellte Flamme nicht modifiziert wird. Gemessen wird die Temperatur in der Mitte zwischen Saum und Kegel. Beim Einführen von Na-Salzen ist der Säurerest von Einfluß. Verschiedene Salze ergeben für dieselbe Flamme verschiedene Temperaturen [Spirituslampe: 1409° (Na₂CO₃) — 1476° (TlCl); Bunsenlampe: 1660° (Na₂CO₃) bis 1812° (RbCl); Wasserstofflampe: 1844° (LiCl) — 1954° (KCl blaue Linie)]. Beim Fortschreiten von längeren zu kürzeren Wellenlängen steigt die Temperatur: Die mit der Linie eines bestimmten Salzes gemessene Temperatur steigt beim Zusatz eines zweiten Salzes, und zwar um so mehr, je größer die Differenz der betreffenden Wellenlängen ist. Ähnliches wird für zwei Linien ein und desselben Salzes gelten. Absolut genommen, wird die Temperatur der Flamme durch die Einführung der Salze erniedrigt. Die Salze, welche die Temperatur relativ am meisten steigern, sind am stärksten ionisiert. (Ber. Dtsch. physik. Ges. 4. 239—47. 30/6. [15/6.*] Charlottenburg. Physikalische Techn. Reichsanstalt.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

F. G. Cottrell, *Über Luftverflüssiger*. Vf. sucht die Frage zu lösen, welchen Einfluß eine Kühlung der Gase vor ihrem Austritt aus dem Expansionsventil auf die Ausbeute an fl. Luft ausübt. Zur experimentellen Entscheidung wurde der HAMPSONsche Luftverflüssiger derart modifiziert, daß die Luft schon vor ihrer Expansion durch die gebildete fl. Luft gekühlt werden konnte. Der Ertrag war in beiden Fällen angenähert der gleiche, ein merklicher Einfluß der Vorkühlung daher nicht zu konstatieren. Der in dem veränderten App. sich abspielende Prozeß wird thermodynamisch diskutiert, doch läßt sich bis jetzt auch theoretisch noch nicht entscheiden, ob er Vorteile vor dem bisher üblichen bringen könnte. Weitere Versuche zur Erhöhung des Nutzeffektes von Luftverflüssigern sind im Gange. (The Journ. of Physical. Chem. 10. 264—74. April. 1906. [6/11. 1905.] Univ. of California. Dept. of Chemistry. Berkeley.)

SACKUR.

W. P. Bradley u. **G. P. O. Fenwick**, *Vorkühlung bei der Verflüssigung von Luft*. Nach der Formel von SCHRÖTTER ist bei der adiabatischen Expansion infolge des JOULE-THOMSONschen Effektes die Temperaturabnahme $D = \frac{P_2 - P_1}{4}$

$\left(\frac{289}{T}\right)^2$, wenn T die Temperatur des Expansionsventils und P_1 u. P_2 die Drucke bedeuten. Es folgt, daß Vorkühlung der Luft vor der Expansion eine Steigerung der Ausbeute bedingen muß. Diese Vorkühlung kann auf zwei Wegen erzielt werden: 1. durch Abkühlung des Gases vor seinem Eintritt in den App., 2. durch Abkühlung im Innern des App. vor der Expansion durch Bepflügelung mit der gebildeten fl. Luft. Es ergab sich, daß eine äußere Abkühlung von 30 auf 2° eine Steigerung der Ausbeute von 1,94 l auf 2,80 l hervorrief, während sich nach der SCHRÖTTERschen Formel nur eine halb so starke Steigerung berechnen läßt. (Wie diese Berechnung auszuführen ist, ist in der Abhandlung nicht angegeben.) Daraus wird der Schlus gezogen, daß möglicherweise der JOULE-THOMSONsche Effekt nicht allein für den Betrag der Verflüssigung maßgebend ist. Eine innere Vorkühlung erwies sich, wie auch COTTRELL gefunden hat (cf. vorsteh. Ref.) als wirkungslos. (The Journ. of Physical Chem. 10. 275—89. April. [2/1.] WESLEYAN Univ. Middletown. Conn.) SACKUR.

John Kenneth Harold Inglis u. **Joseph Edward Coates**, *Die Dichten von flüssigem Stickstoff und Sauerstoff und ihrer Mischungen*. Es wurden die DD. von fl. O und N und ihrer Mischungen bei Temperaturen zwischen 74,70 u. 79,07° absolut bestimmt. Es zeigte sich, daß beim Vermischen der reinen Fl. eine leichte Kontraktion eintritt, die bei höheren Temperaturen größer wird. Man kann die nunmehr festgelegten Werte für die D. der Mischungen benutzen, um die Partialdrucke der beiden Gase über den Mischungen in ihrem Verhältnis zur Konzentration in der Fl. zu bestimmen (Philos. Mag. [6] 11. 640; C. 1906. I. 1815). Wie schon früher mitgeteilt, gehorcht N in O gelöst dem HENRYschen Gesetz, O in N gelöst, jedoch nicht. O scheint vielmehr in diesen Lsgg. zu etwa 9% associiert zu sein. (Proceedings Chem. Soc. 22. 146. 30/5. [17/5.*]) SACKUR.

Paul Tänzler, *Über die Koeffizienten der inneren Reibung für Gemische zwischen Argon und Helium*. Die Reibung binärer, einatomiger Gemenge ist von Interesse zur Prüfung der von PULUJ, SUTHERLAND und THIESEN vorgeschlagenen Formeln. Vf. arbeitet nach der Transpirationsmethode bei Zimmertemperatur, 100 und 183°. Die Zus. der Gase wird aus ihrer D. berechnet. Die höherprozentigen He-Gemenge werden aus den schwächeren durch Absorption des Argons mittels Kohle bei tiefer Temperatur dargestellt. Für reines Argon findet Verfasser $\eta_{12,0} = 2200 \times 10^{-7}$, $\eta_{99,8} = 2746 \times 10^{-7}$, $\eta_{183,0} = 3231 \times 10^{-7}$, für reines Helium $\eta_{15,8} = 1969 \times 10^{-7}$, $\eta_{99,8} = 2348 \times 10^{-7}$, $\eta_{184,8} = 2699 \times 10^{-7}$. Durch Zusatz von He wird der Reibungskoeffizient des Argons vergrößert (Maximum bei ca. 40% He). Die SUTHERLANDsche Formel gibt die Temperaturabhängigkeit der Reibungskoeffizienten der Gemische gut wieder. Die THIESENsche Theorie über die Reibung von Gasgemischen wird bestätigt, während die Formel von PULUJ nur eine angenäherte Berechnung erlaubt. (Ber. Dtsch. physik. Ges. 4. 222—35. 30/6. [Mai]. Halle a. S. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Thiesen, *Über die Reibung von Gasgemischen*. Vf. bemerkt zu der vorstehend referierten Arbeit, daß das Gesetz des Vfs. und das von SUTHERLAND formell unvereinbar sind. Vf. zeigt, daß man nach seiner Theorie die Reibungskoeffizienten aller Gemenge zweier Gase bei allen Temperaturen mit Hilfe von acht Konstanten darstellen kann. Man wird aber die Zahl der Konstanten noch herabsetzen können. (Ber. Dtsch. physik. Ges. 4. 236—38. 30/6. [15/6.])

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Giesel, *Über das Spektrum des Heliums aus Radiumbromid*. Vf. hat (Ber.

Dtsch. chem. Ges. 38. 2299; C. 1905. II. 448) eine einfache Methode zum Nachweis des aus Ra-Emanation gebildeten He gegeben. In den Röhren hat sich inzwischen so viel He entwickelt, daß der Luftdruck dem in einer GEISSLER'schen Röhre herrschenden nahekommt, und das He-Spektrum ganz deutlich sichtbar ist. Vf. bildet zwei in ca. 30 Minuten Expositionsdauer erhaltene Spektrophotogramme neben den Spektren von käuflichen H_2 - und He-Röhren ab. Der Wasserstoff stammt von der Zers. der letzten, nicht entfernbaren Reste von W. Nach 40 Minuten Exposition sind 13 He-Linien gut zu identifizieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2244. 7/7. [11/6.] W. A. ROTH-Greifswald.

W. H. ROSS, *Über die chemische Wirkung des ultravioletten Lichtes*. Vf. beschreibt einige Verss. zur quantitativen Messung chemischer Lichtwirkungen. Da bei den meisten chemischen Umwandlungen die stärkste Wirkung durch das ultraviolette Licht hervorgebracht wird, wurde eine an ultraviolettem Licht reiche und konstante Lichtquelle auf folgende Weise hergestellt: Zwischen Aluminiumspitzen, die in den sekundären Stromkreis einer großen, als Transformator dienenden Induktionsspule eingeschaltet waren, wurde ein Lichtbogen erzeugt. In den sekundären Kreis war auch parallel eine große Leydener Flasche eingeschaltet. Durch den primären Kreis wurde ein Wechselstrom von 110 Volt und 3,4 Amp. geleitet.

Zuerst wurde die Zers. von Jodiden verschiedener Metalle in Lsg. untersucht. Die bei 10 Minuten langer Expositionsdauer in Freiheit gesetzte Menge Jod wurde mit $\frac{1}{1000}$ -n. Natriumthiosulfatlsg. titriert, und zwar in der Weise, daß Thio-sulfatlsg. im Überschufs zugesetzt und mit $\frac{1}{1000}$ -n. Jodlsg. zurücktitriert wurde. Auch das reinste, zu Leitfähigkeitsbest. benutzte W. entfärbt eine merkbare Menge Jod, die bei den Verss. berücksichtigt werden muß. Die Aluminiumspitzen waren 7 cm lang bei 8 qmm Querschnitt. Der größere Teil ihrer Länge (bis auf 3 mm) ruhte auf Eisenplatten, um die durch den Lichtbogen erzeugte Wärme schnell wegzuführen. Auf die Polenden wurden kleine Schalen mit geeigneten Mengen Eis gestellt. Auf diese Weise konnte die Temperatur von 3 ccm einer Lsg., die in einer Schale unmittelbar unter den Lichtbogen gestellt wurde, während einer Expositionsdauer von 10 Minuten innerhalb eines Grades konstant erhalten werden. Bei den ersten Verss. wurde KJ-Lsg. in offenen Schalen der Lichtwirkung ausgesetzt. Es zeigte sich, daß dann der größte Teil der Zers. nicht durch die Lichtwirkung, sondern durch Ozon u. die Oxyde des N, die bei Durchgang des Funkens durch die Luft entstehen, hervorgerufen wird. Um die Wirkung des ultravioletten Lichtes allein zu bestimmen, wurde deshalb bei den späteren Verss. die Lsg. in kleinen, mit Quarzdeckeln gasdicht verschlossenen Schalen der Lichtwirkung ausgesetzt. Wird von der so erhaltenen Wirkung die Wirkung in Abzug gebracht, die ausgeübt wird, wenn zwischen Schale und Lichtquelle eine dicke Glasplatte eingeschaltet ist, so erhält man die auf das ultraviolette Licht allein zurückzuführende Wirkung. Es zeigte sich, daß bei Einschaltung einer Glasplatte die aus KJ-Lsg. in Freiheit gesetzte Menge Jod nur sehr gering ist. Sie entsprach bei 10 Minuten langer Expositionsdauer von 3 ccm 2-n. KJ-Lsg. nur 0,15 ccm $\frac{1}{1000}$ -n. Jodlsg. und konnte bei $\frac{1}{10}$ -n. KJ-Lsg. nicht mehr nachgewiesen werden. Die aus 3 ccm KJ-Lsg. bei 10 Minuten langer Expositionsdauer in Freiheit gesetzte Menge Jod betrug, ausgedrückt in Kubikcentimetern $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg. bei 2-n. KJ-Lsg. 3,35, bei 0,5-n. KJ-Lsg. 2,68, bei 0,1-n. KJ-Lsg. 1,85, bei 0,01-n. KJ-Lsg. 1,00. Die gleichen Resultate wurden bei Lsgg. von NaJ, LiJ, BaJ₂, CaJ₂ u. ZnJ₂ erhalten. Die Beobachtungen wurden bei 18° gemacht. Änderungen der Temperatur auf 15 und auf 30° beeinflussten die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht in merkbarer Weise. Reduktion von Ferrisalzen. Lsgg. des Sulfats, Nitrats und Chlorids

wurden mit SnCl_2 reduziert und dann mit KMnO_4 bei Ggw. von MnSO_4 u. Phosphorsäure titriert. Das Lichtabsorptionsvermögen der verschiedenen Ferrisalze ist verschieden, sie werden deshalb auch durch gleich intensives Licht in verschiedenem Grade reduziert. Die Wirkung des Lichtes auf Ferrisalze wird durch die Ggw. organischer Verb., wie Rohrzucker stark erhöht. Die Verss. wurden deshalb immer mit Lsgg. ausgeführt, denen eine bestimmte Menge Zucker zugesetzt worden war, und zwar 10 g auf 50 ccm Lsg. Die Menge des reduzierten Salzes wurde durch Titration mit $\frac{1}{400}$ -n. KMnO_4 -Lsg. ermittelt. Bei 10 Minuten langer Expositionsdauer von 3 ccm Lsg. wurden die folgenden Resultate erhalten:

Gramm-Äquivalente Salz pro Liter	Gebildetes Ferrosalz in ccm $\frac{1}{400}$ -n. KMnO_4		
	FeCl_2	FeSO_4	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$
0,20	2,50	2,45	0,55
0,10	2,25	1,70	0,50
0,05	1,93	1,05	0,48
0,02	1,27	0,50	—
0,01	0,85	0,40	—
0,005	0,70	—	—
0,002	0,60	—	—

Die Menge des zugefügten Zuckers hat einen beträchtlichen Einfluß auf den Umfang der Reduktion. Die Menge des reduzierten Ferrisalzes ist ungefähr proportional der Expositionsdauer. Temperaturschwankungen haben einen geringen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit.

Reduktion von Chloraten u. Bromaten. Während Lsgg. von Chloraten und Bromaten im Sonnenlicht ziemlich beständig sind, werden sie in beträchtlichem Umfange durch den durch Glas absorbierbaren Teil des ultravioletten Spektrums beeinflusst. Der Umfang der Reduktion wurde durch Titration der gebildeten Menge Chlorid oder Bromid mit $\frac{1}{200}$ -n. AgNO_3 -Lsg. bestimmt. Es wurde gefunden, daß Lsgg. aller Chlorate derselben Konzentration gleich schnell reduziert werden. Dasselbe gilt für die Bromate, doch ist die Reduktionsgeschwindigkeit bei Chloraten und Bromaten verschieden. Im Gegensatz zu den Jodiden und Ferrisalzen beeinflusst eine Variation der Konzentration zwischen $\frac{1}{2}$ - u. $\frac{1}{50}$ -n. den Umfang der Reduktion nicht in merkbarer Weise. Die aus 3 ccm der Lsg. bei 10 Min. langer Expositionsdauer gebildete Menge Chlorid entsprach in allen Fällen 0,80 ccm $\frac{1}{200}$ -n. AgNO_3 -Lsg., während bei den Bromaten nur eine 0,25 ccm $\frac{1}{200}$ -n. AgNO_3 -Lsg. entsprechende Menge Bromid gebildet wurde. Die reduzierte Menge Chlorat u. Bromat ist genau proportional der Expositionsdauer. Die Ggw. von Zucker beschleunigt die Reduktion, mehr bei den Bromaten, als bei den Chloraten, aber in geringerem Grade, als bei den Ferrisalzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 786—93. Juni. Baltimore. Md. JOHN HOPKINS UNIV.)

ALEXANDER.

F. H. Alcock, *Kaustische Soda*. Wie vor 20 Jahren DUNSTAN auf die Ggw. von Nitrit in KOH, STEVENSON auf die in NaOH hinwies, so lenkt jetzt der Vf. von neuem die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen von Nitrit in NaOH, da er in 2 deutschen Präparaten, die als „reinstes, durch A. gereinigtes NaOH“ bezeichnet waren, Nitrit deutlich nachweisen konnte. Angeblich wird letzteres zugesetzt, um die Farbe zu verbessern und Verunreinigungen zu oxydieren. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 705. 16/6.)

HAHN.

Carl Bozenhardt, *Nitrihaltiges Ätzalkali und Arsenwasserstoff*. (Vgl. vorstehendes Referat.) Beim Durchleiten von AsH_3 durch eine mit Kal. caustic.

alcohol. depur. gefüllte Röhre erhielt Vf. trotz der Ggw. einer erheblichen Menge As im MARSHSchen App. keinen Arsenpiegel, sondern das Kali überzog sich mit einer grauen Kruste. Die Ursache war, daß das Kali mit Nitrit verunreinigt war, welches den AsH_3 zu As oxydierte. Diese Tatsache dürfte bei forensischen Unterss., wo es sich doch meist um ganz geringe Mengen As handelt, von wesentlicher Bedeutung sein. (Apoth.-Ztg. 21. 580. 14/7. Tübingen.) HAHN.

Herm. Thiele und Rob. Calberla, *Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzgemischen bei Temperaturen, die den Siedepunkt der gesättigten Lösung wesentlich überschreiten*. Es lag die Aufgabe vor, solche Bestst. für Gemische von Natronsalpeter und NaCl auszuführen. Dazu wurde ein beiderseits geschlossenes Glasrohr verwendet, das in der Mitte durch ein Filter in 2 Teile getrennt war. Eine seitliche Verb. beider Teile des Rohres ermöglicht die Luftzirkulation und damit die Filtration. Lsg. und Bodenkörper befanden sich zunächst in dem einen Teil. Das Glasrohr wurde in einem eisernen Rohr, das mit einem Dampfkessel in Verb. stand, durch hochgespannten Dampf gleichmäßig erhitzt und durch einen Elektromotor bewegt, um das Lösungsgleichgewicht zu erreichen. Sodann wurde das Glasrohr aufgerichtet, um die Fl. zu filtrieren, und nach dem Erkalten aufgeschnitten und der Inhalt analysiert. Die Erhitzung mit gespanntem Dampf hat neben der Gleichmäßigkeit noch den Vorteil, daß kein erheblicher Druckunterschied zwischen Innen- und Außenwand des Versuchsrohrs herrscht, so daß dünne Glasröhren verwendet werden können. (Z. f. angew. Ch. 19. 1263—64. 13/7. [April.] Dresden. Chem. Lab. Dr. THIELE.) BRILL.

J. D'Ans, *Zur Kenntnis der sauren Sulfate I. Zwei saure Sulfate des Natriums*. Der Inhalt dieser mit **L. D'Arcy Shepherd** bearbeiteten Abhandlung ist eine ausführlichere Darst. der nach Ber. Dtsch. chem. Ges. S. 92 referierten Abhandlung. (Z. f. anorg. Ch. 49. 356—61; 31/5. [23/3.]. Darmstadt. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

Guntz u. Henri Bassett junior, *Versuche zur Darstellung basischer Calciumsalze*. Vff. haben trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen basische Calciumsalze durch Erhitzen von Calcium mit CaCl_2 im Vakuum, bezw. in einer H-, Methan- oder Argonatmosphäre nicht erhalten können. Ebenso wenig gelang die Darst. basischer Verb. beim Erhitzen von Ca mit CaJ_2 , CaF_2 u. CaO in einer Argonatmosphäre. Die nähere Unters. der Reaktionsprodd. ergab, daß ihre Eigenschaften, welche die B. basischer Salze vortäuschen, auf die Ggw. eines Gemisches äquimolekularer Mengen von CaO u. CaH_2 , entstanden durch Einw. von atmosphärischer Feuchtigkeit auf das metallische Ca, zurückgeführt werden müssen. — Bei der Darst. des *Argons* benutzten Vff. direkt metallisches Ca zur Absorption des N an Stelle des von MAQUENNE empfohlenen Gemisches von Mg-Pulver mit Ätzkalk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 404—18. 5—20/5.) DÜSTERBEHN.

F. Osmond und G. Cartaud, *Kristallographie des Eisens*. Taucht man ein Stück gut kristallisierten, etwa 1100° heißen Manganstahl in k. W., so nimmt derselbe die Struktur des Martensits an, d. h. er erscheint in lauter den Oktaederflächen parallele Fasern zerteilt. Der Martensit entsteht hiernach durch teilweise Umwandlung des γ - in das β -Eisen, seine Struktur ist eine Eigentümlichkeit des γ -Eisens. Wenn man nach der Gare das α -Eisen durch genügendes Abschrecken hindert, gleichachsige Körner zu bilden, so erscheint es nach der Martensitstruktur des γ -Eisens pseudomorphosiert. Infolge dieses Verf. werden die Körner noch einmal durch eine Unzahl von nach vier Flächen parallelen Lamellen zerteilt, die

Gleitflächen werden geschnitten, und hierdurch wird die Zerbrechlichkeit, die Folge der leichten Gleitbarkeit des α -Eisens, vermieden. So findet der Nutzen des Abschreckens und Garens für die Festigkeit der weichen Stahlarten seine Erklärung. Vf. weisen noch darauf hin, daß auch die oktaedrischen Meteoreisen bis zu einem gewissen Grade Martensitstruktur besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 44 bis 46. [2/7.*]) HAZARD.

J. Timmermans, *Das Molekulargewicht des Ferrichlorids in Lösung*. Aus zahlreichen fremden und eigenen Bestst. erkennt Vf., daß für das gel. Ferrichlorid noch nie das der Formel Fe_2Cl_6 entsprechende Mol.-Gew. bestimmt worden ist. Dafür lassen sich die Gründe angeben: Das Molekül kann in der Tat einfach sein = $FeCl_3$, die elektrolytische Dissociation in Cl und Fe kann hinzukommen, endlich kann das Molekül Fe_2Cl_6 in Fe_2Cl_4 und Cl_2 zerfallen sein. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 20. 16—22. Januar-Februar 1906. [1905.] Univ. libre de Bruxelles.)

LEIMBACH.

O. Hahn, *Über einige Eigenschaften der α -Strahlen des Radiothorium. II*. (cf. S. 213.) Die erste Mitteilung behandelte die α -Strahlen der induzierten Thoraktivität, die vorliegende den Ionisierungsbereich der α -Strahlen des Radiothorium, des Thoriums X und der Thoriumemanation. Die Methode war wiederum der von BRAGG u. KLEEMAN benutzten nachgebildet, doch waren folgende Vorsichtsmaßregeln zu beobachten. Erstens mußte die aktive Schicht äußerst dünn u. zweitens sehr stark aktiv sein. Um die von der Emanation herrührenden Strömungen auszuschließen, wurden diese mittels eines geeignet angebrachten Trichters ständig nach unten gesaugt, während die Messkammer sich oberhalb des Präparates befand. Bei sehr kleinen Entfernungen der Messkurven genügt jedoch dieses Verf. nicht; dann mußte die Strahlenquelle mit einer sehr dünnen Glimmerschicht luftdicht verschlossen werden. Zur Messung des Wirkungsbereiches der α -Strahlen, die von der Emanation ausgesendet werden, wurde unter besonderen Bedingungen der Abstand bestimmt, bis zu welchem die α -Partikeln noch Scintillation auf dem Zinkulfidschirm hervorrufen. Allerdings ist diese Methode nicht sehr exakt, weil die Wirkung der α -Strahlen am Ende ihres Ionisationsbereiches sehr schwach wird. Die folgende Tabelle enthält die Maximalbereiche der α -Partikeln der fünf verschiedenen Thoriumprodukte, die α -Strahlen aussenden:

Produkt:	Maximalbereich in Luft bei Atmosphärendruck:
Thorium	strahlenlos?
Radiothorium	3,9 cm
Thorium X	5,7 „
Emanation	5,5 „
Thorium A	strahlenlos?
Thorium B	5,0 cm
Thorium C	8,6 „

Die verschiedenen α -Strahlen unterscheiden sich voneinander wahrscheinlich nur durch ihre verschiedene Anfangsgeschwindigkeit. (Physikalische Ztschr. 7. 456—62. 1/7. [21/5.]; Philos. Mag. [6] 12. 82—93. Juli. Montreal. Phys. Inst. d. MC GILL Univ.) SACKUR.

A. A. Campbell Swinton, *Die Erleichterung der sichtbaren elektrischen Entladung durch Radium*. Der Elektrizitätsdurchgang durch verd. Gase wird erleichtert, wenn die Kathode erhitzt und vor allem, wenn sie mit Oxyden von Alkalimetallen bedeckt wird (WEHNELT, Ann. der Physik [4] 14. 425; C. 1904. II. 580)

Dieser Effekt ist nach der allgemeinen Annahme durch die Abgabe negativer Elektronen zu erklären. Da Radium auch in der Kälte negative Elektronen abgibt, so müßte bei Bedeckung der Kathode mit einem Radiumsalz die Erhitzung unnötig sein. Dies bestätigte sich jedoch nicht, sondern eine merkliche Entladung trat erst ein, wenn die Platinkathode, die in eine Lsg. von RaBr_2 gebracht und dann getrocknet wurde, zur hellen Rotglut erhitzt wurde. Befand sich das Ra nicht auf der Kathode, sondern auf einem von dieser isolierten Pt-Blech, so war es auf die Entladung völlig einflußlos. Bei sehr hohen Spannungen (800–900 Volt) erleichtert die Ra-Kathode schon in der Kälte den Elektrizitätsdurchgang, und zwar ist die zur Entladung notwendige Minimalspannung etwa 100 Volt niedriger als sonst.

Ferner wurde die Veränderung der Stromstärke untersucht, und zwar zunächst mit einem Spiegelgalvanometer. Ein reiner Wechselstrom würde keinen Ausschlag geben, doch wurde stets ein solcher beobachtet. Bei Anwendung des Ra war er 2–3-mal so groß; daraus geht hervor, daß die Ventilwrkg. der Vakuumröhre durch Ra vermehrt wird. Bei Anwendung eines Thermogalvanometers wurde die Stromstärke bei Anwesenheit von Ra auf das $1\frac{1}{2}$ -2-fache vergrößert. (Philos. Mag. [6] 12. 70–73. Juli.)

SACKUR.

O. Loew und K. Asō, *Einige katalytische Wirkungen von Platinschwarz*. Bei 3-stdg. Erhitzen im Wasserbade von *Maleinsäure* (2 g) mit W. (40 ccm) und Platinschwarz (40 g), das durch Reduktion des Chlorids mit Formaldehyd in Ggw. von viel Alkali in besonders wirksamer Form gewonnen wird, wurden 10,5% der S. in *Fumarsäure* umgewandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur gingen nach 5 Tagen 6,8% in Fumarsäure über. Verd., freie *Salpetersäure* wurde mit Hilfe von Pt-Schwarz bei Ggw. von Glucose in NH_3 umgewandelt; Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure u. verwandte Verbb. liefen dagegen nicht die B. von entsprechenden Aminoverbb. erkennen. *Chlorsäures*, *überchlorsäures* u. *jodsäures Kalium* werden unter Mitwrkg. von Glucose reduziert; überjodsäures Kalium schon durch Glucose allein. Die von WÖHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3475; C. 1903. H. 1162) bestätigte Beobachtung LOEWs (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1443), daß mit KOH-Lsg. befeuchtetes Pt-Schwarz Spuren von HNO_3 und NH_3 bildet, konnte dahin erweitert werden, daß durch nur mit wenig W. befeuchtetes Pt-Schwarz nach einigen Monaten nachweisbare Mengen von HNO_3 und *Ammoniak* gebildet werden. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 1–6. April.)

MACH.

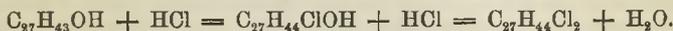
N. Tarugi, *Über die Bereitung des Hydroxyplatidiaminsulfats*. Dieses Salz ist bisher nur von CLEVE (Sv. Vet. Akad. Handl. 7. 16), seinem Entdecker, auf umständliche Weise, ausgehend vom Platodiaminnitrat, dargestellt worden. Weit bessere quantitative Ausbeuten liefert die folgende leicht ausführbare Methode: Man versetzt eine wss. PtCl_4 -Lsg. im Überschuss mit einer konz. stark ammoniakal. Ammoniumsulfatlsg. Beim vorsichtigen Erhitzen löst sich das zunächst gebildete unl. gelbe Chlorplatinatammoniumsalz; kurz vor dem Sieden entfärbt sich die Lsg., und plötzlich scheidet sich ein reichlicher, weißer, flockiger Nd. ab, der nach dem Waschen und Trocknen der Zus. $(\text{OH})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ entsprach. Lichtbeständige M., bei starkem Erhitzen zu einer rotbraunen Fl. schm. M. unter allmählicher Zers. und als Rückstand metallisches Pt lassend. (Gaz. chim. ital. 36. I. 364–66. 14/6. [1/8. 1905.] Pisa. Chem. pharm. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Organische Chemie.

Louis Henry, Über den Pentamethyläthylalkohol $(H_3C)_3C \cdot C(OH)(CH_3)_2$ und das Hexamethyläthan $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3)_3$. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 256—61. — C. 1906. II. 15 u. 101.) BLOCH.

J. Mauthner, Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. I. Über Anlagerung von Chlorwasserstoff. (Vgl. MAUTHNER u. SUIDA, Monatshefte f. Chemie 15. 374; 24. 664; C. 94. II. 279; 1903. II. 1235.) Cholesterin, Cholesterylchlorid und Cholesten addieren HCl an der Doppelbindung und bilden die entsprechenden Cholestankörper: Chlorcholestanol, β -Dichlorcholestan und Chlorcholestan. Das Chlorcholestanol spaltet leicht wieder HCl ab zu Cholesterin und vielleicht einem Isomeren desselben. Das β -Dichlorcholestan ist isomer zum Cholestendichlorid (α -Dichlorcholestan) und entsteht wahrscheinlich durch weitere Einw. von HCl auf Chlorcholestanol, wobei die OH-Gruppe durch Cl ersetzt wird:



Die Linksdrehung, welche Cholesten, Cholesterin u. Cholesterylchlorid zeigen, geht durch Anlagerung von HCl in Rechtsdrehung über.

Experimenteller Teil. Chlorcholestanol, Cholesterinchlorhydrat, $C_{27}H_{45}OCl$; man löst 20 g entwässertes Cholesterin in 300 ccm Ä., versetzt mit 300 ccm A. und leitet unter Kühlung einen raschen Strom von trockner HCl ein, bis die Gewichtszunahme etwa 200 g beträgt. — Seidenglänzende, biegsame Nadeln (aus Ä. + A. oder Chlf. + PAe.), F. 154—155° unter Gasentw., zll. in Chlf., Ä., Bzl., CS_2 , wl. in A.; zers. sich leicht mit heißen Lösungsmitteln; beim Erhitzen entweicht HCl, und es hinterbleibt vielleicht Cholesterilen (?); spaltet mit konz. H_2SO_4 HCl ab und gibt dann die Cholesterinrk., verflüssigt sich beim Stehen mit rauch. HNO_3 nicht; spaltet in alkoh. Lsg. mit KOH oder Kaliumacetat HCl ab. — Als zweites Prod. der Einw. von HCl auf Cholesterin bildet sich β -Dichlorcholestan, Cholesterylchloridchlorhydrat, $C_{27}H_{44}Cl_2$; zu seiner Darst. löst man 5 g Cholesterylchlorid in 100 ccm trockenem Ä., gibt 100 ccm A. zu und leitet HCl ein; flache Nadeln (aus 1 Vol. Bzl. + 9 Vol. A.), F. 117°, ll. in Ä., Bzl., Chlf. und CS_2 , wl. in A.; gibt beim Erhitzen HCl ab, färbt sich bei längerer Berührung mit konz. H_2SO_4 wenig und fluoresziert dann schwach grün; wird von rauch. HNO_3 nicht angegriffen. — Chlorcholestan, Cholestylchlorid, $C_{27}H_{46}Cl$; aus 3 g Cholesten, gelöst in 50 ccm Chlf. und HCl-Gas; glasglänzende, flache Prismen oder irisierende Blättchen (aus Ä. + A.), sintern bei 80°, sind bei 91° geschmolzen, schmilzt in sd. A. zu einem farblosen Öl, Löslichkeit wie bei β -Dichlorcholestan. (Monatshefte f. Chemie 27. 305—14. 19/5. [22/3.*]) BLOCH.

Paul Mayer, Über die Spaltung der lipoiden Substanzen durch Lipase und über die optischen Antipoden des natürlichen Lecithins. Die Verss. des Vf. zeigen, daß Lecithin (Agfa) durch Lipase (Steapsin GRÜBLER) reichlich gespalten wird. Die Abspaltung der Fettsäuren ist bei 5-stdg. Digestionsdauer geringer als bei längerer Lipasewirkg., eine über 20 Stunden ausgedehnte Spaltung steigert die Fettsäureabscheidung nicht mehr. Die Spaltung tritt auch bei neutraler Rk. ein, ist aber geringer als bei der schwach sauren Rk. des käuflichen Präparates; Zusatz einer kleinen Menge S. beschleunigt die Rk. Durch (Hunde-) Magensaft wurde Lecithin nicht oder nur in ganz geringem Umfange gespalten. — Jecorin und Protagon werden durch Lipase ebenfalls reichlich gespalten; Zusatz einer kleinen Menge S. beschleunigt auch hier die Rk. Magensaft bewirkt keine Zerlegung. — Racemisches Lecithin.

Gewöhnliches rechtsdrehendes Lecithin wird mit der 10-fachen Menge absol. A. oder Methylalkohol im Schiefrohr 5—6 Stunden auf 90—100° erhitzt. Der Rohrinhalt wird bei niederer Temperatur verdampft und der Rückstand in Ä. gel., die äth. Lsg. mit ca. 0,5% Sodalsg. durchgeschüttelt, mit W. gewaschen u. verdampft. Die zurückbleibende dunkelbraune Masse wird im Vakuum getrocknet, in absol. A. gel. mit Knochenkohle entfärbt. Nach Acetonzusatz scheidet sich aus dem eingengten Filtrat das *inaktive Lecithin* in halb kristallinischer, halb salbenähnlicher Form ab. Löslich in A., Ä., PAe., Chlf., wl. in Aceton. Mit W. bildet es eine opake Lsg. Aus alkoh. Lsg. durch alkoh. Platinchlorid oder Chlorkadmiumlg. fällbar. Frisch ist die Verb. hellgelb, dunkelt bald nach. Zus. 1,98% N, 4,06% P. — Es liegt der wahre Racemkörper, nicht etwa die Mesoform vor, da bei der Spaltung durch Lipase optische Spaltprod. entstehen. — l-Lecithin. 15 g inaktives Lecithin werden in 3 l W. gel., mit 100 ccm Steapsin versetzt und 14 Tage im Brutschrank aufbewahrt, dann auf 0° abgekühlt, filtriert, das trübe Filtrat mit Chlf. ausgeschüttelt, die Chloroformauszüge mit eiskaltem Barytwasser durchgeschüttelt, die Chlf.-Lösung von der wss. Schicht (b) getrennt, filtriert u. im Vakuum konz. Die hinterbliebene wachsartige Masse wird in absol. A. gel. u. mit Aceton gefällt. Die Substanz (1,9 g) gleicht dem natürlichen Lecithin, dreht nach links. 0,4802 g Substanz, gel. in 15 ccm A. (95%), im 2 dm-Rohr dreht: $-0^{\circ} 33'$; $[\alpha]_D = -8,59\%$. P-Gehalt 3,73%. Zur Darst. der *d-Glycerinphosphorsäure*, eines intermediären Prod. bei der Hydrolyse, wurde die Fl. (b) bei 40° auf 100 ccm eingengt und mit Barytwasser bis zur alkal. Rk. versetzt, die filtrierte Lsg. mit CO₂ behandelt. Die klare Lsg. wurde in 1 l absol. A. eingetroppt, der schleimige Nd. abgesaugt, mit W. aufgenommen u. mit absol. A. gefällt. Die schließl. gewonnenen weißen Flocken zeigen $[\alpha]_D = -1,04^{\circ}$. Ba-Gehalt 44,28%, P = 9,44%. Demnach verläuft der Zerfall des r-Lecithins durch Lipase in der Weise, daß die l-Komponente nicht angegriffen wird, die natürliche d-Form in Fettsäuren und d-Glycerinsphosphorsäure zerfällt. (Biochem. Ztschr. 1. 39—52. 21/6. [28/4.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst.)

RONA.

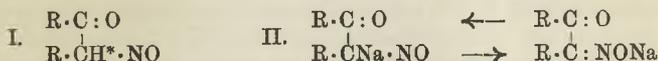
M. Duguet, *Über die Abweichungen in den Schmelzpunkten einiger neuer Amide, die von aliphatischen Sulfosäuren stammen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 213 bis 228. Juli. [Febr.] Univ. de Liège. Inst. de chimie générale. — C. 1906. I. 1529.)

LEIMBACH.

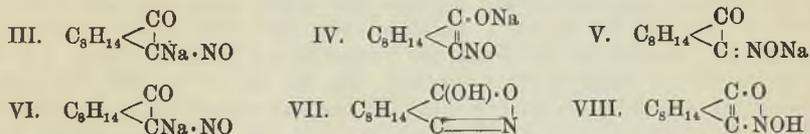
Maurice François, *Über die Verbindungen des Quecksilberjodids mit den freien Aminen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 226.) Nachzutragen ist folgendes. Außer den l. c. beschriebenen Methylaminverb. sind die Ammoniakverb. HgJ₂·2NH₃, 3HgJ₂·4NH₃, die Anilinverb. HgJ₂·2C₆H₇N und die Pyridinverb. HgJ₂·2C₅H₅N studiert worden. Höchst wahrscheinlich vereinigen sich alle Amine mit ausgeprägt basischem Charakter mit HgJ₂ zu einheitlichen Verb., und zwar in erster Linie zu solchen aus 2 Mol. Amin u. 1 Mol. HgJ₂. In den Fällen, wo es sich um fl. Amine handelt, ist das Arbeiten in sd. alkoh. Lsg. demjenigen ohne Lösungsmittel vorzuziehen. Bei der Einw. von wss. Aminlsgg. bilden sich die gleichen Verb., wobei jedoch in der Regel sekundäre Rkk. auftreten. Dagegen entstehen die betreffenden Verb. stets in Form kristallinischer Ndd., wenn man eine wss. Lsg. des freienamins auf eine konz., mit HgJ₂ gesättigte KJ-Lsg. einwirken läßt. Diese Verb. von HgJ₂ mit freien Aminen sind gut kristallisierende, mit Ausnahme der Anilinverb. farblose oder nahezu farblose Körper, die leicht dissoziieren. Durch Kali- oder Natronlauge werden die von primären und sekundären Aminen sich ableitenden Verb. in dem Dimerkurammoniumjodid analoge Ammoniumverb. verwandelt. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 21—24. 1/7.) DÜSTERB.

Edward Charles Cyril Baly, Effie Gwendoline Marsden u. Alfred Walter

Stewart, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution*. V. Teil. *Die Isonitrosoverbindungen*. Die Vf. haben früher gezeigt (vgl. S. 38), dafs, wenn zwei Carbonylgruppen in einer Verb. benachbart zueinander stehen, zwischen den Residualaffinitäten der Sauerstoffatome der Prozeß der „Isorropesis“ zustande kommt, und dafs dann in der sichtbaren blauen Gegend des Spektrums ein Absorptionsband entsteht, u. die Verbb. selbst gelb gefärbt sind. Dies Prinzip wurde auf die Chinone, Nitrophenole und Nitroaniline ausgedehnt. Eine ähnliche Bedingung existiert auch bei den Isonitrosoverbb., und vorliegende Arbeit erklärt die gelbe Farbe dieser Verbb. in alkal. Lsg. Die Beobachtungen der Absorptionsspektren in neutraler und alkal. Lsg. ergaben, dafs die freien Verbb. höchstwahrscheinlich die Konstitution I. haben. Bei Ggw. von Alkali wird das mit * bezeichnete Wasserstoffatom durch Na ersetzt und wird labil, so dafs ein tautomerer Prozeß (II.) einsetzt. Zwischen den Gruppen $>C:O$ und $>C:N-$ findet dann

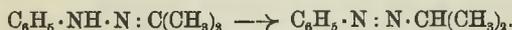


Isorropesis statt. Infolgedessen sind die Verbb. in alkal. Lösung gelb und zeigen ein Absorptionsband in der sichtbaren blauen Spektralregion. Die Isonitrosoverbb. sind also dem Chinonmonoxim völlig analog. Einen ähnlichen Fall repräsentiert der Isonitrosokampfer, der in zwei Modifikationen existiert, der unbeständigen, die in alkal. Lsg. ein Gemisch der Formen III. u. IV. darstellt, und der beständigen, die in alkohol. Lsg. ein Gemisch der Formen V. u. VI. darstellt. In freiem Zustande hat beständiger Isonitrosokampfer die Formel VII., der unbeständige die Formel VIII.

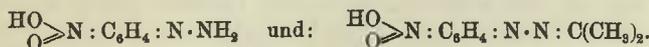


Der experimentelle Teil gibt die Absorptionsspektren von *Isonitrosoacetone*, *Isonitrosomethylacetone*, *Isonitrosoacetessigester*, *Isonitrosoacetylacetone*, *Isonitrosoessigsäure*, *Isonitrosomalonester*, *Isonitrosokampfer*, *Isonitrosokampfermethyläther*, *Kampfer* und *Kampferoxim* in Diagrammen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 126—31. 14/5.; J. Chem. Soc. London 89. 966—82. Juni. London. Univ. College. Spekt. Lab.) POSNER.

Edward Charles Cyril Baly u. William Bradshaw Tuck, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution*. VI. Teil. *Die Phenylhydrazone der einfachen Aldehyde und Ketone*. Die vorliegende spektroskopische Unters. bestätigt, dafs die *Phenylhydrazone* des *Acetaldehyds*, *Propylaldehyds*, *Acetons*, *Diäthylketons* und *Acetophenons* unter der Einw. des Lichtes in Azoverbb. umgelagert werden:



Diese Umlagerung wird durch Ggw. von Eg. u. durch Substitution von Brom im Phenylhydrazinern verzögert. Die *Phenylhydrazone* der drei *Nitrobenzaldehyde* existieren teilweise oder ganz in der chinoiden Form $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C : C_6H_4 : N (:O)(OH)$. Auch *p-Nitrophenylhydrazin* und sein Acetonderivat existieren in der chinoiden Form:



Der experimentelle Teil gibt die Absorptionsspektren folgender Verbb. in Dia-

grammen: *Formaldehydphenylhydrazon*, *Azobenzol*, *Benzolazomethan*, *Acetaldehydphenylhydrazon*, *Acetaldehydphenylmethylhydrazon*, *Acetaldehyd-p-bromphenylhydrazin*, *Propylaldehydphenylhydrazon*, *Propylaldehydphenylmethylhydrazon*, *Acetonphenylhydrazon*, *Acetonphenylmethylhydrazon*, *Aceton-p-bromphenylhydrazon*, *Diäthylketonphenylhydrazon*, *Diäthylketonphenylmethylhydrazon*, *Benzaldehydphenylhydrazon*, *Benzaldehydphenylmethylhydrazon*, *Phenylhydrazin*, *Acetophenonphenylhydrazon*, *o*-, *m*- u. *p*-*Nitrobenzaldehydphenylhydrazon*, *Phenylmethylhydrazin*, *p-Nitrophenylhydrazin*, *p-Bromphenylhydrazin* u. *Aceton-p-nitrophenylhydrazon*. (Proceedings Chem. Soc. 22. 142—43. 30/5.; J. Chem. Soc. London 89. 982—98. Juni. London. Univ.-Coll. Spekt. Lab.)

POSNER.

Maurice Delacre, *Untersuchungen über den Begriff der chemischen Individualität mit Rücksicht auf die Konstitution des Pinakolins*. Das Endresultat der vorliegenden Unters. ist bereits C. 1906. I. 1233 aus einer späteren Arbeit wiedergegeben, so daß hier in erster Linie nur noch einzelne Versuchsergebnisse Platz finden müssen. *Pinakon*. B. durch vereinigen bei gewöhnlicher Temperatur von 2 l KOH-Lsg. (D. 1,20) in 2 Portionen und 1,5 l 99—100%ig. Aceton im 5 Literkolben mit Rückflußkühler. Ausbeute 10—15%. Von Bedeutung für die Ausbeute hat es sich erwiesen, das Rohprod. vor der Dest. nur zu dekantieren und das Waschwasser nie sauer werden zu lassen. — *Pinakolin* bildet sich mit 32% Ausbeuten aus *Pinakon*, wenn man dieses mit 1 : 4 verd. H_2SO_4 behandelt, die entstehende Lsg. vom Ungelösten abgiefst und der Wasserdampfdest. unterwirft. Diese Art der Darst., wie sie der FRIEDELschen nachgebildet ist, scheint zu einem weniger reinen Prod. zu führen, als die Methode von SCHOLL und SCHIBIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1364; C. 95. II. 85) mit der Vf. 27—30% *Pinakolin*, Kp. 100—115°, erhielt. Unter den Nebenprodd., die sich bei der Darst. des *Pinakolins* aus *Pinakon* bilden, hält Vf. die bei ca. 65° sd. Fraktion für *Dipropylen*, die bei ca. 75° sd. für *Tetramethyläthylen*. Das sorgfältig fraktionierte *Pinakolin* löst sich vollständig u. ohne Färbung in HCl auf, scheidet aber in 24 Stdn. aus seiner Lsg. eine sehr dünne Schicht farblosen, obenauf schwimmenden Öles ab. Die Zus. der höher sd. Fraktionen, die bei der Darst. des *Pinakolins* erhalten wurden, ist noch unbekannt. Überhaupt muß die ganze Frage der Umwandlung des *Pinakons* in das *Pinakolin* als theoretisch noch ungelöst betrachtet werden.

Das nach SCHOLL und SCHIBIG mit konz. H_2SO_4 dargestellte *Pinakolin* gibt mit KOH ein bei 200—220° sd. Prod., das Vf. als ein Selbstkondensationsprod. $C_{13}H_{22}O$ (PAWLOW, LIEBIGS Ann. 188. 140; C. 76. 770; 77. 3) auffassen zu dürfen glaubt. 21 g *Pinakolin* mit 28 g Zinkäthyl vereinigt entwickeln ein Gas, das Br absorbiert und damit zur B. einer wie Bromäthylen riechenden Fl. Anlaß gibt, u. liefert als Hauptprod. eine bei 203—205° sd. Fl., wahrscheinlich identisch mit dem Selbstkondensationsprod. $C_{13}H_{22}O$ (s. o.). Oxydation des *Pinakolins* mit Natriumdichromat und H_2SO_4 sowohl als auch mit $KMnO_4$ führt zur B. von *Trimethyllessigsäure* mit meist geringer und sehr wechselnder Ausbeute.

Die Prodd. der Einw. von 215 g PCl_5 in der Kälte auf 100 g *Pinakolin*, das man tropfenweise zugibt, sind das Chlorid von FAVORSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. Ref. 781; C. 87. 1539) als ein fester Körper, den man an der Luft trocknet, ein fl. Chlorid, $C_6H_{11}Cl$, und ein im Rückstand verbleibendes, festes Chlorid als ein Gemisch mehrerer Verb. Das Chlorid von FAVORSKI bleibt unangegriffen, wenn man es mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad mit alkoh. KOH erwärmt, und läßt sich auf diese Weise von Nebenprodd. befreien. Erhitzt man es aber mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 150°, so erhält man als einziges Prod. neben verhältnismäßig geringem Rückstand die Verb. $(CH_3)_3C \cdot C \cdot CH$. Eine gegen 70° sd. Verb. wurde nur bei Verwendung von rohem Chlorid in nennenswerten Mengen

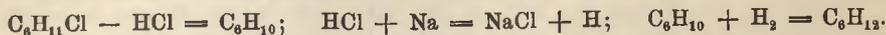
erhalten. Das oben im Rückstand gebliebene Chlorid setzt sich zusammen aus dem Chlorid von FAVORSKI und einer Fl., die nach Entfernung der ungesättigten Chloride (Kp. 90—100°) schliesslich in ganz geringer Menge ein Prod. liefert, wie es auch bei der Rk. des PCl_5 mit Pinakolin in der Wärme entsteht.

Zwischen den Wrkgg. des PCl_5 in der Kälte und in der Wärme bestehen wesentliche Unterschiede nicht, nur entsteht in letzterem Fall eine kleinere Menge festen Chlorids eine größere Menge ungesättigten, flüssigen Chlorids und ein gröfserer Rückstand. Aus dem Verlauf der Reaktion in der Wärme schliesst Verfasser, dafs die Reaktion in der Kälte durch folgende Gleichung auszu- drücken ist: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} + \text{PCl}_5 = \text{PCl}_3\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$, wozu aber noch nachzuweisen wäre, dafs $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ in HCl u. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ gespalten wird, wenn man nicht annehmen will, dafs das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ pyrogen bei der Dest. entsteht. Für diese letztere Annahme spricht, dafs trotz Verwendung eines starken Überschusses PCl_5 kein Chlorid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3$ entstand, dafs sich bei der Dest. von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ immer HCl entwickelte und dafs sich das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ gegen Wärme und gegen alkoh. KOH auf dem Wasserbad beständig zeigte. Unterss. über die Umwandlungen von $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ in $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ waren bis jetzt noch erfolglos. Bei der Einw. von KOH auf die Destillationsrückstände der Rk. mit PCl_5 in der Wärme entstand neben hochsd. Prodd. ein von dem direkt gebildeten Chlorid verschiedenes $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ und ein festes Chlorid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$, vielleicht identisch mit dem Chlorid von FAVORSKI, möglicher- weise aber auch von folgender Konstitution: $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Als letztes Prod. der Einw. von KOH auf die Rückstände ist noch ein KW-stoff zu nennen, der zwischen 70 und 80° sd. und mit HCl eine gegen 30° sd., sehr chlorhaltige Verb. mit wahrscheinlich 3 C-Atomen liefert. Tetramethyläthylen kann dieser KW-stoff deshalb nicht sein, vielleicht aber Trimethyltrimethylen.

Zum Vergleich des Pinakolins mit dem Pinakon die Bromide heranzuziehen, hat sich nicht bewährt. — *Pinakolinbromid*. B. beim Übergießen von 525 g unter 0° gekühltem PBr_5 mit 115 g Pinakon. Nach eintägigem Stehenlassen erwärmt man anfangs vorsichtig 4 Stdn. auf dem Wasserbad und giefst das kalt gewordene Gemisch auf Eis. Ausbeute 100 g festes, 56 g fl. Bromid. Das feste Bromid liefert mit gleichen Mengen festem KOH im Rohr einen Tag auf 150° und 5 Stdn. auf 200° erhitzt Pinakolin u. manchmal allerdings in sehr geringer Menge den KW-stoff $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$. Das fl. Bromid, nach Analogie mit dem Chlorid = $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CBr}\cdot\text{CH}_2$, wird leicht zu Pinakolin hydrolysiert. — *Pinakonbromid*, nach THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 454; C. 94. I. 581), führt bei der Behandlung mit KOH ebenfalls zu Pinakolin, liefert daneben aber einen KW-stoff, der, obwohl höher als 70° sd., *Dipropenyl* zu sein scheint. Bei der Einw. von PCl_5 auf Tetramethyläthylen sowohl als auch auf die C-Verb. von COUTURIER (Ann. Chim. Phys. [6] 26. 433; C. 1905. I. 1133) entwickelt sich HCl . Wird das Rohprod. der Rk. von PCl_5 mit 600 g *Tetramethyläthylen* destilliert und der Einw. von KOH ausgesetzt, so erhält man 90—100 g über 160—300° sd. Prod., behandelt man es, ohne zu destillieren, mit KOH , so entsteht nur eine verschwindende Menge über 160° sd. Prod., deren Kp. nicht über 205° steigt. Vielleicht sind diese hochsd. Prodd. identisch mit den gegen 270° sd. Prodd. der Einw. von PCl_5 auf Pinakolin. Als eine der wichtigsten Erscheinungen ist die B. einer nicht chlorierten, nach Orangen riechenden Verb., Kp. 140°, aus dem Chlorierungsprod. des Tetramethyläthylens bei der Einw. von alkoh. KOH zu bezeichnen. Bemerkenswert ist auch die gleichzeitig zu beobachtende Rückbildung des *Tetramethyläthylens* unter diesen Bedingungen.

Die Fl., Kp. 90—105°, die bei der Rk. von PCl_5 auf Pinakolin entsteht, enthält aufser dem Chlorid von FAVORSKI u. seinen Verunreinigungen ausschliesslich eine gegen 97° sd. Verb. von sehr großer Beständigkeit mit 29,13% Cl und der wahrscheinlichen Konstitution: $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CCl}\cdot\text{CH}_2$. Na wirkt auf dieses unge-

sättigte Chlorid reinigend ein. Die Behandlung des Prod. der Na-Rk. mit W. muß man aber vermeiden. Es entsteht neben Na-Verbb. ein *KW-stoff* C_6H_{10} , der mit HBr eine kristallisierende *Verb.* $C_6H_{12}Br_2$ liefert, u. ein *KW-stoff* C_6H_{12} für deren B. Vgl. folgende Rkk. annimmt:



W. wirkt auf das ungesättigte Chlorid nur schwach ein, die Wrkg. von HCl äußert sich nur in einer schwachen Bindung ihrer Elemente an das ungesättigte Chlorid, zweitägiges Erhitzen von 30 g $C_6H_{11}Cl$ mit 50 g PCl_5 führt zur B. eines festen *Trichlorids* $C_6H_{11}Cl_3$, Kp. 190—195°, mit KOH entsteht aus dem Chlorid $C_6H_{11}Cl$ nur ein Acetylenkohlenwasserstoff, derselbe wie aus dem Chlorid von FAVORSKI.

Pseudobutyläthylen, Kp. 42°, bildet sich bei der Einw. von 6 Tln. Na auf 10 Tle. seines Chlorderivats, $(CH_3)_2C \cdot CCl : CH_2$, in Ggw. von W., wird aber leicht von dem sich gleichzeitig entwickelnden Wasserstoff weggeführt, wenn man das Gas nicht stark abkühlt. Mit KOH 2 Tage auf 180° erhitzt, liefert das Rohprod. nach der Wasserdampfdest. ein von 40—44° sd. Prod. Br werden 84 g durch 44 g Pseudobutyläthylen absorbiert unter B. eines farblosen, bei 200—205° sd. *Bromids*, das mit KOH bei 200° in der Hauptsache einen unter 40° sd. *Acetylenkohlenwasserstoff* liefert. Mit 150 g PCl_5 auf dem Wasserbad werden aus 57 g *KW-stoff* 16 g unter 50° sd. Fraktion erhalten, vielleicht unverändertes Pseudobutyläthylen, und 34 g einer von 165—170° sd. *Fraktion mit 47,12% Cl*, aus der man neben viel Rückstand bei der Behandlung mit alkoh. KOH in erster Reihe eine *Fl.*, Kp. 95—110°, mit 28,6% Cl erhält. HJ, in das gut gekühlte Pseudobutyläthylen eingeleitet, führt zur B. von *Tetramethyläthylen* und einer von Alkali nicht angegriffenen *jodierten Verb.*, Kp. 148—151°, HBr liefert eine farblose, ohne Zers. oder Entw. von HBr sd. *Fl.*, von einem eigentümlichen, aromatischen Geruch, die auch in Salz-Eis-Kältemischung nicht fest wird. Sie verhält sich wie ein *Gemisch aus sekundärem und tertiärem Bromid*. HCl scheint das Pseudobutyläthylen vollständig zu absorbieren unter B. eines *Chlorids* C_6H_9Cl , Kp. 111,5—112,1°, F. —10,4°, dessen Konstitution sich aus späteren Unterss. ergibt: $(CH_3)_2CCl \cdot CH(CH_3)_2$. Wenn bei einem Vers. mit HCl ein unter HCl-Entw. destillierendes Chlorid erhalten wurde, so ist das möglicherweise als die in normaler Rk. entstehende unsymm. *Verb.* $(CH_3)_3C \cdot CHCl \cdot CH_3$ aufzufassen.

Zur Darst. von *Pinakolinalkohol* nach FRIEDEL muß man von sehr reinem u. gut rektifizierten Pinakolin ausgehen und die Reduktion mit Na nach einmaliger Dest. u. Abtrennung des festen, weißen Rückstandes wiederholen. Nach vielmaliger Rektifikation des Prod. wurden als Pinakolinalkohol höchster Reinheit Kristalle vom F. 5,45° erhalten. Das *Bromid des Pinakolinalkohols* gewinnt man durch Einleiten von Br-freiem HBr in den A. bei Wasserbadtemperatur. Dabei ist für Luftabschlufs zu sorgen. Das sich bildende W. entfernt man immer wieder. Zur Reinigung des Prod. destilliert man es im Vakuum und gewinnt neben wenig Vorlauf u. einem schwarzen fl. Rückstand das Bromid als weiße, feste M., F. ca. +7°. — Das *Chlorid des Pinakolinalkohols* erhält man beim Erhitzen des in der Kälte leicht dargestellten HCl-Äthers im geschlossenen Rohr auf 100°. Man muß aber das Sättigen mit HCl und das Erhitzen so oft wiederholen, bis eine Probe des Prod. wenigstens $\frac{1}{2}$ Tag bei 100° rauchend bleibt. Kp₇₆₈. 111,8—112,8°; F. —9,5 bis —5,8°.

Die Entwässerung des Pinakolinalkohols führt zu zwei symmetrischen *KW-stoffen*, dem *Tetramethyläthylen* u. dem *KW-stoff*, den COUTURIER (l. c.) schon erhalten, aber fälschlich als unsymm. *Verb.* $(CH_3)_3C \cdot CH : CH_2$ angesehen hat. Die Mengenverhältnisse, in denen diese beiden Stoffe auftreten, sind je nach der

angewandten Methode verschieden. Aus 1260 g Bromid entsteht mit 65 g KOH in 300 ccm W. auf je 165 g in einem halben Tag auf dem Wasserbad 459 g einer Fraktion 70—75° u. 40 g einer Fraktion 130—135°, aus 318 g Chlorid mit 1310 ccm binormaler KOH-Lsg. in 3 Tagen bei 110° 75 g 70—80°, 35 g 80—100° und 58 g 100—114°, aus 73 g Chlorid mit 300 g trockenem KOH in 2 Tagen bei 150° 29 g unter 70°, 17 g 70—80° und 20 g Rückstand. Trocknes K-Acetat liefert mit dem Bromid fast ausschließlich Tetramethyläthylen. Der Rückstand zeigt sich widerstandsfähiger als das Ausgangsbromid.

Was bis jetzt für Tetramethyläthylen gehalten worden ist, erweist sich als ein Gemisch mit mehr oder weniger C-Verb. von COUTURIER. Dafür spricht der zu hohe Bromgehalt des Bromids und die B. beträchtlicher Mengen festen Bromids, $C_8H_{13}Br_2$, bei der Einw. von HBr. Das Bromhydrin u. das Chlorhydrin des Tetramethyläthylens erweist sich als identisch mit dem Bromid, bezw. Chlorid des Pinakolinalkohols (s. o.). Dasselbe gilt auch für das Brom- und Chlorhydrin der C-Verb. von COUTURIER, Kp. 60—65°, neben der noch ein zweites bei 70—75° sd. Prod. vorkommt.

Die weiteren vergleichenden Unters. u. die daraus gezogenen Schlüsse müssen in dem sehr ausführlichen Original nachgelesen werden. (Mémoire présentée à la Classe des sciences de l'Académie royale Belgique, le 2/7. 1904. 296 SS. Bruxelles. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

Maurice Delacre, *Über die Reaktionen des Pinakolins*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 343—48. 20/4. — C. 1906. I. 1233 u. voransteh. Ref.) LEIMBACH.

Maurice Delacre, *Über die Pinakolinalkohole*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 348—50. 20/4. — C. 1906. I. 1233 u. voransteh. Ref.) LEIMBACH.

Maurice Delacre, *Konstitution des Pinakons und des Pinakolins*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 350—55. 20/4. — C. 1906. I. 1233 u. voransteh. Ref.) LEIMB.

Fréd. Swarts, *Über die Difluorchloressigsäure*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 244—52. Juli. — C. 1906. I. 1237.) LEIMBACH.

James Colquhoun Irvine, *Spaltung der Milchsäure durch Morphin*. Gärungsmilchsäure läßt sich durch Kristallisation der Morphinsalze in die aktiven Komponenten spalten. Neutralisiert man eine wss. Lsg. der inaktiven S. mit Morphin, so scheidet sich das l-Laktat fast quantitativ aus. Aus dem Morphin-l-laktat wurde Zink-l-laktat und mittels Ag_2O l-Methoxypropionsäuremethylester dargestellt, deren Drehung die Reinheit des Präparates bewies. Die letztgenannte Verb. wurde durch HJ wieder in l-Milchsäure übergeführt, deren Konfiguration also durch die Umsetzungen nicht verändert worden ist. Aus den Mutterlaugen des l-Salzes konnten über 50% reiner d-Säure gewonnen werden. (Proceedings Chem. Soc. 22. 159. 16/6.; J. Chem. Soc. London 89. 935—39. Juni. St. Andrews Univ. St. Salvator u. St. Leonard College. Chem. Research Lab.) POSNER.

Richard Meyer und Paul Bock, *Zur Kenntnis der Isobernsteinsäure*. Das abweichende Verhalten, welches das o-Phenylisocuccinamid (MEYER, LIEBIGS Ann. 327. 1; C. 1903. I. 1334) im Vergleich mit seinen verwandten Verbb. zeigte, glaubten die Vff. auf ungenügende Reinheit des zur Darst. des Amins benutzten Isobernsteinsäureesters zurückführen zu müssen. Von dem Ester, sowie der Isobernsteinsäure selbst sind bisher keine Eigenschaften bekannt, die zur Prüfung dieser Verbb. auf Reinheit geeignet wären. — Da bei der üblichen Darst. des

Esters aus Malonsäureester ein Gemisch von Malonsäureester, Isobernsteinsäureester und Diäthylmalonsäureester zu erwarten ist, das bei den geringen Unterschieden in den KpKp. der Verbb. sich nicht trennen läßt, so haben die Vf. den Ester aus dem α -Brompropionsäureester durch KCN (PUSCH, LIEBIGS Ann. 232. 188), sowie durch Mg und CO_2 mittels der GRIGNARDSchen Rk. (vgl. dazu HOUBEN, KESSELKAUL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2521; C. 1902. II. 434) zu synthetisieren versucht. Da die Verss. in dieser Richtung keinen Erfolg hatten, wurde der aus Malonsäureester dargestellte käufliche Isobernsteinsäureester mit NaOH verseift, das Na-Salz mit konz. HCl zers. und die Lsg. verdampft, wobei sich reichlich Propionsäure bildete. Aus dem Rückstand wurde die *Isobernsteinsäure* durch Ä. extrahiert. — *Benzylester*. Fl. — *p-Nitrobenzylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2$, aus dem Ag-Salz und *p*-Nitrobenzyljodid; sechsseitige Tafeln aus A. oder Äthylacetat + Bzn., F. 75°; gibt mit alkoh. KOH einen rothraunen Körper (KLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 866; 16. 941); wird durch 1-stünd. Erhitzen auf 180° unter B. von Propionsäure u. CO_2 verseift. — *Anilid*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, durch 7-stdg. Erhitzen der S. mit Anilin gewonnen; Nadeln aus A. oder Aceton, F. 180—181°.

Das *Isosuccinimid* (FRANCHIMONT, KLOBBIE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 8. 238; E. FISCHER, DILTHEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 844; C. 1902. I. 745; H. MEYER, Monatshefte f. Chemie 27. 44; C. 1906. I. 1235) schied sich aus alkoh. NH_3 in rhombischen Kristallen ab. Durch Verseifen des Imids mit wss. NaOH, Neutralisieren der von NH_3 befreiten Lsg. mit HCl, Eindampfen, Eintrocknen des mit konz. HCl befeuchteten Rückstandes über NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Extrahieren mit Ä. wurde die reine *Säure*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, erhalten; Nadeln aus Äthylacetat + Bzn., beginnt bei 127° zu schm., ist bei 130° vollkommen unter Gasentw. geschmolzen. Die konz. wss. Lsg. bei 15° enthält 50,61—50,87% S; Verbrenungswärme: 365,3 Kal. (vgl. STOHMANN, J. f. pr. Chem. [2] 40. 207). — $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Nadeln. — $\text{Cd} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. — $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Blaugrüne Kristalle. — Durch Dest. des aus dem Na-Salz und Thionylchlorid (H. MEYER, Monatshefte f. Chemie 22. 415; C. 1901. II. 527) erhaltenen Reaktionsprod. bei 75° und 50 mm Druck wurde in geringer Menge das *Isosuccinylchlorid*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COCl})_2$, erhalten und als Amid identifiziert. — Die aus der Isobernsteinsäure und Brom dargestellte *Bromisobernsteinsäure*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}$ (BYCK, J. f. pr. Chem. [2] 1. 19; LASSAR-COHN, LIEBIGS Ann. 251. 352; TANATAR, LIEBIGS Ann. 273. 41) wurde aus Ä. + Bzn. in anscheinend regulären Oktaedern abgeschieden und schm. zwischen 165 und 170° unter Gasentw. (LIEBIGS Ann. 347. 93—105. [7/2.] Braunschweig. Lab. f. anal. u. techn. Chem. der techn. Hochschule.) SCHMIDT.

David Cowan Crichton, *Elektrolyse des dipropylmalonäthylestersäuren Kaliums.*

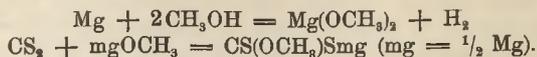
Eine konz. wss. Lsg. des *dipropylmalonäthylestersäuren* Kaliums liefert bei der Elektrolyse die *Äthylester* von α -Propyl- β -äthylakrylsäure, *Dipropylglykolsäure*, *Tetrapropylbernsteinsäure* u. wahrscheinlich *Dipropyllessigsäure*. Die Ester wurden durch Wasserdampfdestillation u. fraktionierte Dest. getrennt. α -Propyl- β -äthylakrylsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Kp. 190—194°. Aus der bei der Verseifung entstehenden öligen S. wurden Salze dargestellt. — $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Ca}, \text{H}_2\text{O}$. Weniger l. in h. als in k. W. — Mg- u. Cd-Salz wl. Ndd. — NH_4 -Salz verliert beim Erhitzen der Lsg. NH_3 . — Ag-Salz, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Ag}$. Fedrige Kristalle aus W. Aus der S. entsteht mit Brom die *Säure* $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$, deren Na-Salz beim Erwärmen in wss. Lsg. NaBr u. CO_2 abspaltet. Die α -Propyl- β -äthylakrylsäure selbst hat den Kp. 232 bis 233°. — *Dipropylglykolsäureester*, Kp₁₀. 160—215°. Die Säure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ kristallisiert aus PAe. F. 77—78°. Sie ist identisch mit der sogenannten *Dipropylloxalsäure* von RAFALSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 13. 237). — *Tetrapropylbernsteinsäureester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$. Das hochsiedende Öl, soweit es von KOH nicht verändert wird, liefert

mit bei 0° gesättigter HBr-S. bei 120° *Tetrapropylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{16}H_{28}O_8$. Nadeln aus verd. A. F. 37,5°, swl. in W., sl. in Bzl., Ä. u. A. Ist sehr beständig. Liefert mit $NaOCH_3$ *Tetrapropylbernsteinmethylestersäure*, $C_{17}H_{33}O_4$, Tafeln aus verd. A., F. 77—78°. Zers. sich bei 80° und sogar bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder in Anhydrid u. Methylalkohol. — *Tetrapropylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{30}O_4$, bildet Kristalle aus verd. A. vom F. 137°, unl. in W., sl. in Ä. und A. Geht in alkoh. oder benzolischer u. sogar in wss. Lsg. leicht wieder in das Anhydrid über. (Proceedings Chem. Soc. 22. 162. 16/6.; J. Chem. Soc. London 89. 929—35. Juni. Dundee. Univ.-College.) POSNER.

Felix Ehrlich, *Über eine Methode zur Spaltung racemischer Aminosäuren mittels Hefe*. Für die Reindarst. der einen optisch-aktiven Form der Aminosäuren benutzt Vf. folgendes Verf.: 10 g der zu spaltenden Aminosäure werden mit 200 bis 300 g Zucker (gewöhnliche Raffinade des Handels) in 2—3 l Leitungswasser gel. In die Lsg. wird die erforderliche Hefemenge (50—150 g) eingetragen, der Kolben mit einem H_2SO_4 -Gärverschluss versehen, einige Zeit heftig geschüttelt u. dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. In fast allen Fällen war die Gärung innerhalb 48—36 Stdn. vollkommen beendet. Von der zum größten Teil abgesetzten Hefe wurde nach beendeter Gärung die überstehende Lsg. abgehebert, diese nach Zusatz von Tonerdebrei oder Kieselgur filtriert und in einer Porzellanschale auf freier Flamme bis zu 100—200 ccm eingedampft, nochmals filtriert u. schliesslich auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup eingengt, wobei die Auskristallisation der betreffenden Aminosäure erfolgte. Die auf Ton getrocknete Aminosäure war nach einmaligem Umkristallisieren vollständig rein und zeigte bei richtiger Versuchsanordnung die richtige Drehung des optischen Antipoden. — Die vollkommen gelungene Spaltung wurde bis jetzt an *r-Alanin*, *r-Leucin*, und *r- α -Aminoisovaleriansäure* ausgeführt. — *L-Alanin*. Aus 10 g *r*-Alanin wurden in der obigen geschilderten Weise 3,6 g (Ausbeute ca. 65% der Theorie) *l*-Alanin gewonnen. Eine 8,97%ige wss. Lsg. von Alaninchlorhydrat dreht im 2 dm-Rohr bei Na-Licht: $-1,81^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = -9,82^\circ$. — *d-Leucin*. Aus 10 g *r*-Leucin wurden 3,8% völlig reines *d*-Leucin erhalten. F. im geschlossenen Rohr 293°. 1 Teil *d*-Leucin löst sich in 48 Teilen W. von 20°. Eine 2,08%ige wss. Lsg. von *d*-Leucin dreht im 2 dm-Rohr im Na-Licht bei 20°: $+0,43^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = +10,34^\circ$. — Eine 3,66%ige Lsg. des *d*-Leucins in 20% HCl dreht im 2 dm-Rohr im Na-Licht bei 20°: $-1,24^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = -15,40^\circ$. — *l- α -Aminoisovaleriansäure*. Aus 6 g synthetischer Säure wurden 2 g *l*-Aminoisovaleriansäure erhalten; glänzende Blättchen, F. im geschlossenen Rohr schnell erhitzt 293° unter Schäumen. Löst sich bei 20° in 18,4 Teilen W. — 543%ige wss. Lsg. dreht im Na-Licht bei 18° im 2 dm-Rohr: $-0,62^\circ$. $[\alpha]_D^{18} = -5,71$. — 4,56%ige Lsg. in 20% HCl dreht im Na-Licht bei 20° im 2 dm-Rohr: $-2,73$. $[\alpha]_D^{20} = -27,36^\circ$. — Bei allen drei untersuchten Aminosäuren wird aufser der natürlich vorkommenden Komponente offenbar stets auch ihr optischer Antipode von der Hefe angegriffen, da immer nur $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ der theoretisch berechneten Menge der einen optischen Modifikation zu gewinnen war. (Biochem. Ztschr. 1. 8—31. 21/6. [24/4.] Berlin. Inst. f. Zuckerindustrie.) RONA.

H. S. Fry, *Eine neue Synthese von Methylxanthogensäureäthylester*. Nach noch unveröffentlichten Verss. des Vfs. entsteht Magnesiummethylat, wenn Mg auf Methylalkohol bei Ggw. geringer Mengen Jod oder einiger Tropfen einer Nitroverb. einwirkt. Die Rk. kann auch durch gewisse Alkylhaloide u. durch CS_2 eingeleitet werden. Die Rk. zwischen CS_2 , Methylalkohol u. Mg verläuft verschiedenartig, je nach der vorhandenen Menge CS_2 . Wirkt Mg auf eine verd. methylalkoholische Lsg. von CS_2 ein, so ist das Reaktionsprod. hellgelb gefärbt u. wahrscheinlich infolge

der Ggw. von Magnesiummethylat stark gelatinös. Bei Ggw. von überschüssigem CS_2 dagegen entsteht kein Nd., u. die Lsg. ist tief blutrot gefärbt. Die Einw. verläuft wahrscheinlich entsprechend den Gleichungen:



Bei Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ auf die blutrote, methylxanthogensaures Mg enthaltende Lsg. entsteht *Methylxanthogensäureäthylester*, $\text{CS}(\text{OCH}_3)(\text{SC}_2\text{H}_5)$. B. 12 g Mg, 152 g CS_2 u. 500 ccm Methylalkohol werden in einem mit langem Rückflusskühler versehenen 2-Literkolben zusammengebracht. Die Rk. beginnt sofort u. ist nach ca 10 Minuten so energisch, daß die Fl. lebhaft siedet. Nach weiteren 5 Minuten ist alles Mg verschwunden. Die blutrote Lsg. wird dann $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen u. mit 120 g Äthylbromid versetzt. Nach wenigen Minuten gerät die Fl. wieder ins Sieden, und die blutrote Färbung geht in eine blafs gelbe über. Nach 2-stdg. Kochen wird das Reaktionsgemisch mit 1 l mit H_2SO_4 schwach angesäuertem W. versetzt, das ausgeschiedene dicke gelbe Öl mit Ä. extrahiert u. das äth. Extrakt neutralisiert u. mit W. gewaschen. Der nach dem Verdunsten des Ä. verbleibende Rückstand wird über direkter Flamme destilliert (Kp. 184°). Ausbeute 62,5% der Theorie. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 796—98. Juni. Univ. of Cincinnati.) ALEXANDER.

Glyn William Arnold Foster, *Die Einwirkung des Lichtes auf Kaliumferrocyanid*. Wird eine neutrale oder alkal. Lsg. von Kaliumferrocyanid dem Licht ausgesetzt, so fällt langsam Ferrihydrat; bei Ggw. von Alkalisulfid fällt Ferrosulfid. Wird die Lsg. vor Licht geschützt, so tritt keine Fällung ein; die Rk. ist also lediglich photochemisch. Kaliumferrocyanid ist in Lsg. bei Abwesenheit von Licht in Kaliumionen u. komplexe Ferrocyanionen dissociiert. Unter der Einw. des Lichtes dissociiert dieser Komplex in Fe- und CN-Ionen. Bei Entfernung der Lichtquelle wird das Ferrocyanion regeneriert. Bei Abwesenheit von Licht kann also keine Fe-Fällung stattfinden. Das Verhältnis Fe:(CN) wurde immer unter dem theoretischen Wert 1:6 gefunden, und zwar weil unter dem Einfluß des Lichtes Cyanid zu Cyanat u. Polymeren oxydiert wird. Bei Ggw. von Alkalisulfid wird das Cyanid fast völlig in Sulfocyanverb. übergeführt. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampf Lampe aus Quarz. (Proceedings Chem. Soc. 22. 136. 14/5.; J. Chem. Soc. London 89. 912—20. Juni. Karlsruhe. Techn. Hochschule.) POSNER.

K. A. Hofmann und H. Arnoldi, *Zerfall von Hydroxylamin in Gegenwart von Ferrocyanwasserstoff; Bildung von kristallisiertem Eisencyanviolett und Nitroprussid-salz*. Im Anschluß an ihre Unters. über explosive Hg-Salze (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1999; C. 1905. II. 114) haben die Vff. Hydroxylamin auf Cyanide einwirken lassen in der Erwartung, auf diesem Wege zur Knallsäure oder Fulminursäure zu gelangen. Hinderlich war hierbei die Zers. des Hydroxylamins unter Selbstreduktion und Selbstoxydation in NH_3 , N und Stickoxyde. In einem Falle gab NH_3O die charakteristische Nitroprussidrk. auf HNO_2 . Erwärmt man nämlich die wss. Lsg. gleicher Gewichtsmengen von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$ bis zum Verschwinden der FeO- und Fe_2O_3 -Bkk. auf dem Wasserbade, so erhält man NH_4Cl , *Nitroprussid-salz*, N, CN und ein tiefblaues, purpurglänzendes Pulver. Dieses erscheint u. Mk. in lebhaft violettglänzenden Würfeln, die an den Kanten kein Licht durchscheinen lassen und die Zus. $\text{Fe}_3\text{C}_6\text{N}_6\cdot\text{NH}_4$ haben. Durch starke Lauge wird das Salz bei Luftabschluß in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zerlegt. Die Verb. ist als ein *Ferriammoniumsals der Ferrocyanwasserstoffsäure*, und zwar nach seiner Unlöslichkeit in W., verd. SS., $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Eg. und Seignettesalz, sowie nach seiner Beständigkeit gegen

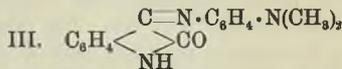
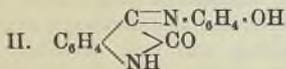
wss. NH_3 und gegen H_2S als ein Analogon des WILLIAMSONSchen Violetts (HOFMANN, RESENSCHECK, LIEBIGS Ann. **342**. 364; C. 1905. II. 1783) aufzufassen. Seine Konstitution ist demnach $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Fe}_3^{\text{III}} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{NH}_4$. Das Salz wird durch Kochen mit 5%ig. KNO_3 -Lsg. nicht verändert und ist gegen FeCl_3 -Lsg. indifferent. — Die B. des Salzes ist durch eine Oxydationswrkg. des NH_3O auf das $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ oder sein Umsetzungsprod. mit NH_3O zu erklären (vgl. TANATAR, Z. f. physik. Ch. **40**. 475; C. 1902. I. 1150). Das Salz entsteht auch beim Erwärmen von Ferricyankalium und NH_3O in W. auf dem Wasserbade. — Aus Nitroprussidnatrium und $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ wird bei längerem Kochen der wss. Lsg. ein trübes, blaues Pulver von wesentlich anderen Eigenschaften erhalten. — Aus der quantitativen Ermittlung des Reaktionsverlaufes ergibt sich, daß bei den obigen Versuchsbedingungen keine Rk. zwischen HCN und NH_3O erfolgt, sondern das letztere N, NH_3 und als Prod. der HNO_3 , das Nitroprussidsalz liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2204—8. 7/7. [14/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

Richard Möhlan und Hans Litter, *Zur Frage der Konstitution des Murexids und der Purpursäure*. Die Abhandlung bildet eine Ergänzung zu der (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2686; C. 1904. II. 829) erschienenen Mitteilung. Es würde gegen die PILOTYSche Murexidformel (I) sprechen, wenn die Angabe von SLIMMER und



STIEGLITZ (Amer. Chem. J. **31**. 661; C. 1904. II. 316), daß aus 7-Äthyluramil, Alloxan und Ammoniumcarbonat *äthylpurpursaures Ammonium* entstehe, richtig wäre. Die Nachprüfung seitens der Vf. ergab aber, daß diese Angabe auf Irrtum beruht; bei der genannten Rk. wird die Äthylgruppe des Äthyluramils als Alkohol abgespalten, und es entsteht *Murexid*.

Die in der früheren Abhandlung ausgesprochene Erwartung, daß sich aus Triketonen Azomethine von der Farbtintensität der Azomethine aus Alloxan würden herstellen lassen, hat sich nicht bestätigt. Aus Triketopentan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und *p*-Aminophenol in alkoh.-wss. Lsg. wurde eine tiefrote Fl. erhalten, doch ließ sich das Azomethin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, nicht in reinem Zustande isolieren. Aus *Isatin* und *p*-Aminophenol, bezw. *p*-Aminodimethylamin wurde *p*-Oxyphenylimesatin (II), bezw. Dimethyl-*p*-aminophenylimesatin (III) erhalten; ersteres



ist eine gelbrote, letzteres eine rubinrote, dem Murexid sehr ähnliche Verb.; doch ist der Farbstoffcharakter der von PILOTY aus Alloxan dargestellten Azomethine weit mehr ausgeprägt, und die Vf. nehmen in Übereinstimmung mit PILOTY an, daß das Alloxan mit seinen in 1,4-Stellung befindlichen beiden Carbonylen einen Charakter besitzt, welcher den daraus erhältlichen, geeignet substituierten Azomethinen die Natur von Chinonimidfarbstoffen verleiht.

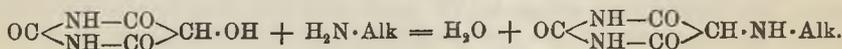
Über die Isolierung einer salmiakhaltigen *Purpursäure* durch Einleiten von HCl -Gas in eine Suspension von fein verteiltem Murexid in Eg. ist bereits in der früheren Mitteilung berichtet worden. Die so erhaltene Purpursäure ist ein rot-orangefarbenes Pulver, das sich bei 110° dunkel färbt, wl. in Eg., etwas leichter l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton. Beim Übergießen mit W. wird die Purpursäure rasch zers. in Uramil und Alloxan.

Die Alkylaminsalze der Purpursäure entstehen, wenn man Alloxantin, Alloxan und Alkylamincarbonat zusammenbringt, oder auch wenn man Alloxantin mit

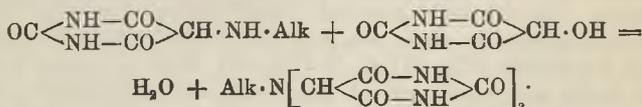
Alkylaminacetat und Alkylaminicarbonat reagieren läst. *Purpursaures Methylamin*, $C_6H_{10}O_8N_6$, kristallisiert mit $1H_2O$ in grünschimmernden Rhomben; bei 110° wird es wasserfrei, bei 210° zersetzt es sich. Wl. in Pyridin, Methylalkohol, unl. in Ä., Bzl., A. In W. ist es leichter l. als Murexid; es zers. sich beim Kochen der Lsg. schneller als dieses. Beim Erhitzen mit essigsäurehaltigem W. erfolgt Zerfall in 7-Methyluramil, $C_8H_7O_8N_3$, Alloxan, Methylamin und Alloxantin. — *Purpursaures Äthylamin*, $C_{10}H_{12}O_8N_6$, kristallisiert ebenfalls mit $1H_2O$, das bei 110° entweicht. Rote Prismen. Zers.-Punkt 205° . Verhält sich dem Methylaminsalz analog.

p-Oxyphenylimesatin, $C_{14}H_{10}O_8N_2$ (s. Formel II.), kristallisiert aus A. in roten Prismen, F. oberhalb 300° . Ll. in Pyridin, wl. in Toluol, Methylalkohol, Chlf., Essigester, unl. in Bzl. In Alkalien mit roter, in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe l. Beim Kochen mit verd. SS. zerfällt es in Isatin und p-Aminophenol. — *Dimethyl-p-aminophenylimesatin*, $C_{18}H_{16}ON_8$ (s. Formel III.). Metallglänzende Nadeln (aus A.), F. 215° , ll. in A., wl. in Pyridin, $CH_3 \cdot OH$, unl. in Bzl., Toluol, Chlf., PAe. Wird von verd. SS. und von h. Alkali in p-Aminodimethylanilin und Isatin zerlegt. — *p-Aminophenylimesatin*, $C_{14}H_{11}ON_8$, rotbraune Nadeln, F. oberhalb 300° , ll. in Pyridin, swl. in A., Ä., Bzl., Aceton; in NaOH mit roter, in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe l. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 449–72. 19/5. Dresden. Techn. Hochsch. Lab. f. Farbenchemie.) PRAGER.

Richard Möhlau u. Hans Litter, *Über die Einwirkung primärer Amine auf Alloxantin*. Die Einw. primärer Monamine auf *Alloxantine* vollzieht sich in folgender Weise. Die durch Zerfall des Alloxantins entstehende Dialursäure reagiert mit salzsaurem Amin zunächst unter B. von 7-Alkyluramil:



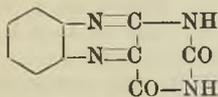
Ist das Alkyluramil bei der Reaktionstemperatur l., so reagiert es mit einem zweiten Mol. Dialursäure unter B. von Dibarbiturylalkylamin:



Das neben Dialursäure bei der Spaltung des Alloxantins entstehende Alloxan nimmt an der Rk. nicht teil. Die Dibarbiturylalkylamine sind farblos und besitzen sauren Charakter; sie lösen sich in Alkalicarbonatlsg. und verd. Ätzalkali, wobei zwei H-Atome durch Metall ersetzt werden. Beim Kochen mit Alkali werden sie in Dialursäure u. Alkylamin gespalten. *Dibarbiturylmethylamin*, $C_9H_9O_8N_5$, rhombische Kristalle. Zersetzungspunkt 280° ; wl. in k. W., sl. in h. W., unl. in A., Bzl., Aceton. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_9H_7O_8N_5$. — *Dibarbituryläthylamin*, $C_{10}H_{11}O_8N_5$, rhombische Kristalle; färbt sich bei 235° rot, ist aber bei 300° noch nicht völlig zers. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{10}H_9O_8N_5$, Nadeln. — *Dibarbiturylphenylamin*, $C_{14}H_{11}O_8N_5$, weiße Nadeln, färbt sich bei 240° blau, wl. in W., Eg., sonst unl. — *Dibarbituryl- α -naphthylamin*, $C_{18}H_{13}O_8N_5$, amorph, Zersetzungspunkt 260° . Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{18}H_{11}O_8N_5$, Blättchen. — *Dibarbituryl- β -naphthylamin*, $C_{18}H_{15}O_8N_5$, Nadeln, Zersetzungspunkt 260° , unl. in indifferenten Mitteln. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{18}H_{13}O_8N_5$, Blättchen. — *7-Benzyluramil*, $C_{11}H_{11}O_8N_3$, Nadeln aus Eg., Zersetzungspunkt ca. 280° , ll. in h. Eg., unl. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf. Löst sich in h. konz. HCl. $Na_2 \cdot C_{11}H_9O_8N_3$. Vierseitige Prismen. — *7-Phenyläthyluramil*, $(C_6H_5O_8N_3)NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Prismen, F. oberhalb 300° , unl. in organischen Mitteln außer in Eg.

Die Diaminoverbb. erhalten sich bei der Einw. auf Alloxantin nicht gleich-

artig; sie reagieren entweder analog den Monaminen mit der durch Spaltung des Alloxantins entstehenden Dialursäure u. bilden Dibarbiturylverb. ($C_4H_5O_8N_2$)NH·X·NH($C_4H_5O_8N_2$), oder aber sie treten mit Alloxan zu Anhydroverb. ($C_4H_5O_8N_2$): N·X·N:($C_4H_5O_8N_2$) zusammen. Diese Anhydroverb. sind möglicherweise auch aus primär gebildeten Dibarbiturylverb. durch Oxydation mittels Alloxans entstanden zu denken. — *Dibarbiturylharnstoff*, $C_6H_5O_7N_6$. B. aus Alloxantin und *Harnstoff* beim Kochen mit verd. HCl. Lanzenförmige Kristalle (aus h. W.). Zers. sich oberhalb 300°, ll. in h. W., unl. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf. — *Disanhydroalloxan-p-phenylendiamin*, $C_{14}H_8O_8N_6$. B. aus Alloxantin oder Alloxan und *salzsaures p-Phenylendiamin* oder auch durch Oxydation von Dibarbituryl-p-phenylendiamin mittels Luft. Blaue, grünglänzende Nadeln. F. oberhalb 300°. Unl. in organischen Mitteln u. in verd. Säuren. In Alkalien mit blauvioletter Farbe l. — *Dibarbituryl-p-phenylendiamin*, $C_{14}H_{12}O_6N_6$. B. aus Dialursäure u. salzsaurem p-Phenylendiamin. Farblose Rhomben (aus verd. HCl). Unl. in organischen Mitteln, ll. in Alkalien. — *Dibarbituryl-p-toluylendiamin*, $C_{15}H_{14}O_6N_6$. B. aus Alloxantin und salzsaurem p-Toluylendiamin. Farblose Kristalle, F. oberhalb 300°. Unl. in organischen Mitteln, ll. in Alkalien und konz. HCl. — *Dibarbiturylbenzidin*, $C_{20}H_{16}O_6N_6$. B. aus Alloxantin u. salzsaures Benzidin. Unl. in indifferenten Mitteln. L. in Alkalien. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{20}H_{14}O_6N_6$, Nadeln. — Aus salzsaurem o-Phenylendiamin und Alloxantin entsteht das bereits von KÜHLING, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2363, erhaltene *Alloxazin* (s. nebenstehende Formel). Es bildet ein



graugrünes Pulver. Sein Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{10}H_4O_4N_4$, bildet gelbe Nadeln. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 472—87. 19/5. Dresden. Techn. Hochschule. Lab. f. Farbenchemie.) PRAGER.

H. Euler, *Antwort auf Herrn Hantzsch' Kritik*. (Zur Kenntnis der Pseudo-säuren. Vgl. S. 324.) Aus den Erörterungen des Vf. sei folgendes hervorgehoben: Vf. hätte nicht erwartet, daß HANTZSCH die echte Violursäure mit der Chloranilsäure vergleichen würde, welche gleich den stärksten Mineralsäuren viele tausend Male so stark als Chloressigsäure sei. Aber auch *diäzobenzolsaure Salze* sind, wie Vf. gefunden hat, normal hydrolysiert, und Vf. fragt, ob HANTZSCH auch die echte Diazobenzolsäure für ebenso stark wie Mineralsäure halte.

Bezüglich der HANTZSCHschen Angaben über die Ammoniakrk. bei Phenyl-nitramin und bei Benzoessäure vermisst Vf. genaue Angaben über die Konzentration des benzolischen Ammoniaks. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2265—69. 7/7. [25/6.] Stockholm. Univ.-Lab.) PRAGER.

Richard Meyer, *Studien über die Ringschließung*. (Zweite Abhandlung.) Der Vf. hat seine Unterss. (LIEBIGS Ann. 327. 1; C. 1903. I. 1334) über die B. von ringförmigen Amidn aus aromatischen Diaminen u. zweibasischen SS. fortgesetzt. o-Amide von der Form I. sind schon bekannt; entsprechende m- und p-Verb. können nicht erhalten werden. Es entstehen vielmehr bei den Kondensationen von m- u. p-Diaminen mit zweibasischen SS. oder ihren Estern ringförmige Amide von



der Form II. Die diesen entsprechenden o-Amidoanile wurden durch Reduktion der o-Nitroanile dargestellt und waren von denen der Verb. I. vollkommen verschieden. Die auf analoge Weise erhaltenen m- und p-Verb. waren mit den Kondensationsprodd. identisch. — Bestst. der Verbrennungswärmen, welche über die Spannungen in den vom Vf. früher dargestellten Verb. mit vielgliedrigen

Ringen Aufschluß geben sollten, haben bisher nicht den gewünschten Erfolg gehabt.

I. Kondensation aromatischer Amine mit Malonsäureester. (Mit G. v. Lutzau.) Beim Kochen von 1 Tl. Anilin mit 5 Tln. Malonester entsteht das *Malonanilid*, $\text{CH}_3(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (FREUND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 134). — α -*Malonaphthyl*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}:(\text{CO})_2:\text{CH}_2$, aus α -Naphthylamin. Nadeln aus sd. A., schm. oberhalb 300° ; unl. in W. u. Ä., l. in A. Die Lsg. in k., verd. NaOH wird durch SS. gefällt. — β -*Dinaphthylmalonamid*, $\text{CH}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$, aus β -Naphthylamin. Nadeln aus A., die nach einiger Zeit in Tafeln übergehen; F. 235–236°; l. in A., wl. in W., unl. in Ä. — *o*-*Phenylmalonamid*, $\text{C}_6\text{H}_4:(\text{NH}\cdot\text{CO})_2:\text{CH}_2$, aus *o*-Phenylendiamin. Nadeln aus Eg., F. oberhalb 300° , swl. in Bzl., A., Methylalkohol, unl. in W. und Ä., ll. in sd. Eg. — *o*-*Toluylenmalonamid*, $\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$, aus *o*-Toluylendiamin (1 : 3 : 4). Nadeln aus Eg., schm. oberhalb 300° ; l. in h. A. und Eg., schwerer in W. und Methylalkohol, unl. in Bzl., Toluol und Ä. — *m*-*Toluyldimalonaminsäureester*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus *m*-Toluylendiamin (1 : 2 : 4). Amorphes Pulver aus A. durch W., schm. zwischen 110 u. 113° ; wl. in A., Chlf. und Methylalkohol, leichter in Eg., unl. in W. und Ä. — *p*-*Phenylmalonaminsäureester*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Nadeln aus h. A., F. 164° ; ll. in Methylalkohol, A. u. Bzl., etwas schwerer in W., unl. in Ä. u. Lg.

II. Kondensation aromatischer Amine mit Bernsteinsäureäthylester. (Mit G. v. Lutzau) *Succinanil*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:(\text{CO})_2:\text{C}_2\text{H}_4$ (MENSCHUTKIN, LIEBIGS Ann. 162. 168; HÜBNER, LIEBIGS Ann. 209. 373; ANSCHÜTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 957), aus Anilin. Nadeln aus A., F. 155° . — α -*Succinaphthyl*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}:(\text{CO})_2:\text{C}_2\text{H}_4$ (HÜBNER, l. c.; PELLIZZURRI, MATTEUCCI, LIEBIGS Ann. 248. 158; ANSCHÜTZ, l. c.). Nadeln aus A. durch W., F. 152° ; unl. in W., ll. in sd. A. und Methylalkohol. — β -*Naphthylsuccinaminsäureester*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Nadeln aus A. durch W., F. 99 – 100° ; zwl. in A. und Bzl., noch schwerer in h. W.; unl. in k. W. und Ä. — *o*-Phenylendiamin und *o*-Toluylendiamin gaben keine analysenreinen Prodd. — Das Kondensationsprod. aus *m*-Phenylendiamin kristallisiert aus A. in dendritenförmig gruppierten Nadeln, F. 205° ; ll. in W., A., Bzl und Methylalkohol. Der Analyse nach ist es das *m*-*Phenylendisuccinimid*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}:(\text{CO})_2:\text{C}_2\text{H}_4]_2$; damit stimmen aber nicht seine Eigenschaften. Aus der Lsg. des Imids in HCl wird durch NH_3 das *m*-*Phenylendisuccinamid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$, in Nadeln vom F. 245° (unter Zers.) gefällt. Das Amid kann aus dem Diimid nicht entstanden sein, sondern setzt als Muttersubstanz den entsprechenden Succinaminsäureester voraus. — *m*-*Aminotolylsuccinimid*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)\cdot\text{N}:(\text{CO})_2:\text{C}_2\text{H}_4$, aus *m*-Toluylendiamin. Nadeln aus sd. A., F. 256 – 259° , zwl. in A., Bzl., Toluol, leichter in Eg., unl. in W. und Ä., l. in SS. — *p*-*Aminosuccinanil*, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$, aus *p*-Phenylendiamin. Nadeln aus A., Bzl. oder W., F. 236° unter Bräunung; ll. in h. W., A. und Aceton, etwas schwerer in Methylalkohol und Bzl., unl. in Ä. und Lg.

III. Kondensation aromatischer Diamine mit Isobernsteinsäureester. (Mit P. Jaeger.) Das bei 24-stdg. Kochen des Esters mit *o*-Phenylendiamin erhaltene Reaktionsprod. hinterliefs beim Behandeln mit k. Ä. das *o*-*Phenylisossuccinamid*, $\text{C}_6\text{H}_4:(\text{NH}\cdot\text{CO})_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$; gelbliche Tafeln, unl. in verd. SS.; wird aus der Lsg. in verd. NaOH durch S. gefällt. — Das aus der alkoh. Mutterlauge des Amids durch W. gefällte *Di-o-aminophenylisossuccinamid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}[\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2]_2$, bildete lange, verfilzte Nadeln. — $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2$. Täfelchen aus Nitrobenzol, färbt sich oberhalb 220° dunkel, schm. zwischen 245 u. 250° ; kaum l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *p*-*Phenylendisossuccinaminsäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)]_2$, aus *p*-Phenylendiamin. Nadeln aus Chlf.; F. 180 bis 181° ; unl. in Ä., l. in A., Aceton und Chlf. — Aus *o*-Toluylendiamin (1,3,4)

wurden *o*-Toluylenisuccinamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : (\text{NH} \cdot \text{CO})_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, und *Di*-*o*-aminotolylisuccinamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2)_2$, erhalten, die durch A. oder durch Fällen der Eg.-Lsg. mit W. getrennt wurden. — Das Amid kristallisierte aus wenig Eg. in Nadeln oder Tafeln; unl. in A., l. in verd. NaOH; wird aus der Lsg. in Eg. durch W. gefällt. — Die Base wurde aus A. in Nadeln gewonnen. — $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_8)_2$. Gelbe Nadeln aus h. A., färbt sich beim Erhitzen dunkel, schm. zwischen 235 und 240°.

IV. Versuche mit Adipinsäureester. (Mit P. Jaeger.) Der Ester wurde durch Elektrolyse des äthylbernsteinsäuren K (BROWN, WALKER, LIEBIGS Ann. 261. 107; 274. 41; ELBS, Übungsbeispiele 1902. S. 58) in 30—35% Ausbeute an Rohester dargestellt, aus dem sich nur die Hälfte als reines Prod. gewinnen liefs (vergl. ETAIX, Ann. Chim. Phys. [7] 9. 356; C. 96. II. 1090). Der Ester gab mit *o*-Phenylendiamin eine in Nadeln kristallisierende Verb., die wahrscheinlich mit der aus dem Adipinsäurechlorid (s. u.) erhaltenen identisch ist.

V. Kondensationen aromatischer Diamine mit Sebacinsäureester. (Mit Joh. Maier.) Beim Kochen des Esters mit *o*-Phenylendiamin bis zum Verschwinden des Diamins wurde das *o*-Phenylensebacinamid, $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{NH} \cdot \text{CO})_2 : \text{C}_8\text{H}_{16}$, erhalten. Nadeln, F. 134—135°; ll. in A., wl. in Ä., unl. in W. — Bei 6-stdg. Kochen des Esters mit dem Diamin entstand das *Di*-*o*-aminophenylsebacinamid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$, haarfeine, fast farblose Nadeln aus A.; derbere, mkr. Nadelchen aus verd. HCl durch verd. NaOH; swl. in k. W. u. Ä., wl. in A., unl. in Bzl. — Die Kondensation mit *m*-Phenylendiamin gab neben einem in Ä. unl., weißlichgelbem Pulver, das nicht näher charakterisiert wurde, den in Ä. l. *m*-Phenylendisebacinsäureester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2$, in geringer Menge. Nadelchen aus A., F. 97°; ll. in Ä, A., Chlf., wl. in Bzl.; schm. in sd. W. u. geht dann anscheinend in Lsg.; wird von verd. Alkalien nicht angegriffen und beim Erwärmen mit konz. zers. — Von den aus *p*-Phenylendiamin entstehenden Prodd. konnte nur das *p*-Aminosebacinamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : (\text{CO})_2 : \text{C}_8\text{H}_{16}$, rein erhalten werden. Nadelchen aus Methylalkohol, F. 150—151°; ll. in Methylalkohol, A., wl. in Bzl., swl. in Ä., unl. in W., bildet in alkal. Suspensionen bei direkter Belichtung einen braunen Farbkörper.

VI. Kondensationen mit Säurechloriden. (Mit P. Jaeger.) Beim Erwärmen von Succinylchlorid und *o*-Phenylendiamin wurde das Hydrochlorid des *Di*-*o*-aminophenylsuccinamids, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$ (MEYER, l. c.), erhalten. Glasglänzende, schwach rosa gefärbte Nadeln aus W. — Bernsteinsäures *m*-Phenylendiamin, aus Succinylchlorid und *m*-Phenylendiamin. In W. ll. — Bernsteinsäures *p*-Phenylendiamin. In W. ll. — Das aus Succinylchlorid und *o*-Toluyldiamin erhaltene Hydrochlorid ergab mit NH_3 das *Di*-*o*-aminotolylsuccinamid, $\text{C}_2\text{H}_4[\text{CO} \cdot \text{NH}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)^1 \cdot \text{NH}_2^2]_2$. — $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$. Glasglänzende Nadeln, verwittern beim Trocknen. — Das Adipinsäurechlorid (ETAIX, l. c.) wurde nach dem Verf. von H. MEYER (Monatshefte f. Chemie 22. 415; C. 1901. II. 527) durch 1-stdg. schwaches Erwärmen der S. mit Thionylchlorid dargestellt. — Das Chlorid gab mit *o*-Phenylendiamin neben dem adipinsäuren Salze der Base das Hydrochlorid des *Di*-*o*-aminophenyladipinamids, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$; Nadeln aus W.; wird aus der wss. Lsg. durch konz. HCl gefällt. — Aus Phtalylchlorid und *o*-Phenylendiamin wurde das *Di*-*o*-aminophenylphtalamid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$, erhalten; Nadeln aus A. — Bei einem anderen Vers. entstand neben diesem Amid und *o*-Phenylphtalamid, $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{CO} \cdot \text{NH})_2 : \text{C}_6\text{H}_4$ (ANDERLINI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. Ref. 600; 27. Ref. 397), das *o*-Phenylendiphtalimid, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N} : (\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_4]_2$ (MEYER, l. c.), als Hauptprod. — Phtalylchlorid und *o*-Toluyldiamin gaben das *o*-Toluyldiphtalimid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2^{34}$ (LADENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1125); sechsseitige Tafeln aus A. — Aus dem Diamin in Eg. u. Phtalylchlorid

wurde das *p*-Phenylendiphtalimid, $C_{22}H_{12}O_4N_2$. Nadeln oder rhombische Tafeln aus Äthylbenzoat, F. 356°. — Bei Verwendung größerer Mengen Eg. zur Lsg. des Diamins entstand das *p*-Aminophtalanil, $C_6H_4:(CO)_2:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (MEYER, l. c.) (LIEBIG'S ANN. 347. 17—54. [7/2.] Braunschweig. Lab. f. anal. u. techn. Chemie d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Richard Meyer und Karl Tögel, *Zur Kenntnis der Grignardschen Reaktion*. I. Die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid. Durch Einw. von CO_2 auf Phenylmagnesiumbromid haben HOUBEN u. KESSELKAUL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2519; C. 1902. II. 434; vgl. ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2692; C. 1902. II. 581) die Benzoesäure in 42,5% Ausbeute dargestellt. Bei der Wiederholung des Vers. erhielten die Vff. statt Benzoesäure einen bei 159° schm. Körper und ein Öl, das bei längerem Stehen Nadeln vom F. 93° ausschied. Das abweichende Ergebnis veranlaßte die Vff., die Rk. eingehend zu untersuchen (vgl. die bei der Ausführung der Verss. noch nicht publizierte Arbeit von SCHROETER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3005; C. 1903. II. 950). — Bei genauerer Beobachtung der von HOUBEN gegebenen Vorschrift u. möglichstem Ausschluß von W. gewannen die Vff. Benzoesäure in fast quantitativer Ausbeute neben einer kleinen Menge Biphenyl und Spuren von Phenol. — Die Vff. studierten dann den Einfluß der Feuchtigkeit auf die verschiedenen Phasen der Rk., sowie den der Versuchsdauer, der Temperatur u. anderer Umstände (vgl. Tabelle im Original). — Bei sorgfältiger Trocknung aller Materialien, Ausschluß der atmosphärischen Feuchtigkeit u. Kühlung durch Eis während des Einleitens der CO_2 lagen die Ausbeuten an Benzoesäure zwischen 88,6 und 91%, die an Biphenyl zwischen 0,1 und 0,5% (bezogen auf Biphenyl als einziges Reaktionsprod.). — Wurden bei Beginn des Vers. geringe Wassermengen, 1—10 Tropfen (1 Tropfen = 0,0625 g), hinzugefügt, so sank die Ausbeute an Benzoesäure auf 24,2%, stieg die an Biphenyl bis auf 63,5%. — Bei den weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluß des W. auf die in vollem Gange befindliche Rk., bezw. auf das fertig gebildete Phenylmagnesiumbromid festgestellt. Das Ergebnis war in beiden Fällen ein ähnliches. Es entstand Benzol in steigender Menge (bis zu 63,9%), die Ausbeute an Benzoesäure fiel auf 19,7%, Biphenyl wurde in 4—5% erhalten. — Wurde die Rk. bei erhöhter Temperatur ausgeführt, was durch Wegfall der Eiskühlung während des Einleitens der CO_2 erreicht wurde, so wurden bei gleichzeitiger Einw. von W. bis zu 43,1% Triphenylcarbinol neben geringen Mengen von Triphenylmethan und einem bei 186° schm. Körper erhalten. Die gleichzeitig reichlich auftretenden öligen Prodd. gaben bei der Vakuumdest. Biphenyl, Benzophenon, Triphenylmethan und Triphenylcarbinol — Bei allen Verss. können kleine Mengen von Phenol durch den Geruch wahrgenommen werden.

Die Vff. diskutieren dann den Verlauf der einzelnen Rkk. — Für die B. des Biphenyls kommt neben der n. B. aus Mg u. C_6H_5Br auch noch die von Phenylmagnesiumbromid auf Phenol in Betracht, das durch Oxydation der Mg-Verb. entsteht. Tatsächlich haben die Vff. aus äquivalenten Mengen Phenylmagnesiumbromid und Phenol mehr als 1 Mol. Biphenyl, bezogen auf 2 Mol. Mg-Verb., erhalten. — Das Bzl. entsteht aus der Mg-Verb. u. W. — Die B. des Benzophenons formulieren die Vff. wie SCHROETER (l. c.). — Das Triphenylcarbinol entsteht aus Benzophenon. Denn es wurden aus Phenylmagnesiumbromid (5,2 g C_6H_5Br , 0,8 g Mg, 15 cm Ä.) und 6 g Benzophenon bei längerem Kochen reichliche Mengen des Carbinols gewonnen. — Das Triphenylmethan entsteht durch Reduktion des Carbinols. — In dem speziellen Teil geben die Vff. die nähere Beschreibung ihrer Verss. — Der Nachweis des Triphenylmethans erfolgte durch Überführung in Fuchsin: Nitrierung des KW-stoffs durch rauchende HNO_3 , Oxydation des Nitro-

körpers mit CrO_3 + Eg. zu Trinitrotriphenylcarbinol, Reduktion des letzteren durch Zn in verd. Essigsäure oder A. + wenig HCl bei höchstens 50° (E. und O. FISCHER, LIEBIGS Ann. 194. 273).

II. Synthesen von Ketonsäureestern. Durch Einw. von Mg auf das Gemisch eines Säurechlorids und eines halogenierten Esters werden Ketonsäureester nicht erhalten (MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 1073). Auch die Verwendung von aktiviertem Mg (WISLICENUS, J. f. pr. Chem. [2] 54. 18) hatte keinen besseren Erfolg. — Aluminiumamalgam ruft eine Rk. zwischen $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ und Chloressigester hervor; aus dem schwarzen, teerartigen Reaktionsprod. liefs sich nichts isolieren. Dem Al, Ag kommt eine diagnostische Bedeutung zu. Die zu der GRIGNARD'schen Rk. zu verwendende Halogenverb. gibt bei unrichtiger Ä.-Konzentration oder bei Anwesenheit geringer Verunreinigungen bisweilen mit Mg keine Rk. Reagiert nun eine Halogenverb. mit dem weniger empfindlichen Al, Hg, so läfst sie sich bei richtiger Ä.-Konzentration auch mit Mg zur Rk. bringen. — Stellt man aus dem Halogenester und Mg zunächst den Mg-Halogenester dar und setzt diesen mit dem Säurechlorid um, so erhält man durch die Zerlegung des Reaktionsprod. den Ketonsäureester. — Aus Mg-Bromessigester (2,4 g Mg und 16 g Bromessigester in 15 ccm absol. Ä.) und 18,5 g Benzoylbromid wurde auf dem Wasserbade der Benzoylessigester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Kp_{12} . 148—149°, erhalten. Die Darst. des Esters gelang auch aus Magnesiumchloroessigester und Benzoylchlorid. — Zu seiner Identifizierung wurde er nach v. BAEYER und PERKIN jun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2128) durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Na-Verb. in die Dibenzoylessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, übergeführt. — Bei der Verseifung der Benzoylessigsäureester nach v. BAEYER u. PERKIN mit sehr verd. NaOH, Ansäuern der filtrierten und auf 0° abgekühlten Lsg. mit H_2SO_4 , Ausäthern und Abdest. des Ä. wurden Benzoesäure, CO_2 und Acetophenon erhalten. Dagegen liefs sich der Ester durch das von CERESOLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 1871) für die Verseifung des Acetessigesters angegebene Verf. — Verseifen mit $2\frac{1}{2}\%$ ig. KOH bei gewöhnlicher Temperatur etc. u. Verdunsten des Ä. unter Anwendung eines Luftstromes — in die Benzoylessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$, überführen, die durch F., FeCl_3 -Rk. und Ag-Salz charakterisiert wurde.

Die aus 2,4 g Mg u. 18,4 g α -Brompropionsäureester in 10 ccm Ä. dargestellte Mg-Verb. gab beim Erwärmen mit 18 g Benzoylbromid den α -Benzoylpropionsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$; angenehm riechendes Öl; Kp_{28} . 100—102°; zersetzte sich bei der Verseifung in Propionsäure und Benzoesäure. — $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3)$. Grünes Pulver, zers. sich bei 180° , ohne zu schm.; ll. in Bzl., Chlf. und CS_2 . —

Basisches Cu-Salz, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{Cu}$. In CS_2 , Chlf. u. Bzl. wl. — Weder aus dem Na-Salz, noch aus dem n. Cu-Salz des Esters konnte durch Benzoylchlorid die Dibenzoylpropionsäure erhalten werden. Auch aus dem Na-Salz der α -Dibenzoylessigsäure u. Benzoylchlorid liefs sich eine Tribenzoylessigsäure nicht gewinnen. Es scheinen in diesen beiden Fällen sterische Widerstände den Eintritt der Benzoylgruppe in die Verb. zu verhindern.

Beim Erwärmen der äth. Lsg. (10 ccm) der aus 2,4 g Mg und 22,8 g β -Jodpropionsäureester dargestellten Mg-Verb. mit 18 g Benzoylbromid wurde der β -Benzoylpropionsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, erhalten; Blättchen, F. 19° ; Kp_{22} . 183—184°; seine alkoh. Lsg. färbte sich mit FeCl_3 violettrot. — Durch Verseifen des Esters nach dem Verf. von CERESOLE wurde die β -Benzoylpropionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (FITTING, LEONI, LIEBIGS Ann. 256. 81), gewonnen; Nadeln aus W., F. 116° ; unl. in k. W., l. beim Erwärmen; färbt sich beim Erhitzen über seinen F. rot, erstarrt beim Erkalten zu langen Nadeln unter Beibehaltung der Färbung. — $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2$, aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Warzen. — Das aus dem Na-

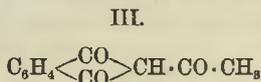
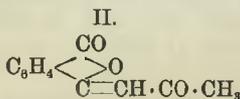
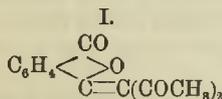
St. Niementowski, *Über o-Azoacetanilid*. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1906. 101—2. — C. 1906. I. 1012.) BLOCH.

Raphael Meldola u. Frank George C. Stephens, *Dinitroanisidine und ihre Diazotierungsprodukte*. 2. Mitteilung. (Vergl. J. Chem. Soc. London 87. 1199; C. 1905. II. 1246.) Durch Nitrierung von *Diacetyl-m-aminophenol* entsteht ein Gemisch zweier isomerer *Mononitroacetaminophenole*, die bei der Verseifung 4-, bezw. 6-Nitro-3-aminophenol liefern. Bei weiterer Nitrierung liefern beide dasselbe 4,6-Dinitro-3-acetaminophenol und aus diesem 4,6-Dinitro-3-aminophenol, dessen Methyläther (4,6-Dinitro-m-anisidin) bei der Diazotierung keine Nitro- oder Methylgruppe abspaltet, sondern normale Diazoniumsalze gibt. Hieraus, sowie aus den früheren Resultaten schliessen die Vff., dass zur Abspaltung einer Nitrogruppe bei der Diazotierung Vorbedingung ist, dass eine Nitrogruppe in o- oder p-Stellung zur Diazoniumgruppe steht, u. dass zu dieser abspaltbaren Nitrogruppe eine ähnliche Gruppe in o-Stellung steht.

Zu eisgekühlter konz. HNO₃ (D. 1,4) wird allmählich die halbe Gewichtsmenge *Diacetyl-m-aminophenol* gegeben, 1/2 Vol. rauch. HNO₃ zugesetzt und nach 3 Stdn. auf Eis gegossen. Die 4-Nitroverb. scheidet sich sofort aus, die 6-Nitroverb. aus der Mutterlauge nach mehreren Tagen. — 4-Nitro-3-acetaminophenol, C₈H₉O₄N₃. Silberige Schuppen oder prismatische Nadeln aus A. F. 266°. In wss. Alkali mit gelber Farbe löslich. Daraus durch Verseifung mit H₂SO₄: 4-Nitro-3-aminophenol, C₆H₇O₃N₂. Orangegelbe Nadeln aus W., F. 185—186°. Liefert mit Methylsulfat den schon bekannten Methyläther (BANTLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 2106). Der Methyläther gibt eine *Acetylverb.*, C₉H₁₀O₄N₂. Weisse Nadeln aus A., F. 124°. — 6-Nitro-3-acetaminophenol, C₈H₉O₄N₃. Nadeln aus A., F. 221°. Mit gelber Farbe in Alkali l. — 6-Nitro-3-aminophenol, C₆H₇O₃N₂. Orangegelbe Nadeln aus W., F. 158°. Beide Nitroacetaminophenole gaben beim Lösen in der fünffachen Menge rauch. HNO₃ 4,6-Dinitro-3-acetaminophenol, C₈H₇O₆N₃. Weisse Nadeln aus A. oder Eg. F. 168°. — 4,6-Dinitro-3-aminophenol, C₆H₅O₅N₂. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 231°, l. in Alkali mit orangegelber Farbe. — 4,6-Dinitro-3-aminophenolmethyläther (4,6-Dinitro-m-anisidin). Aus dem Ag-Salz des 4,6-Dinitro-3-acetaminophenols mit CH₃J durch Hydrolyse des Prod., bequemer durch Nitrierung von m-Acetanisidid mit eisgekühlter rauch. HNO₃. — *Dinitro-m-acetanisidid*, C₉H₉O₆N₃. Weisse Nadeln aus Eg., F. 146°. — 4,6-Dinitro-m-anisidin, C₇H₇O₅N₃. Aus der Acetylverb. durch Hydrolyse. Kanariengelbe Nadeln aus A., F. 208°. Lässt sich nicht in essigsaurer, wohl aber in mineralaurer Lsg. diazotieren. Die Diazoniumlsg. gibt mit HJ-Säure 4,6-Dinitro-3-jodanisol, C₇H₅O₆N₂J. Ockergelbe Schuppen aus A., F. 119°. — *Azo-β-naphtholverb.*, C₁₇H₁₃O₆N₄. Rote Nadeln aus sd. Anilin. F. 257°. (Proceedings Chem. Soc. 22. 157—58. 16/6.; J. Chem. Soc. London 89. 923—28. Juni. Finsbury. Techn. College.)

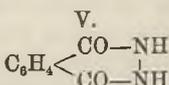
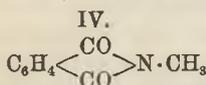
POSNER.

Carl Bülow u. Max Deseniss, *Über Umwandlungen des Phthalylacetylaceton*s. Die Umsetzung zwischen *Phthalylchlorid* u. 2 Mol. *Acetylacetonnatrium* verläuft, wie Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4379; C. 1905. I. 97) schon mitgeteilt haben, nur zum Teil n. unter B. von *Phthalylacetylaceton* (I.); partiell entsteht auch *Acetonphenylalid* (*Phthalylaceton*; II.), das alsbald in *β-Acetyl-α,γ-diketohgdrinden* (III.) übergeht.



— Destilliert man die Verb. I. längere Zeit mit Wasserdampf, oder digeriert sie mit NaOH, bezw. NaHCO₃-, Na₂CO₃- u. Ba(OH)₂-Lsg., so tritt Spaltung in *Phthal-*

säure u. Acetylaceton ein; bei Anwendung von mit NH₃ gesättigtem A. wird die S. in Phthalamid u. Phthalimid umgewandelt, u. mit 30% Methylaminlsg. bildet sich bei 100° das *N-Methylphthalimid* (IV.) vom F. 132°. — Übergießt man das Phthalylacetylaceton mit konz. H₂SO₄, so erfolgt Hydrolyse unter Abspaltung von Essigsäure u. B. von Phthalylaceton (II.), das bisher noch nicht in Substanz isoliert worden war. Federartig angeordnete Kristalle aus A.; F. 183°; wl. in Aceton, A., Bzl., Eg., Essigester; unl. in Ä., W., k. verd. Laugen; wird durch 1-tägige Einw. von NaOCH₃-Lsg. in β -Acetyl- α , γ -diketohydrinen (III.) umgelagert. — Hydrazinhydrat wandelt



das Phthalylaceton in das schon bekannte β -Phthalyhydrazin (V.) um. — Mit Semicarbazid entstand das Phthalysemicarbazid, C₈H₇O₅N₃,

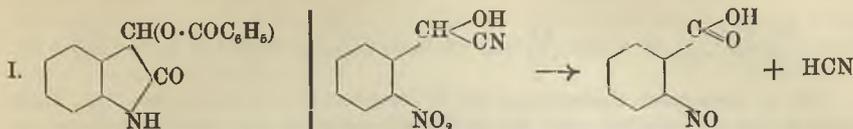
(Kristalle aus A.; F. 249°; l. in Eg., A., sd. W., k. verd. NaOH), mit p-Nitrophenylhydrazin das Phthaly-p-nitrophenylhydrazid, C₁₄H₉O₄N₃ (Blättchen aus wenig Eg.; F. 247°; l. in Eg., A.; unl. in W., wl. in k. verd. NaOH) u. mit Hydroxylamin das Oxim C₁₃H₁₁O₄N. (Zu Warzen angeordnete Nadeln aus A.; F. 169°; l. in Aceton, A., Eg., verdd. Laugen, schwerer in Bzl.; unl. in Ä., Lg. W.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2275—81. 7/7. [21/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Gustav Heller u. Heinrich G. Mayer, Derivate des o-Nitromandelsäurenitrils.

Bei der Benzoylierung des Dioxindols in Pyridin entsteht ein Monobenzoylderivat, dem HELLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 947; C. 1904. I. 1216) die Formel I. gegeben hat; die Richtigkeit dieser Auffassung konnte nunmehr durch die Synthese bewiesen werden. — Die Ausbeute an o-Nitromandelsäurenitril, NO₂·C₆H₄·CH(OH)·CN, aus o-Nitrobenzaldehyd + KCN wird besser (91 g aus 100 g Aldehyd) als l. c. angegeben, wenn man das Cyanid in mäfsigem Überschufs anwendet. Durch Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat geht das Oxynitril in die Acetylverbindung, C₁₀H₈O₄N₂, über; Kristalle aus Chlf. + Lg.; F. 52°; ll.; bildet sich ferner beim Schütteln einer gekühlten Pyridinlsg. des o-Nitromandelsäurenitrils mit Acetylchlorid. Nach letzterem Verf. wurde auch das Benzoylderivat, C₁₅H₁₀O₄N₂, dargestellt; sternförmig verwachsene Stäbchen aus A.; F. 90—91°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton, wl. in Lg.; wird durch Kochen mit konz. HCl nicht hydrolysiert u. von h. 10% ig. NaOH nur unter Zers. aufgenommen; durch kurzes Kochen mit alkoh. KOH scheint dagegen Verseifung einzutreten: beim Ansäuern fiel eine graubraune S. aus, die aus Aceton + Lg. in kurzen, zugespitzten Kristallen vom F. 230° erhalten wurde. — In konz. H₂SO₄ l. sich das benzoylierte Nitril mit nur geringer Rotfärbung, u. nach 4-stdg. Stehen ist die Umwandlung in das o-Nitrobenzoylmandelsäureamid, NO₂·C₆H₄·CH(O·CO·C₆H₅)·CO·NH₂, eingetreten; Nadeln aus Chlf. + Lg. oder aus wenig Wasser; F. 128°; ll. in k. Aceton, A., Eg., h. Bzl.; wl. in Ä., Lg. — Als eine eisgekühlte alkoh. Lsg. des Nitrils mit HCl-Gas gesättigt wurde, schied sich innerhalb 24 Stdn. ein Gemisch des Amids mit o-Nitrobenzoylmandelsäureäthylester, NO₂·C₆H₄·CH(O·COC₂H₅)·COOC₂H₅, ab, das mittels Bzl. + 2 Vol. Lg. getrennt wurde, wobei das Amid zuerst ausfiel. Der Ester scheidet sich aus A. oder Ä. + Lg. in gut ausgebildeten, großen Kristallen vom F. 72° ab. — Bei der Reduktion mit SnCl₂ + konz. HCl in A. lieferten Ester u. Amid das O-Benzoyldioxindol (I.); durch Nachbarstellung der CO-Gruppe ist hier, wie auch in anderen Ringsystemen (HELLER, (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2762; C. 1903. II. 834) die NH-Gruppe gegen Acylierung geschützt.

Bei der Einw. von verd. Alkalien auf o-Nitromandelsäurenitril entsteht, neben kleinen Mengen Di-o-nitrostilbendicarbonsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 948; C. 1904. I. 1217) o-Nitrobenzoesäure, die dem Stilbenderivat sehr ähnlich ist. Ganz

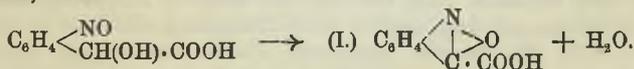
glatt erfolgt die B. der Nitrososäure beim Lösen des Nitrils in alkoh. NH_3 . Die Rk. verläuft unter Abspaltung von Blausäure:



und ist der photochemischen Einw. des Sonnenlichtes auf eine alkoh. *o*-Nitrobenzaldehydsg. ganz analog (vgl. CIAMICIAN, SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2040; C. **1901**. II. 387; SACHS, HILPERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3428; C. **1904**. II. 1213). Die *o*-Nitrosobenzoesäure zeigte die von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2064; C. **96**. II. 839) angegebenen Eigenschaften; von salzsaurer SnCl_2 -Lsg. oder Na-Sulfid wurde sie zu *Anthranilsäure* reduziert, von alkal. KMnO_4 -Lsg. zu *o*-Nitrosobenzoesäure oxydiert. — Mit Alkoholen + HCl läßt sich die Nitrososäure nicht verestern, dagegen gelingt dies leicht mit Dimethylsulfat in sodaalkal. Lsg. — *o*-Nitrosobenzoesäuremethylester, $\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOCH}_3$. Derbe Nadeln; F. 152–153°; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangefrot; bei der Reduktion entsteht *Anthranilsäuremethylester*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2334–39. 7/7. [23/6.] Lab. f. angew. Chem. der Univ.)

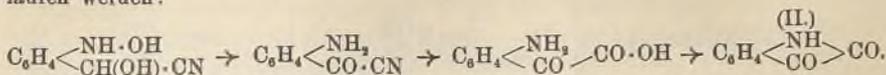
STELZNER.

Gustav Heller, *Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe*. Bei der Reduktion von Nitro- zu Aminoverbb. sind unter bestimmten Bedingungen Nitroso- u. Hydroxylaminderivate als Zwischenstufen festgestellt worden; die erste Phase der Rk. besteht jedoch wahrscheinlich in einer Anlagerung von H_2 : $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \llcorner \\ \text{O} \end{smallmatrix} \longrightarrow -\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \llcorner \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und der B. eines Dihydroxylamins, welches dann infolge Abspaltung von H_2O den Nitrosokörper liefert. Bei der Reduktion des *o*-Nitromandelsäurenitrils (vgl. das voranst. Ref.) mit Zinkstaub + Essigsäure in der Kälte tritt nun eine in Form des salzsauren Salzes falsbare Substanz auf, die als *molekulares Gemenge des Di- und Monohydroxylaminderivats* fungiert: $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{OH})_2 + \text{CN} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} + 2\text{HCl}$ und vielleicht eine chinhydronartige Konstitution besitzt, ähnlich wie das Isatyd eine molekulare Verb. von Isatin und Dioxindol ist. Die leichte Spaltbarkeit der Substanz schon durch Essigsäureanhydrid in wss. Lsg. würde — falls die Verbindungsfähigkeit mit 2 Mol. HCl dann nicht ungewöhnlich erschiene —, am besten durch Annahme eines Komplexes $-\text{NH}-\text{O}-\text{N}(\text{OH})-$ zu erklären sein. — Offenbar spielen bei der Existenzfähigkeit derartiger Doppelverb. die räumlichen Verhältnisse im Molekül eine große Rolle, denn bei der dem Nitril nahe verwandten *o*-Nitromandelsäure war eine analoge Zwischenstufe der Reduktion nicht zu beobachten. — Bei der Einw. stärkerer SS. auf die Doppelverb. wird zunächst die Dihydroxylaminkomponente angegriffen unter B. von Nitrosomandelsäurenitril, das dann mehr oder weniger vollständig verseift wird; die hierbei entstehende *o*-Nitrosomandelsäure ist jedoch unter den Versuchsbedingungen nicht beständig und geht rasch in Anthroxansäure (I; SCHILLINGER, WLEÜGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2224) über:

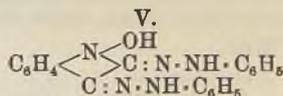
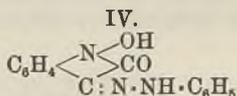
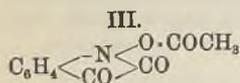


Die angenommene Konstitution letzterer S. ergibt sich aus den Beziehungen zum entsprechenden Aldehyd, der Löslichkeit in k. Na-Acetat, sowie der Indifferenz gegen acylierende Mittel, Phenylhydrazin und sd. verd. Alkali. — Die andere Komponente der Doppelverb., das Monohydroxylaminomandelsäurenitril, geht beim

Erhitzen mit HCl in Isatin (II.) über, wobei vermutlich die folgenden Phasen durchlaufen werden:



Die zu erwartende Umlagerung des Hydroxylamins in ein p-Aminophenol bleibt demnach aus. — Schüttelt man das in W. gel. salzsaure Salz der Doppelverb. mit Acetanhydrid, so bilden sich 2 Substanzen, von welchen die eine wiederum Isatin, die andere aber *N*-Acetoxyisatin ist, als dessen Stammkörper die Verb. $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{OH}$ anzusehen wäre. — Während also HCl aus der Dihydroxylaminomandelsäure beim Erwärmen nur W. abspaltet und nicht verseifend wirkt, veranlaßt Acetanhydrid bei Ggw. von W. schon bei gewöhnlicher Temperatur Verseifung und eine komplizierte Umlagerung innerhalb des Moleküls (vgl. hierzu die Ausführungen des Vfs. in LIEBIGS Ann. **332**. 286; C. 1904. II. 698 ff.). — Die für das Acetoxyisatin angenommene Formel III. ergibt sich daraus, daß Phenylhydrazin schon in der Kälte verseifend wirkt und — im Unterschied von Isatin — die O-Atome beider CO-Gruppen durch den Rest: $\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ersetzt (Verb. IV.



und V.). Das Acetoxyisatin ist weniger lebhaft rot gefärbt als Isatin. Freies Alkali verseift es sehr rasch; die beim Ansäuern resultierende farblose Substanz ist jedoch kein *N*-Oxyisatin, das nicht beständig zu sein scheint und rasch in Anthroxansäure übergeht.

o-Nitromandelsäurenitril wurde in der 6-fachen Menge w. 33%ig. Essigsäure gel. und in die rasch abgekühlte Fl. allmählich Zinkstaub eingerührt. Das noch feuchte, flockige Prod. lieferte mit HCl das Chlorhydrat $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$ in quadratischen Plättchen oder Blättern, die sich nach voraufgehender Verfärbung gegen 145° zers. Die freie Base, Mono- + Dihydroxylaminomandelsäurenitril, oxydiert sich an der Luft und wird beim Trocknen violett; ihre salzsaure Lsg. reduziert Au- und Pt-Salze nicht, gibt aber mit ammoniakal. Ag-Lsg. ein dunkelblaues Salz, das beim Erwärmen Metall abscheidet. — *o*-Nitrosomandelsäurenitril, $\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CN}$, bildet sich bei kurzem Erwärmen einer wss. Lsg. des Chlorhydrats mit konz. HCl zu etwa 40% der Theorie. Schwach bläulich glänzende Nadeln aus W.; F. 210° ; ll. in h. Eg., schwerer in Chlf.; swl. in Ä., Lg.; beim Kochen mit verd. NaOH entsteht Anthroxansäure (I.); die Reduktion mit $\text{FeSO}_4 + \text{NH}_3$ führt zum Dioxindol, das vom Luftsauerstoff in Isatyd (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 946; C. 1904. I. 1216) umgewandelt wird; beim Erwärmen mit $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH}$ erhält man dagegen durch Reduktion primär entstandener Anthroxansäure Isatinsäure. — Zur Darstellung der Anthroxansäure (Nadeln aus W.; F. 200° unter Aufschäumen) löst man *o*-Nitrosomandelsäurenitril in konz. HCl und erhitzt längere Zeit zum schwachen Sieden; Nebenprod. ist Isatin (II.). — *N*-Acetoxyisatin (III.) scheidet sich beim Schütteln einer wss. Lsg. des Mono- + Dihydroxylaminomandelsäurenitrilchlorhydrats mit Acetanhydrid unter Rotfärbung der Fl. in flachen Nadeln ab. Ausbeute 87% der Theorie. Orangerote Platten aus Bzl.; F. $151\text{--}152^\circ$; ll. in h. A., Chlf., Aceton, etwas schwerer in Ä.; swl. in Lg. und W.; gibt die Indopheninkr.; in wenig Alkali mit violetter, in mehr mit bald verblassender gelber Farbe l.; beim Ansäuern dieser Lsgg. fallen (nach vorübergehender Violettfärbung) Nadeln von Anthroxansäure aus. — Aus einer alkoh., mit Phenylhydrazin versetzten Lsg. der Acetylverb. kristallisieren nach einiger Zeit gelbgrüne, swl. Blätter von

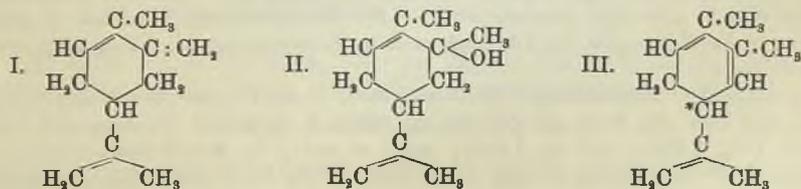
N-Oxyisatinmonophenylhydrizon (IV.) aus; F. 220°; l. in verd. Alkali. — Bei 1-stdg. Kochen der mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzten alkoh. Lsg. des Acetylderivats erhält man dagegen das II. *N-Oxyisatinbisphenylhydrizon* (V.); gelbe Nadeln aus Chlf. + Lg.; F. 169°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2339—46. 7/7. [23/6.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.)
STELZNER.

J. Bougault, *Über die Cinnamenylparakonsäure*. Bei der Wiederholung der Verss. von FIRTIG u. BATT (LIEBIGS Ann. 331. 151; C. 1904. I. 1211) zum Zweck der Darst. von Cinnamenylisokrotonensäure fand Vf., dafs bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit Bernsteinsäure nicht die erwartete S., sondern Cinnamenylparakonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \overline{CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, entsteht, wenn man eine Erhitzung dieser S. mit W. vermeidet. F. 145°, swl. in W., Bzl., PAe., wl. in Ä. und Chlf., etwas leichter in k. A. (zu 0,5—0,6%), ll. in h. A., wird aus seiner Lsg. in Sodalg. durch SS. sofort, aus seiner Lsg. in Natronlauge erst nach Stunden wieder gefällt, d. h. nachdem die entstandene I. Cinnamenylitamalsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, wieder in die unl. Cinnamenylparakonsäure übergegangen ist. Durch Kochen mit W. wird die letztere S. in *Cinnamenylisokrotonensäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, verwandelt, während sie, richtiger die Cinnamenylitamalsäure, in alkal. Lsg. in der Siedehitze beständig ist. Die Cinnamenylparakonsäure fixiert leicht 2 Atome Brom; das Dibromid bildet Kristalle, F. 205° unter Zers., swl. in den üblichen Lösungsmitteln, zers. sich mit sd. Sodalg. unter B. von NaBr, Benzaldehyd und anderen Prodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1539—41. [25/6.*])

DÜSTERBEHN.

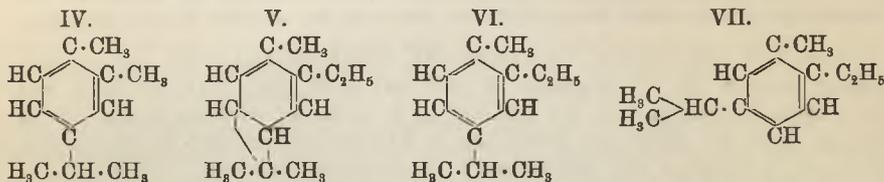
August Klages, *Über die Reduktion partiell hydrierter Benzole*. Behufs Ergänzung der bei den Styrolen und Styrolenen gesammelten Erfahrungen über die Reduktion der Doppelbindungen (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1721. 2302; C. 1904. I. 1515; II. 214) hat Vf. sich seit etwa zwei Jahren (vgl. LEMBERT, Dissertation, Heidelberg 1905) auch mit der *Reduktion von Dihydro- und Tetrahydrobenzolen* beschäftigt. Hierüber soll später berichtet werden. Veranlassung zur vorliegenden Mitteilung ist das Erscheinen der Abhandlung von RUPE und LIECHTENHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1119; C. 1906. I. 1344) über die Einw. von $CH_3 \cdot MgJ$ auf Carvon.

A. Klages u. Fritz Sommer: *Über $\Delta^{2,6,8(9)}$ -Menthatriene und ihre Umwandlung in p-Cymole*. Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Carvon u. der Zers. des Prod. mit verd. H_2SO_4 haben RUPE und LIECHTENHAN ein jodhaltiges Rohmaterial erhalten, das nach dem Reinigen mit alkoh. KOH und wiederholtem Fraktionieren einen mit Na + Amylalkohol reduzierbaren KW-stoff $C_{11}H_{16}$ lieferte, dem seine Entdecker Formel I. beilegen. Vf. haben aus Carvon und Methylmagnesiumbromid oder -jodid und Zers. der Prodd. mit eiskalter konz. NH_4Cl -Lsg. — wodurch das Auftreten jodhaltiger Verunreinigungen vermieden wurde — das 2-Methylcarveol (II.) dargestellt und dieses alsbald durch Wasserabspaltung in den



KW-stoff $C_{11}H_{16}$ übergeführt. Für letzteren bevorzugen sie die Formel III. eines

2-Methyl- $\Delta^{2,6,8(9)}$ -menthatriëns, u. zwar wegen des leichten Übergangs in 2-Methylcymol (IV.). Diese Isomerisation zum echten Benzolderivat, bei welcher die durch das asym. C-Atom in Stellung 4 bedingte optische Aktivität verschwindet, tritt partiell schon beim Kochen des Methylcarveols mit Oxalsäure, vollständiger bei mehrstündigem Erhitzen mit 2%ig. Eg.-HCl, ein. — Ganz ebenso verhielt sich das 2-Äthylcarveol, während es beim 2-Phenylderivat überhaupt nicht mehr gelang, das 2-Phenylmenthatriën frei von 2-Phenylcymol abzuscheiden. — Die in letzterem Falle so außerordentlich leicht eintretende Isomerisation läßt sich am einfachsten durch die Annahme einer intermediären B. von Trimethylenderivaten erklären. Die



Stelle, an welcher sich dann der Dreiring bei der schließlichen B. des Benzolderivates wieder öffnet, ist bei dem 2-Methylmenthatriën ohne Belang, da wegen des symm. Baues des Moleküls hier immer ein 2-Methyl-p-cymol (IV.) entstehen muß; die Aufspaltung der Trimethylenzwischenphase (V.) des Äthylmenthatriëns kann dagegen entweder zum 2-Äthyl-p-cymol (VI.) oder zum 2-Äthyl-m-cymol (VII.) führen. Um eine Entscheidung treffen zu können, haben Vff. die Synthese der p-Verb. in Angriff genommen.

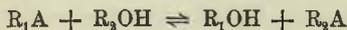
2-Methyl- $\Delta^{6,8(9)}$ -menthadiëno(2) (2-Methylcarveol; II.) entstand in fast quantitativer Menge, als Carvon langsam in äth. $CH_3 \cdot MgBr$ -Lsg. eingetragen und das Gemisch nach 1-stdg. Stehen mittels NH_4Cl zerlegt wurde. Öl von wenig ausgeprägtem Geruch; Kp_{14} , 111°; $D^{20,4}$, 0,9471; $n_D^{20,4} = 1,4911$; $[\alpha]_D^{20,4} = +36,08^\circ$; Mol.-Refrakt. 50,74. — 2-Methyl- $\Delta^{2,6,8(9)}$ -menthatriën (III.) bildet sich direkt und mit vorzüglicher Ausbeute, wenn man das Prod. aus Carvon + $CH_3 \cdot MgBr$ in auf -5° abgekühlte 40%ige H_2SO_4 unter Turbinieren einfließen läßt. Öl; Kp_{15} , 82–83°, Kp_{748} , 197°; $D^{21,1}$, 0,8724; $n_D^{21,1} = 1,5000$; $[\alpha]_D^{21} = +69,12^\circ$; Mol.-Refrakt. 49,86; bei wiederholtem Fraktionieren im Vakuum sinkt das Drehungsvermögen. — Durch Erhitzen des Methylcarveols mit wasserfreier Oxalsäure auf 125° entsteht ein inaktives Gemisch von Methylmenthatriën mit viel 2-Methyl-p-cymol (IV.); letzteres bildet sich allein, wenn man den KW-stoff III. 5 Stdn. mit 2%ig. Eg.-HCl kocht. Dünfl., ausgesprochen cymolartig riechendes Öl; Kp_{18} , 86–87,5°, Kp_{732} , 198°; $D^{21,4}$, 0,8729; $n_D^{21,1} = 1,4991$; Mol.-Refrakt. 49,79. — Löst sich leicht in der 4-fachen Menge 6% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 unter B. zweier isomerer Monosulfosäuren, von welchen die eine in Form ihres Hydrates fest ist, während die andere ölig bleibt u. durch Absaugen entfernt werden kann. α -Sulfosäure. Das Hydrat kristallisiert aus wenig W. in Nadeln, die zwischen 86–100° schm. — Chlorid. Kristallm. — Anilid, $C_{17}H_{21}O_2NS$. Schiefe Prismen aus A.; F. 186–187°. — β -Sulfosäure. Öl; auch das Chlorid ist ölig, während das Anilid, $C_{17}H_{21}O_2NS$, leicht in glasklaren Tafeln vom F. 135–136° erhalten wird. — Bei der Behandlung mit Brom + Aluminium in der Kälte geht das 2-Methylcymol in Tetrabrom-o-xylol, $(CH_3)_2C_6Br_4$, vom F. 261° über.

2-Äthyl- $\Delta^{6,8(9)}$ -menthadiëno(2) (2-Äthylcarveol), $C_{12}H_{20}O$, aus Carvon und $C_2H_5 \cdot MgBr$ und Zers. des Prod. mit NH_4Cl ; nur schwach riechendes Öl; Kp_{14} , 118,5 bis 119,5°; D^{21} , 0,9302; $n_D^{21} = 1,4879$; $[\alpha]_D^{21} = +31,17^\circ$; Mol.-Refrakt. 55,73. — 2-Äthyl- $\Delta^{2,6,8(9)}$ -menthatriën, $C_{11}H_{18}$, durch Zers. der Mg-Verb. mit 30%ig. H_2SO_4 bei -5° dargestellt; dünfl. Öl von wenig ausgesprochenem Geruch; $Kp_{13,5}$, 100–101°;

D^{18}_4 , 0,8859; $n_D^{18} = 1,5041$; $[\alpha]_D^{18} = +86,19^\circ$; Mol.-Refrakt. 54,18. — Ging bei 5-stdg. Kochen mit Eg.-HCl in 2-Äthylcymol, $C_{12}H_{18}$, über; cymolartig riechendes, inaktives Öl; $K_{P_{19}}$, 103° , $K_{P_{754}}$, 214° ; $D^{21,1}_4$, 0,8665; $n_D^{21,1} = 1,4965$; Mol.-Refrakt. 54,67. — Die *Sulfosäure* scheidet sich beim Zufügen von Eis zum Sulfurierungsgemisch als Öl ab, das bald zu in W. l. Kristallen erstarrt. — Durch Brom + Aluminium wurden die Äthyl- u. Isopropylgruppe abgesprengt, u. es entstand *Pentabromtoluol*, $CH_3 \cdot C_6Br_5$. Nadeln; F. 283° ; wl. in A., leichter in h. Bzl. — 2-Phenyl- $\Delta^{2,8,8(9)}$ -menthadienol-2 (2-Phenylcarveol), $C_{16}H_{20}O$, bildet sich, wenn man das Prod. aus Carvon + $C_6H_5 \cdot MgBr$ mit Eis + NH_4Cl zers.; viskoses Öl von schwachem Geruch; $K_{P_{12}}$, $159-160^\circ$; $D^{15,1}_4$, 1,0156; $n_D^{15,1} = 1,5562$; $[\alpha]_D^{15,1} = +81,42^\circ$; Mol.-Refrakt. 71,96. — Führt man das Phenylcarveol mittels HCl-Gas in das Chlorid über u. erhitzt dieses mit Pyridin auf 140° , so entsteht in schlechter Ausbeute ein KW-stoff $C_{16}H_{18}$ ($K_{P_{11}}$, $149-150^\circ$; $\alpha_D^{19,8} = +4,31^\circ$), der ebenso wie der aus dem rohen Carbinol u. Oxalsäure bei 120° erhaltliche KW-stoff ($K_{P_{10}}$, $147-148^\circ$; $\alpha_D = +2,04^\circ$) aus nur wenig 2-Phenyl- $\Delta^{2,8,8(9)}$ -menthatrien u. viel 2-Phenylcymol besteht. Ersteren KW-stoff gewinnt man annähernd frei von Isomeren, wenn man das Prod. aus Carvon + $C_6H_5 \cdot MgBr$ mit eiskalter 30%ig. H_2SO_4 zerlegt. Öl; $K_{P_{13}}$, 152 bis 153° ; $D^{18,3}_4$, 0,9882; $n_D^{18,3} = 1,5631$; $[\alpha]_D^{18,3} = +110,2^\circ$ (nimmt beim Fraktionieren erheblich ab; meist erhält man nur Gemische mit $80-90^\circ$ Drehung); Mol.-Refrakt. 69,02. — Die Isomerisation zum inaktiven 2-Phenyl-p-cymol, $C_{16}H_{18}$, wird durch 5-stdg. Kochen mit 1%ig. Eg.-HCl leicht erreicht; stark lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch; $K_{P_{14}}$, $153-154^\circ$, $K_{P_{752}}$, 268° ; $D^{13,8}_4$, 0,9822; $n_D^{18,8} = 1,5670$; Mol.-Refrakt. 69,47. — Die mit 6% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 dargestellte *Sulfosäure* verwandelte sich an feuchter Luft in Kristalle des Hydrats. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2306—15. 7/7. [18,6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

William Augustus Tilden u. Frederick George Sheppard, *Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf d-Limonennitrosochlorid*. Die α - u. β -Nitrosochloride wurden gesondert untersucht, lieferten jedoch Prodd. gleicher Zus. Aus dem β -Nitrosochlorid (15 g) entsteht mit Methylmagnesiumjodid (3,5 g Mg, 25 g CH_3J) eine Verb., $C_{20}H_{32}ON_2Cl_2$. Farblose Kristalle aus A. F. 150° . $[\alpha]_D = +130,5^\circ$, unl. in Alkali u. SS.; sl. in Ä., Chlf., Bzl.; zwl. in A. Wird von sd. wss. Kalilauge nicht verändert. Alkoh. KOH spaltet HCl ab. Aus dem α -Nitrosochlorid entsteht eine isomere Verb. $C_{20}H_{32}ON_2Cl_2$, vom F. 42° . $[\alpha]_D = +213^\circ$. Beide Verbb. sind also aus dem bimolekularen Nitrosochlorid, $(C_{10}H_{16}ONCl)_2$, durch Abspaltung eines Atoms Sauerstoff entstanden. Die α -Verb. liefert mit der gleichen Menge PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur eine Verb. $C_{20}H_{32}N_2Cl_4$. Faserige Kristalle aus Eg. F. 139° . $[\alpha]_D = +220^\circ$ in Chlf., unl. in Alkalien u. SS., l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Verb. aus dem β -Nitrosochlorid liefert eine analoge Verb. vom F. 164° , die aber leicht HCl abspaltet. Führt man die HCl-Abspaltung durch Kochen mit A. zu Ende, so entsteht eine Verb. $C_{20}H_{30}N_2Cl_2$. Nadeln vom F. 148° . $[\alpha]_D = +134,8^\circ$ in Chlf. Die entsprechende α -Verb. bildet Prismen aus A. F. 113° . $[\alpha]_D = +206,5^\circ$. (Proceedings Chem. Soc. 22. 162. 16/6.; J. Chem. Soc. London 89. 920—23. Juni. London. Royal College of Science.) POSNER.

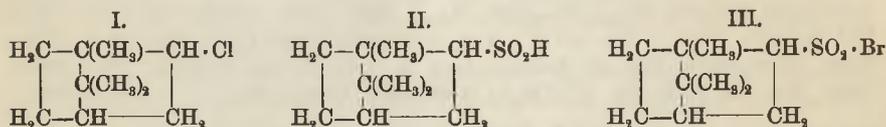
G. Bruni und A. Contardi, *Über die doppelte Umsetzung zwischen Alkoholen und zusammengesetzten Estern*. Die früheren Arbeiten über den Umsatz:



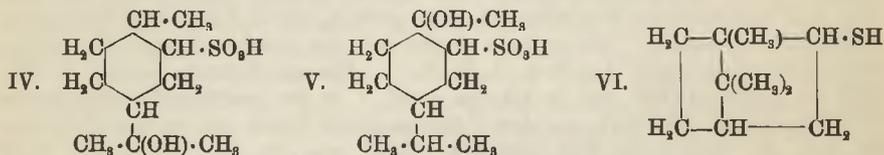
werden zusammengestellt und durchgesprochen. Die Vff. suchen, das Gleichgewicht bei dem Umsatz von beiden Seiten her zu erreichen. Sie arbeiten zu dem Ende mit einem System, das bei der Rk. homogen bleibt, und das eine sichere quanti-

tative Analyse erlaubt. Sie verwenden *Menthol*, dessen Ester wesentlich stärker drehen als die Muttersubstanz, und inaktive Äthylester. Mit Äthylacetat und Benzozat ist keine Umsetzung zu bemerken, wohl aber mit Oxalat und Malonat. Doch können bei diesen beiden Umsetzungen gemischte Ester entstehen. Darum werden die quantitativen Messungen mit *Acetessigester* angestellt. $[\alpha]_D^{20}$ für Menthol in Acetessigester ist $-47,25^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$ für Menthylacetacetat in A. ist $-64,63$. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Rk. statt, bei 100° stellt sich in etwa einem Tag das Gleichgewicht her, bei 80° geht die Rk. sehr langsam; nach 155 Stunden wird das Gleichgewicht noch nicht erreicht. Das Gleichgewicht scheint von der Temperatur unabhängig zu sein. Die Verf. versuchen, ihre Messungen nach der Formel für eine Rk. zweiter Ordnung zu berechnen, doch ohne Erfolg. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 637—44. 2/6.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Borsche u. W. Lange, *Über Thioborneol und einige andere schwefelhaltige Derivate des Kampfans*. Im Anschluß an ihre Arbeit über Hexahydrobenzolsulfosäure und -thiophenol (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 392; C. 1906. I. 840) haben Vff. analoge Vers. in der Kampfanreihe angestellt. Sie führten *Pinenhydrochlorid* (I.) in das Mg-Derivat (vgl. HOUBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3695; 38. 3799; C. 1902. II. 1458; 1906. I. 32; HESSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1127; C. 1906. I. 1423) und dann mit SO_2 in die *Kampfan-2-sulfinsäure* (II.) über. Abweichend von der Hexahydrobenzolverb. liefs sich letztere nicht mit KMnO_4 zur Sulfosäure oxy-



dieren. Bei der Einw. von Brom auf das Na-Salz der Sulfinsäure entstand zwar glatt das *Kampfan-2-sulfobromid* (III.), aber bei der Verseifung gab auch dieses eine S., die um 1 Mol. H_2O reicher war als die erwartete S. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{SO}_3\text{H}$. — Vff. bezeichnen die so gewonnene Verb. vorläufig als *Kampfanhydratsulfosäure*, da es noch unentschieden ist, ob ihr die Formel IV. oder V. zukommt. — Mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ läfst sich das Sulfobromid ziemlich glatt zum *Kampfan-2-sulfhydrat* [*Thioborneol* (VI.)] reduzieren, das man jedoch bequemer auf dem von WUYTS und COSYNS (Bull. Soc.



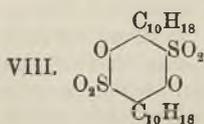
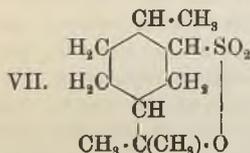
Chim. Paris [3] 29. 689; C. 1903. II. 564) angegebenen Wege aus Kampfyilmagnesiumchlorid und Schwefel gewinnt. Das gut kristallisierende, aber recht veränderliche Merkaptan geht durch Alkylierung und Anlagerung von Alkyljodiden in sehr charakteristische *Dialkylkampfylysulfoniumjodide* über.

Die Darst. von *Kampfyilmagnesiumchlorid* (I.) gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man 172 g durch Vakuumdestillat. gereinigtes Pinenhydrochlorid in 100 ccm Ä. l. u. auf dem Wasserbade mit 24 g mit Hilfe von Bromäthyl frisch angesättem Mg kocht. — Zur Umwandlung in *Kampfan-2-sulfinsäure* (II.) sättigt man die gekühlte Fl. mit SO_2 , fügt Eis hinzu, zerlegt mit $25\%_{ig}$ H_2SO_4 , hebt die äth. Schicht ab und schüttelt wiederholt mit $10\%_{ig}$ KOH durch. Im Ä. verbleiben dann die neutralen Nebenprodd.; beim Behandeln derselben mit Wasserdampf gehen zunächst

Borneol und unverändertes Chlorkampfan über; dann folgt langsam *Dikampfyl* (gefiederte Kriställchen; F. 83°), und im Rückstande hinterbleibt eine nicht kristallisierende Substanz, die vielleicht *Dikampfylsulfoxyd*, $(C_{10}H_{17})_2SO$, ist. — Die aus der alk. Lsg. durch verd. H_2SO_4 fällbare Kampfansulfinsäure ist ein im Eis-Kochsalz-Gemisch gelatinisierender Sirup, der sich beim Aufbewahren langsam zers., schwerer als W. und darin wl. ist. Das K-Salz ist in W. ll., das Na-Salz, $C_{10}H_{17}SO_3Na$, kristallisiert. — Erwärmt man die Sulfinsäure mit CH_3J in alcoh. $NaOC_2H_5$ -Lsg., so geht sie in *Methylkampfylysulfon*, $C_{10}H_{17} \cdot SO_2 \cdot CH_3$, über; Blättchen aus A., Nadeln aus sehr verd. A.; F. 57—58°. — Mit Chinonen vereinigt sich die Sulfinsäure zu Dioxyarylsulfonen; so entsteht mit Benzochinon in w. W. das *1,4-Dioxyphenylkampfylysulfon*, $C_{10}H_{17} \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$; Kriställchen aus Bzl. oder Eg., F. 186 bis 187°. — *Kampfylysulfobromid* (III.) bildet sich fast quantitativ beim Zufügen von Brom zur eisgekühlten, wss. Lsg. des Na-Salzes der Sulfinsäure als schweres Öl, das frisch dargestellt fast geruchlos ist, aber bald infolge partieller Zers. nach SO_2 riecht; bei der Dest., auch im Vakuum, zerfällt es unter SO_2 - und HBr-Entw.; das Kondensat erstarrt kristallinisch, ist aber nicht einheitlich. — Durch Einleiten von NH_3 in die Ä.-Lsg. des Bromids erhält man *Kampfylysulfamid*, $C_{10}H_{17} \cdot SO_2 \cdot NH_2$; Kristalle aus Bzl. + Ig.; F. 122—123°. — Das bei der Reduktion des Bromids mit $Sn + HCl$ resultierende Prod. zerfiel bei der Dest. mit Wasserdampf in einen halbfesten, flüchtigen und einen festen, nicht flüchtigen Anteil. Ersterer spaltet sich beim Fraktionieren für sich in einen fl. bleibenden Vorlauf, in einen bei 205—215° sd., bald erstarrenden Anteil, der sich als *Thioborneol* (VI.) erwies, und einen nicht unzers. destillierbaren Rückstand von Kampfyldisulfid. — Aus den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Prodd. liefs sich durch A. eine Verb. der Zus. $C_{15}H_{26}S$ extrahieren, die Vff. als *Verb. von Kampfyldisulfid mit Kampfan*, $(C_{15}H_{26}S)_2 = C_{30}H_{54}S_2 + C_{10}H_{18}$, auffassen. Blättchen aus A.; F. 121—122°. — Trägt man in eine eisgekühlte, äth. Kampfylmagnesiumchloridlsg. langsam Schwefelpulver ein, erwärmt nach Ablauf der unter Temperatursteigerung eintretenden Rk. noch einige Zeit u. zerlegt dann mit verd. HCl, so enthält die äth. Schicht ein Gemisch, dessen mit Dampf leichter flüchtige Anteile aus Thioborneol bestehen, während die schwerer flüchtigen Stoffe als Kampfyldisulfid und *Dikampfyl* erkannt wurden. — Das Thioborneol riecht bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach, und zwar zugleich kampfer- und merkaptanartig; fast unl. in W., sl. in Alkalilaugen u. organischen Solvenzien; aus verd. A. erhält man es als klebrige Kristallmasse, die, ohne einen scharfen F. zu zeigen, bei etwa 50° fl. geworden ist. Mit $HgCl_2$ in A. liefert das Merkaptan die Verb. $C_{10}H_{17} \cdot S \cdot HgCl$ als weisses Pulver, das sich oberhalb 300° zers., ohne zu schm.; Pb-Acetat fällt das Bleisalz, $(C_{10}H_{17} \cdot S)_2Pb$, in glänzenden gelben Kriställchen. — Der Luftauerstoff oxydiert Thioborneol zu alkal. *Dikampfyldisulfid*, $[C_{10}H_{17} \cdot S-]_2$; Kristallflocken aus wss. A.; F. 121°. — Zur Gewinnung des *Methylkampfylysulfids*, $C_{10}H_{17} \cdot S \cdot CH_3$, kochten Vff. das aus $C_{10}H_{17} \cdot MgCl$ und Schwefel entstehende Rohprod. 1 Tag mit CH_3J , zers. dann mit Eis + verd. HCl und fraktionierten den ätherlöslichen Teil des entstehenden Gemisches im Vakuum. Die Hauptfraktion ($K_{P_{16}}$, 105—120°) lieferte dann den Thioäther als gelbes, widerlich riechendes Öl vom $K_{P_{16}}$, 110—115° in befriedigender Menge. — Bei 4-stdg. Erwärmen mit W. + CH_3J ging das Öl in *Dimethylkampfylysulfoniumjodid*, $(C_{10}H_{17})_2S(CH_3)_2 \cdot J$, über; geruchlose Platten aus W.; F. 148—148,5°; zerfällt beim Umlösen aus W. partiell in Sulfid und Alkyljodid; mit Ag_2O bildet sich das hygroskopische, stark alkal. *Hydroxyd*; Blättchen; F. 140—141°. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{26}S)_2PtCl_6$. Braune, kugelige Kristallaggregate; F. 142—143°.

Das K-Salz, $C_{10}H_{18}(OH) \cdot SO_3K$, der *Kampfanhydratsulfosäure* (IV. oder V.) wurde durch Oxydation von K-Kampfansulfinat mit $KMnO_4$, sowie durch 1-tägiges Erwärmen des Kampfansulfobromids mit 10% ig. KOH gewonnen. Schuppen oder

Nadeln aus A., die bei 125° kein W. verlieren. — Mit PCl_5 läßt sich nur das Hydroxyl des Schwefelsäurerestes, nicht aber auch das alkoh. Hydroxyl durch Cl ersetzen; die Möglichkeit, ein gechlortes Sulfochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$, darzustellen, und dieses durch Reduktion in ein Mercaptan, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\cdot\text{SH}$, der Meathonreihe umzuwandeln, war mithin nicht gegeben. — Zu mit Lg. überschichtetem, trockenem, kampfanhydratsulfosaurem Kalium wurde PCl_5 in kleinen Mengen hinzugefügt, 1 Stde. erwärmt und mit Eiswasser zersetzt. Das *Kampfanhydratsulfochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$, hinterließ dann beim Verdunsten des Lg. in Kristallen vom F. ca. 95°, die sich weder durch Umlösen, noch durch Dest. im Vakuum weiter reinigen ließen. — Bei der Reduktion mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ ergab das Chlorid, neben fl.,



mit Wasserdampf flüchtigen Prodd., eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$, in der ein intramolekulares (VII.), vielleicht aber auch ein intermolekulares (VIII.) *Anhydrid der Kampfanhydratsulfosäure* vorliegt. Kriställchen aus Methyl- oder Äthylalkohol;

F. 163°; unl. in W. und k., verd. KOH; wird durch mehrstündiges Erwärmen mit Ätzkali zu kampfanhydratsulfosaurem Salz aufgespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2346—56. 7/7. [25/6.] Göttingen. Allgem. chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

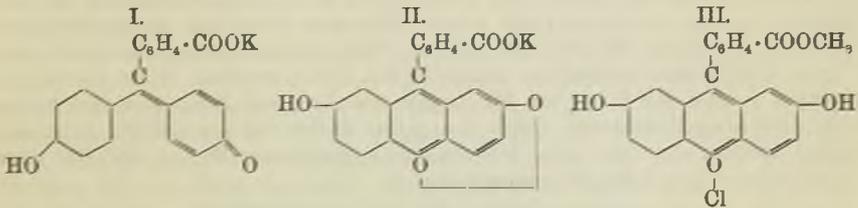
E. Jungfleisch und H. Leroux, *Über einige Bestandteile der Guttapercha von Palaquium Treubi*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 241.) Nachzutragen ist folgendes. α -*Paltreubylacetat*, klinorhombische Prismen, 0,8018 : 1 : ?, $\gamma = 121^\circ$. — β -*Paltreubylacetat*, klinorhombische Prismen, 1,4687 : 1 : 4,4930. Die Chloroformlag. des *Paltreubins* färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 braun. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 5—16. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Arthur G. Green und Percy E. King, *Zur Konstitution der Phenol- und Hydrochinonphtaleinsalze*. In einer früheren Abhandlung haben sich bereits GREEN und PERKIN (J. Chem. Soc. London 85. 398; C. 1904. I. 1443) gegen die Ansicht ausgesprochen, daß die Färbung der Salze von Phenol- u. Hydrochinonphtaleinen auf das Vorhandensein von dissociierten Ionen in den Lsgg. zurückzuführen ist, und diesen Salzen die chinoiden Formeln I. und II. beigelegt. Demgegenüber halten R. MEYER u. SPENGLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1318; C. 1905. I. 1495) jedoch an der früheren Auffassung MEYERS fest, nach welcher die gefärbten Phtaleinsalze Laktonderivate sein sollen; als Ursache der Färbung sehen sie jetzt jedoch nicht mehr die Ionisation an, vielmehr finden sie eine Erklärung für das Auftreten der Farbenercheinungen in dem Vorliegen von „*Halochromie*“, bezw. in dem Vorhandensein einer „*Carboniumvalenz*“. Vf. erklären offen, daß sie auf Grund der bisher vorliegenden Arbeiten BAEYERS sich noch keine Vorstellung darüber haben machen können, wie sich die Gruppe $\text{C}\sim\text{O}$ von $\text{C}=\text{O}$ unterscheiden soll, und glauben nach wie vor, daß das Fehlen oder Vorhandensein der Färbung durch Unterschiede in der Konstitution bedingt sei. — Es ist ihnen dann auch in der Tat gelungen, *gefärbte Estersalze von Phenol- und Hydrochinonphtaleinen* darzustellen, die allerdings weit weniger beständig u. vor allem viel leichter verseifbar sind als die analogen Fluoresceinsalze. — Hiernach existieren nur noch graduelle Unterschiede zwischen Phenol- und Hydrochinonphtaleinen einerseits und Resorcinphtaleinen andererseits: Bei allen dreien zeigt sich die Erscheinung der Tautomerie; bei ersteren ist die Lakton-, bei letzteren die chinoide Form begünstigt.

Wie schon R. MEYER und SPENGLER andeuteten, wird durch alkal. Medien die Alkylierung des Phenolhydroxyls, durch neutrale oder saure Medien die Alky-

lierung des Carboxylhydroxyls begünstigt; Vff. stellten die gesuchten chinoiden Estersalze deshalb in der Weise her, daß sie in alkoh. HCl, eventuell noch unter Zusatz eines stark wasserentziehenden Mittels, arbeiteten oder mit Dimethylsulfat alkylierten. — Erhitzt man eine alkoh. Lsg. von *Phenolphthalein* mit H_2SO_4 oder unter Einleiten von HCl-Gas, so färbt sie sich orange und liefert beim Eingießen in W. einen rosenroten Nd.; blieb das Gemisch stehen, so wurde die Fällung allmählich weiß. — Weit vollständiger wird die Alkylierung bei kurzem Kochen mit Dimethylsulfat; hierbei bildet sich eine dunkelrote Fl., die dem chinoiden Methyl-ester in Form seines Sulfats oder Methylsulfats enthält. Verdünnt man sie mit Chlf. u. bringt einen Tropfen auf Filtrierpapier, so entsteht ein roter Fleck, dessen Farbe sich unter der Einw. von NH_3 -Dämpfen in Orange umändert (B. des freien Esters), sich aber mit HCl wieder herstellt. Leider gelang die Entfernung des überschüssigen Dimethylsulfats nicht ohne gleichzeitige Verseifung des Phtalein-esters. — Vff. leiteten nunmehr in eine mit $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ gesättigte, methylalkoh. Phenolphthaleinlsg. HCl-Gas ein und gossen dann die dunkelrote Lsg. in dünnem Strahl in eiskaltes, schwach angesäuertes W. ein. Hierbei fiel ein scharlachroter, voluminöser Nd. aus, der, zwischen Fließpapier abgepresst, bei der ZEISEL- schen Methoxylbestimmung annähernd (4,1 statt 4,5% CH_3) den auf die Formel $C_{19}H_{13}O_2 \cdot COOCH_3$ berechneten Wert ergab. — Der demnach vorliegende *chinoide Phenolphthaleinmethylester* (Formel analog I) ist sehr zersetzlich; bei 12-stdg. Einw. von W. oder kurzer Berührung mit A. entfärbt er sich vollständig; beim Trocknen im Vakuum wird er, unter Veränderung der Farbe von dunkelrot in rosenrot, bereits zur Hälfte verseift. Wss. Sodaleg. l. ihn mit der bekannten Rotfärbung klar auf und scheidet dann auf Säurezusatz farbloses Phenolphthalein ab; hierdurch ist bewiesen, daß sich kein Laktonester gebildet hatte.

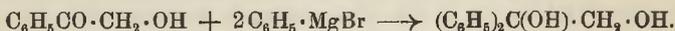
Der *chinoide Hydrochinonphthaleinmethylester* ist weit leichter erhältlich; als in eine Lsg. des Phtaleins in 5 Tln. Methylalkohol $\frac{1}{2}$ Stde. HCl-Gas eingeleitet worden war, hatte sich nach 12-stdg. Stehen das *Chlorid* (III.) als dunkelrote



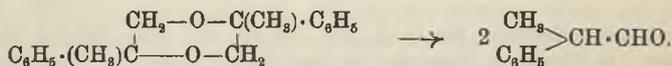
Kristallmasse abgeschieden, die in \bar{A} . unl., in W. aber mit rötlicher Orangefarbe etwas l. war. In trockenem Zustande ist das Chlorid stabil, u. auch beim Kochen mit W. wird es nur langsam verseift; mit wss. Alkalien bilden sich die violetten Lsgg. der Hydrochinonphthaleinsalze. Bei 215–220° schm. das Chlorid unter Entw. von CH_2Cl und HCl und unter Zurücklassung von Hydrochinonphthalein. — Das analog konstituierte *salzsaure Salz des Hydrochinonphthaleins*, $C_{20}H_{18}O_6Cl$, bildet sich leicht beim Einleiten von HCl in eine w. Eg.-Lsg. des Phtaleins; beim Erkalten fällt es in glitzernden, roten Kristallen aus, die in Berührung mit W., A. oder alkoholhaltigem \bar{A} . sich momentan entfärben. — Der *freie chinoide Methylester des Hydrochinonphthaleins* scheidet sich als dunkelschokoladenbrauner Nd. ab, wenn man zur eiskalten, wss. Lsg. des Chlorids Na-Dicarbonat oder -Acetat hinzufügt. Jedoch schon während des Trocknens hatte sich das Prod. etwa zur Hälfte verseift; beim Lösen in A. entstand eine tief grüne, sich bald rot färbende Fl. Beim Behandeln mit HCl bildete sich das Chlorid zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 2365–71. 7/7. [18/6.] Leeds. Univ.)

STELZNER.

R. Stoermer, *Synthese von Aldehyden und Ketonen aus asymmetrisch substituirtten Äthylenglykolen u. deren Äthern.* (Mitarbeiter: **E. Schenck** zu Schweinsburg, **Fr. Sibbern-Sibbers** u. **P. Riebel**.) Die vor kurzem erschienenen Veröffentlichungen von **BÉHAL** u. **SOMMELET** (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 300; **C. 1904**. I. 1133), **FOURNEAU** u. **TIFFENEAU** (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1458. 1595; **141**. 662; **C. 1905**. II. 235. 237. 1628), **KLAGES** u. **KESSLER** (S. 53), sowie **PAAL** u. **WEIDENKAFF** (S. 242) über zum Teil den gleichen Gegenstand, veranlassen Vf., über eine Reihe von Verss. zu berichten, die allerdings noch nicht völlig abgeschlossen sind. Der leitende Gedanke war, *Phenoxy-* u. *Äthoxyessigester* mit Hilfe von Alkylmagnesiumsalzen in *Glykoläther* zu verwandeln, diese zu verseifen u. die *Glykole* dann durch Wasserabspaltung in *Aldehyde* zu verwandeln. Hierbei zeigte sich, daß die Glykoläther zwar leicht zu erhalten sind, die Überführung derselben in die Aldehyde aber sehr ungleich verläuft, u. zwar bei den Äthylderivaten meist sehr leicht, bei den Phenylverb. dagegen mit nur geringer Ausbeute. Glücklicherweise ließen sich jedoch die bequemer u. billiger darstellbaren Phenoxyverb. durch Erhitzen mit alkoh. KOH unter Druck in die reaktionsfähigeren Äthoxy- und Oxyverb. umwandeln, so daß eine große Reihe neuer Aldehyde bequem zugänglich gemacht werden konnte. — Wurde das $C_6H_5 \cdot MgBr$ durch $(CH_3)_4C_6H_4 \cdot MgBr$ ersetzt, so entstanden an Stelle der Carbinole ungesättigte Verb., z. B. $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH \cdot O \cdot C_6H_5$, die dann über die Äthoxyanalogen ebenfalls in Aldehyde, z. B. $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CHO$, überzuführen waren. — Die Einw. des alkoh. Kalis war aber auch hier von einer partiellen Reduktion der Äthylverb. zum Äthanderivat begleitet (vgl. **STOERMER**, **BIESENBACH**, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1958; **C. 1905**. II. 132). — Das asymm. Diphenyläthylenglykol, das **PAAL** und **WEIDENKAFF** aus Glykolsäureester + $C_6H_5 \cdot MgBr$ synthetisierten, liefs sich leichter aus Benzoylcarbinol gewinnen:



Da es gleichzeitig gelang, die Darst. dieses Ketonalkohols erheblich zu verbessern, so war es möglich, mit seiner Hilfe eine Reihe von Alkylaryläthylenglykolen zu erhalten, die ihrerseits mehrere, bisher schwer zugängliche Verb. vom Typus des Hydratropaaldehyds, $(C_6H_5)(CH_3)CH \cdot CHO$, nunmehr leicht darstellbar machten. — Bei der Einw. von Alkylmagnesiumsalzen auf Benzoylcarbinol bilden sich gleichzeitig *dimolekulare Oxyde* von gelber Farbe, die von Disulfit nicht verändert werden, sich aber beim Erhitzen mit angesäuertem W. auf 180° fast glatt in die zugehörigen Aldehyde umwandeln:



Der Phenylpropylenglykolphenyläther aus α -Phenoxypropionsäureester und $C_6H_5 \cdot MgBr$, der mit alkoh. KOH das asymm. Diphenylaceton liefern sollte, gab hierbei ein schwer trennbares Gemisch, in welchem jedoch die Äthoxyverb. und

auch das schön kristallisierende Diphenylpropylenoxyd, $(C_6H_5)_2 \overset{O}{\text{C}} \text{---} CH \cdot CH_3$, nachweisbar waren, das sich unter gewöhnlichem Druck, ohne Umlagerung zu erleiden, destillieren läfst. — Schliesslich wurden die gesuchten Propylenglykole aus Milchsäureester und Arylmagnesiumsalzen ohne Schwierigkeit erhalten, und es zeigt sich, daß die Mg-Verb. zum Teil schon bei der Zers. in die erwarteten Diarylketone übergehen.

Den *asymm. Diphenyläthylenglykolphenyläther*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, erhält man mit 71% Ausbeute aus *Phenoxyessigester*, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, u. $C_6H_5 \cdot MgBr$;

rhombische Kristalle aus Ä. oder A.; F. 101°. — Entstand auch aus *Phenoxyacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$ u. $C_6H_5 \cdot MgBr$. — Erhitzt man 15 g des Äthers mit 4,5—6 g Ätzkali u. 30 ccm A. 20 Stunden auf 200—220°, so erhält man ca. 2 Tle. *asymm. Diphenyläthylenglykoläthyläther*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, auf 1 Teil des freien Glykols, $C_{14}H_{14}O_4$. Das Äthylderivat ist ein in Lg. l. Öl vom Kp₂₈, 205—206°, während das Glykol in k. Lg. unl. Nadeln vom F. 122° bildet. — Durch Erhitzen mit alkoh. KOH löst sich das Glykol teilweise in den Äthyläther überführen; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat liefert es die *Diacetylverb.*, $(C_6H_5)_2C(O \cdot COCH_3) \cdot CH_2(O \cdot COCH_3)$; rhombische Tafelchen aus A.; F. 145,5°. — Während die Äthoxyverb. auch nach 8-stünd. Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 nur zu $\frac{2}{3}$ in *Diphenylacetaldehyd*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$, übergegangen war, erwies sich die gleiche Rk. bei dem freien Glykol schon nach 4 Stunden als beendet. Für den Aldehyd sind das bei 162° schm., in h. A. ll., in W. und Ä. wl. *Semicarbazon*, $C_{16}H_{16}ON_2$, sowie das *Oxim* (F. 120°) charakteristisch. — Beim Erhitzen für sich liefert das Diphenyläthylenglykol gleichfalls etwas Aldehyd, zum Teil spaltet es sich aber in *Formaldehyd* und *Benzhydrol*, $(C_6H_5)_2CH \cdot OH$, das dann in *Benzophenon* und *Diphenylmethan* zerfällt. — Zur *Darst. des Benzoylcarbinols*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$, digeriert man ω -Bromacetophenon zunächst mit k. alkoh. K-Acetatlg. und erwärmt erst, nachdem bereits viel KBr ausgefallen ist, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade. Das beim Eingießen des Produkts in Wasser ölig ausfallende Carbinolacetat erstarrt innerhalb 24 Stunden kristallinisch; es wird durch Kochen mit Wasser + $BaCO_3$ verseift; das freie Carbinol wird durch Einstellen der Lösung in Eiswasser abgeschieden und aus Lg. umkristallisiert. — Bei der Einwirkung von ätherischer $C_6H_5 \cdot MgBr$ -Lsg. bleibt viel Benzoylcarbinol unverändert, das als Bisulfitverb. entfernt wird. Das entstandene Diphenyläthylenglykol zeigte die oben angegebenen Eigenschaften. — Aus p-Tolylmagnesiumbromid u. Phenoxyessigester bildeten sich ca. 65% *Phenoxydi-p-tolyläthylen*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH \cdot OC_6H_5$; Nadeln; F. 122°; zwl. in A., zll. in Lg., ll. in Ä. — Wird von alkoh. KOH erst bei 12-stünd. Erhitzen auf 240° ziemlich vollständig unter Abspaltung von Phenol zerlegt. Die alkaliunl. Anteile des Prod. bestanden aus etwa gleichen Mengen *asymm. Di-p-tolyläthylen*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH_2$ (lichtbrechende Fl.; Kp₂₀, 186°) und *Äthoxydi-p-tolyläthylen*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH \cdot OC_2H_5$ (Öl; Kp₂₀, 209°; Ausbeute 46%). — Mit H_2SO_4 liefert letzteres auch bei langem Kochen nur kleine, mit 20%ig. HCl dagegen schon bei 4-stündigem Erhitzen reichliche Quantitäten (ca. 50%) *Di-p-tolylacetaldehyd*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CHO$, der über die Bisulfitverb. rein zu erhalten ist. Schwach riechendes Öl; Kp₂₈, 213°. — *Oxim*, $C_{16}H_{17}ON$. Nadeln aus verd. A.; F. 126,5°; ll. in Ä., A., Bzl., wl. in Lg. — *Semicarbazon*, $C_{17}H_{19}ON_2$. Nadeln aus A.; F. 185°; ll. in Ä., Bzl., A.; wl. in PAe., Lg. — Aus o- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$ u. Phenoxyessigester entsteht im Gegensatz zur p-Verb. in n. Weise das Carbinol, doch ist die Ausbeute gering. *Di-o-tolylphenoxyethylcarbinol*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$. Nadeln; F. 130°; zll. in Lg., Bzl., Ä., h. A.

Die Gewinnung des *asymm. Dimethyläthylenglykolphenyläthers* (*Dimethylphenoxyethylcarbinols*), $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, vollzog sich ganz wie die des analogen Diphenylderivats. Ausbeute 70% der Theorie. Süßlich riechendes Öl; Kp₁₈, 119°, Kp₇₆₀, 231°; ll. in organischen Solvenzien. — *Phenylurethan*, $(CH_3)_2C(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$. Nadeln aus verd. A.; F. 70°. — Erhitzt man die Phenolverb. mit alkoh. KOH auf 200°, so entsteht der *Äthyläther*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, als pfefferminzartig riechendes Öl vom Kp. 127—129°. Die gleiche, in W. zl., in organischen Mitteln sl. Substanz wurde auch aus *Äthoxyessigester* und $CH_3 \cdot MgJ$ gewonnen; bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 liefert sie in guter Ausbeute den *Isobutyraldehyd*, $(CH_3)_2CH \cdot CHO$, dessen *Semicarbazon*, $C_8H_{11}ON_2$, farnkrautähnliche, bei 125,5° schm. Blättchen bildet. — Der *Phenyl-* u. *Äthyläther des asymm. Diäthyl-*

äthylenglykols, $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$ (bezw. OC_2H_5), wurden in analoger Weise mittels $C_2H_5 \cdot MgJ$ in guter Ausbeute erhalten. Der bei $259-260^\circ$ sd. Phenyläther bildet ein *Phenylurethan*, $C_{10}H_{13}O_2N$, das aus Lg. in büschelförmigen, bei 98° schm. Nadeln kristallisiert. — Der *Diäthylacetaldehyd*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CHO$ (Kp. $117-119^\circ$), liefs sich in guter Ausbeute durch 1-stünd. Kochen des Äthoxycarbinols mit 20% ig. H_2SO_4 gewinnen.

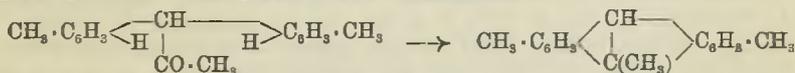
Fügt man eine äth. $CH_3 \cdot MgJ$ -Lsg., ohne zu kühlen oder die Ätherdämpfe zu verdichten, zu gepulvertem Benzoylcarbinol, zers. nach 12-stünd. Stehen mit Eiswasser + Essigsäure, extrahiert mit Ä. und entfernt das unverändert gebliebene Keton mit $NaHSO_3$, so erhält man ein gelbliches Öl, dem man das *asymm. Methylphenyläthylenglykol*, $(CH_3)(C_6H_5)CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, durch W. entziehen kann. Nadeln aus Lg. + Ä.; F. $44,5^\circ$; Kp₂₅. $158-160^\circ$; ll. in W., Ä., wl. in Lg. Ausbeute nur $7,5\%$. — *Benzoylverb.*, $C_{15}H_{18}O_3 + H_2O$. Nadeln aus Ä. + Lg.; zerfließt beim Trocknen zu einem Öl. — Beim Kochen mit verd. HCl oder 20% ig. H_2SO_4 geht das Glykol zu $\frac{2}{3}$ in *Hydratropaaldehyd*, $(CH_3)(C_6H_5)CH \cdot CHO$, und zu $\frac{1}{3}$ in das *Methylphenyläthylenglykolanhydrid*, $(C_6H_5)(CH_2)C < \begin{smallmatrix} CH_2-O \\ O-CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)(C_6H_5)$, über.

Letzteres stellt auch das im W. unl. Hauptprod. bei der Bereitung des Glykols dar (Ausbeute 25%). Strohgelbes, geruchloses Öl; Kp₁₅. 194° . Durch 3-stünd. Erhitzen von 10 g desselben (oder auch des Glykols) mit 25 ccm W. und 6 Tropfen konz. HCl in Rohr auf 180° bildete sich ein Öl, das zu $\frac{3}{4}$ aus Hydratropaaldehyd bestand. — Diese Arbeitsmethode hat sich auch für die Gewinnung anderer Aldehyde bewährt, nur mußte bei den Äthoxycarbinolen etwas mehr HCl angewendet werden. — *asymm. Äthylphenyläthylenglykol*, $(C_6H_5)(C_2H_5)C(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, bildet sich aus Benzoylcarbinol u. $C_2H_5 \cdot MgJ$, neben dem *Anhydrid*, $(C_6H_5)(C_2H_5)C < \begin{smallmatrix} CH_2-O \\ O-CH_2 \end{smallmatrix} > C(C_2H_5)(C_6H_5)$. Läßt man die Alkylmagnesiumsalzlg. zum Carbinol hinzufliessen, so erhält man $15,4\%$ Glykol neben $29,8\%$ Oxyd, im umgekehrten Falle dagegen $9,4\%$ Glykol und $41,2\%$ Oxyd; für die spätere Umwandlung in den Aldehyd ist das nach letzterem Verf. gewonnene Gemisch vorzuziehen; die Trennung von Glykol und Oxyd wird auch hier mittels W. erreicht. Das Glykol kristallisiert in Nadeln; F. 56° ; Kp₂₀. $158-161^\circ$; ll. in Ä., A., W., wl. in PAe. — Das bimolekulare Oxyd ist ein gelbes, dickes, geruchloses Öl vom Kp₂₀. $221-223^\circ$; schwer flüchtig mit Wasserdampf; in organischen Solvenzien ll., in W. unl. — Der *α-Phenylbutyr-aldehyd*, $C_2H_5 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHO$, wurde aus dem oben erwähnten Gemisch mittels sehr verd. HCl bei 180° gewonnen; dünnfl., stark und angenehm riechendes Öl; Kp₁₅. $104-106^\circ$, Kp₇₆₀. 211° ; das *Oxim* blieb ölig. — Das *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}ON_3$, liefs sich direkt aus der Bisulfitverb. durch Hinzufügen von Semicarbazidchlorhydrat und Na-Acetat erhalten; kristallinische, bei 155° schm. M.; ll. in h. A., wl. in k. Ä., Bzl.

Der *asymm. Diphenylpropylenglykolphenyläther*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot OC_6H_5$, bildet sich leicht aus *α-Phenoxypropionsäureester*, $CH_3 \cdot CH(OC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ und $C_6H_5 \cdot MgBr$. Kristalle aus verd. Ä.; F. 136° ; ll. in Ä., Lg., Bzl., Chlf., schwerer in

A. — Mit alkoh. KOH entstand bei 220° *Diphenylpropylenoxyd*, $(C_6H_5)_2C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \end{smallmatrix} CH \cdot CH_3$. Nadeln aus Lg.; schm. bei 67° und dest. oberhalb 300° unter geringer Zers., aber ohne Umlagerung in das isomere Keton; sl. in Ä., Bzl., A., Chlf.; schwerer in Lg., PAe.; wl. in W. — Beim Schütteln mit konz. HCl entsteht ein öliges, aromatisch riechendes *Chlorhydrin*, $C_{15}H_{15}OCl$, das beim Kochen mit KOH das Oxyd regeneriert, — Erhitzt man die die Äthoxyverb. enthaltenden Fraktionen des beim Verseifen des Glykolphenyläthers mit alkoh. KOH resultierenden Prod. mit W. + einigen Tropfen konz. HCl auf 180° oder kocht sie mit verd. H_2SO_4 , so kann man aus dem

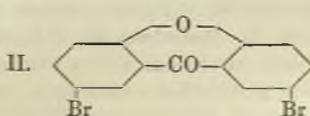
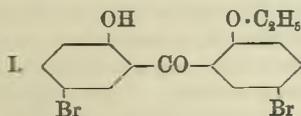
Gemisch kleine Mengen Diphenylaceton, und zwar der bei 45° schm. Modifikation (vgl. weiter unten) als Oxim oder Disulfidverb. isolieren; bequemer erhält man das Keton jedoch auf folgendem Wege: Aus *Milchsäureester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ in stark gekühltem Ä. bildet sich das *Diphenylpropylenglykol*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Nadeln aus Lg. oder W.; F. 96,5°; ll. in Ä., A., Chlf., wl. in W.; liefert bei 6-stdg. Kochen mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid das *Diacetat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (Kristalle aus Lg.; F. 153°). — Durch 3-stdg. Erhitzen mit viel W. und wenigen Tropfen konz. HCl geht das Glykol quantitativ in *asymm. Diphenylaceton*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, über. Diese Verb. ist dimorph: Bei den ersten Verss. nach dem eben geschilderten Verf., wie auch beim Kochen des Diphenylpropylenglykolsäthers mit verd. H_2SO_4 wurde die schon erwähnte, bei 45° schm. Modifikation des Ketons erhalten; später bildete sich nur die bei 61° schm. Form, die in Lg., Bzl. und A. erheblich schwerer l. ist als die andere. Das tiefer schm. Prod. nahm bei längerem Aufbewahren den F. 61° an, dagegen konnte auf keine Weise die tiefschm. aus der hochschm. Modifikation zurückerhalten werden. Beide Formen gaben das gleiche *Oxim*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$; wollige, in NaOH l. Kristalle; F. 164,5°. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Nadeln aus verd. A.; F. 170°. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Nadeln aus Benzol; F. 131°. — Zersetzt man das Produkt aus Milchsäureester + p- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$ mit Eis + Essigsäure u. fraktioniert unter 5 mm Druck, so erhält man bei 210° ein sehr zähfl. Destillat, das beim Übergießen mit PÄe. kristallinisch wird. Das so gewonnene *asymm. Di-p-tolylpropylenglykol*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, in organischen Solvenzien ll., bei 67° schm. Kristalle aus PÄe. oder verd. A., geht beim Kochen mit Acetanhydrid, sowie beim Destillieren unter 30 mm Druck in *asymm. Di-p-tolylaceton*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, über, das auch entsteht, wenn man die obige Mg-Verb. mit verd. H_2SO_4 zers. Öl; Kp₂₀, 194°. Ausbeute 34%. — *Oxim*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$. Nadeln aus verd. A.; F. 189°; in NaOH auffallender Weise fast unl. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON}_3$. Kristalle aus verd. A.; F. 172°. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$. Nadeln; F. 122°. — Alle Verss., das Keton durch Wasserabspaltung in ein Trimethylanthracen umzuwandeln:



blieben erfolglos. — Das Mg-Derivat aus Milchsäureester u. o- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$ gab auch beim Zerlegen mit Eis + Essigsäure direkt das Di-o-tolylaceton; gleichzeitig fand sich im Prod. etwas *o-Tolylaldehyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$, dessen Entstehung wahrscheinlich auf einen Zerfall des Milchsäureesters (bezw. seiner Mg-Verb.) unter B. von Acetaldehyd u. Ameisensäureester zurückzuführen ist, welch' letzterer dann mit o-Tolylmagnesiumbromid den Aldehyd liefert. — Das *asymm. Di-o-tolylaceton*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ist ein dickes Öl von schwachem Geruch; Kp₁₃, 198°. — *Oxim*, Nadeln; F. 171°. — *Semicarbazon*. Weisses Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus verd. A. bei 152° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2288—2306. 7/7. [22/6.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Otto Diels u. Karl Rosenmund, *Beobachtungen in der Diphenylmethan- und Xanthoneihe*. Der von DIELS und BUNZL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1486; C. 1905. I. 1405) dargestellte *Äthyläther des 2,2'-Dioxy-5,5'-dibrombenzophenons* (I) geht bei kurzer Einw. von Alkalien leicht in das Dibromxanthon (II) über. Es lag



die Vermutung nahe, daß in dem Äther das Ringsystem des Xanthons präformiert u. 1 Mol. A. an den Brückensauerstoff oder an das CO gebunden ist. Die Unterss. der Vff. stützen diese Annahme nicht. — Der Äther reagiert als Keton, während bei Pyron- und Xanthonverb. das Carbonyl kaum diese Rkk. zeigt. Die Anwesenheit einer OH-Gruppe ist durch Acetylierung nachgewiesen; die Acetylverb. besitzt den Charakter eines n. Phenolesters. — Durch Einführung einer zweiten C_2H_5 -Gruppe entsteht das 2,2'-Diäthoxy-5,5'-dibrombenzophenon (DIELS, BUNZL). Während der Monäthyläther sich nicht zum 2,2'-Dioxy-5,5'-dibrombenzophenon verseifen läßt, gelingt diese Rk. bei dem entsprechenden Methyläther.

Das *Phenylhydrazon des 2-Oxy-2'-äthoxy-5,5'-dibrombenzophenons*, $C_{15}H_{12}O_2Br_2$ (: $N \cdot NH \cdot C_6H_5$), entsteht beim Kochen des Äthers in absol. A. mit einer Lsg. von Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure; gelbe Nadeln aus A.; F. 165°; zwl. in w. A., leichter in Essigester und Bzl. — Das aus dem Ä. in absol. A. und Hydroxylamin dargestellte *Oxim*, $C_{15}H_{12}O_2Br_2$ (: NOH), wurde aus A. in schwach gefärbten, glänzenden Schüppchen vom F. 181—182° erhalten; zll. in A. und Chlf.; sl. in Bzl., unl. in PAe. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{11}O_3Br_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Nadelchen; F. 105—107°; ll. in Chlf., Bzl., Essigester, etwas schwerer in Ä. und Aceton, zwl. in A.; wird durch w. KOH leicht verseift. — Das aus dem sauren Äthyläther und K in Bzl. gewonnene, in h. Bzl. ll., in k. Bzl. wl. K-Salz gibt beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 100° das 2,2'-Diäthoxy-5,5'-dibrombenzophenon. — Beim Erwärmen des sauren Äthyläthers (1 Mol.) mit $\frac{1}{20}$ -n. KOH (1 Mol.) auf dem Wasserbade oder mit NH_3 auf ca. 120° entsteht das 2,7-Dibromxanthon (II).

Aus einer Lsg. von 50 g p-Bromanisol (MICHAELIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 244; C. 94. I. 502) in 400 ccm 29%ig. H_2SO_4 und 20 g 20%ig. Formaldehydlsg. bei -10° wird das 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dibromdiphenylmethan, $CH_2[C_6H_4(O \cdot CH_3)Br]_2$, als feinpulvriger Nd. erhalten; F. 108°; fast unl. in PAe., swl. in k. A., reichlicher beim Erwärmen, l. in Eg. u. den meisten übrigen Lösungsmitteln; wird von konz. HCl oder $AlCl_3$ nur wenig angegriffen. — Das Methan wird durch CrO_3 und Eg. zum 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dibrombenzophenon, $CO[C_6H_4(OCH_3)Br]_2$, oxydiert; Nadeln aus A., Schuppen aus Eg., F. 123°; ll. in Bzl., Aceton, Essigester, Ä., schwerer in A. und Eg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb gefärbt. — Bei 5-stündigem Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 160° wird der neutrale Methyläther zu dem 2-Oxy-2'-methoxy-5,5'-dibrombenzophenon, $HO \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4Br \cdot OCH_3$, verseift; tiefgelbe Nadeln aus sd. A., F. 159°; swl. in k. A. und PAe., leichter in Ä., h. A. und Eg., zll. in Bzl. und Essigester. — *K-Salz*. Tiefgelbe Kristalle; geht leicht in das 2,7-Dibromxanthon über. — Beim Erhitzen der Dimethoxyverb. mit $AlCl_3$ auf 185° entsteht neben geringen Mengen des Methoxykörpers das 2,2'-Dioxy-5,5'-dibrombenzophenon, $CO \cdot (C_6H_4Br \cdot OH)_2$. Gelbe Blättchen aus PAe., F. 138,5°; ll. in Ä., Essigester, Bzl., zll. in A., schwerer in PAe.; die Lsgg. in konz. H_2SO_4 und wss. Alkalien sind gelb gefärbt; wird von konz. H_2SO_4 bei 110° vollständig verändert. — Die Dioxyverb. und Diazomethan geben in äth. Lsg. gelbe, bei 156° schm. Nadeln, die beim Erhitzen mit Alkalien in Dibromxanthon (F. 213°) übergehen. Es läßt sich also durch Diazomethan nur eine Phenolgruppe veräthern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2358—64. 7/7. [26/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

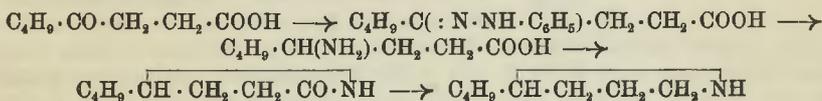
August Klages, Notiz über das Hydrobenzoin. APITZSCH u. METZGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1676; C. 1904. I. 1521) haben angegeben, daß *Benzoin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, sich durch Behandeln mit Zinnsalz u. alkoh. HCl nahezu quantitativ in *Hydrobenzoin*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, umwandeln läßt; in Wirklichkeit bleibt das Keton hierbei völlig unverändert, abgesehen davon, daß es die ihm gewöhnlich anhaftende, gelbliche Färbung einbüßt. — Da beide Verb. den gleichen F. (134°) zeigen (das Gemisch schm. bei etwa 114°) u. nicht allzu weit

auseinander liegende Analysenzahlen geben, hätten APITZSCH u. METZGER sich vor einem derartigen Irrtum am besten durch Darst. von Derivaten, z. B. des bei 48° schm. Methyläthers oder des bei 231° fl. werdenden *Phenylurethans*, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, des *Hydrobenzoins* schützen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2356—57. 7/7. [21/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

W. H. Bloemendal, *Der gelbe Farbstoff aus surinamschem Grünholz*. Unter Grünholz (greenhart, groenhart) versteht man 2 Sorten Holz, eines von *Nectandra Rodiaci* Hook, fam. Lauraceae stammend, das andere von Bäumen herkommend, die der Familie der Bignoniaceae angehören. Zur Unters. steht das Holz von *Tecoma* oder *Bignonia Leucoxydon*. Vf. kommt zu dem Schluss, daß die in der Literatur angeführten Farbstoffe *Tecomin*, *Grönhartin*, *Bethabarrafarbstoff*, *Taigu-*, *Lapachosäure*, *Lapachol* allesamt identisch sind mit dem kristallinen gelben Farbstoff $C_{15}H_{14}O_3$ aus Bignoniaholz, den zuerst PATERNO (Gaz chim. ital. 12. 337; Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. I. 801) nach ihm HOOKER (J. Chem. Soc. London 69. 1355; C. 96. II. 786) eingehender untersucht hat. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 678—86. 30/6. [Juni] Lab. van het Kol. Museum te Harlem.) LEIMBACH.

J. Buraczewski u. L. Marchlewski, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffes*. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1906. 13—16. — C. 1906. I. 1748.) BLOCH.

E. E. Blaise und Houillon, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen funktionellen Gruppen in entfernten Stellungen. Cyclische Imine*. In der Absicht, sich über die Existenz einer wirklichen Periodizität bei dem Ringschluss der heterocyclischen Verbb. Gewissheit zu verschaffen, haben Vf. das Oktomethylendiaminchlorhydrat erhitzt und dabei neben einem Diäthylen-KW-stoff eine cyclische Base erhalten. Diese Base war jedoch nicht das erwartete Oktomethylenimin, sondern α -*n*-Butylpyrrolidin, wie ein Vergleich mit der synthetisch unter Benutzung der folgenden Rkk.:



dargestellten Base ergab. Beide Basen, stark basische Fl. von conicinähnlichem Geruch, zeigten denselben Kp., bildeten das gleiche Chlorplatinat vom F. 123°, das gleiche Chloraurat vom F. 89° und den gleichen Harnstoff vom F. 152°.

Die B. einer Pyrrolidinbase aus dem Oktomethylendiaminchlorhydrat beweist einerseits den Eintritt einer interessanten Wanderung und macht andererseits die Existenz einer Periodizität bei dem Ringschluss der Imine äußerst unwahrscheinlich. — Das *Dekamethylenimin* von PHOOKAN u. KRAFFT dürfte mit Hexylpyrrolidin, das *Hexamethylenimin* von BRAUN mit α -Äthylpyrrolidin identisch sein, während in dem von WALLACH durch Reduktion des Cyklohexanonisoxims erhaltenen Prod. das wahre Hexamethylenimin vorzuliegen scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1541—43. [25/6.*]) DÜSTERBEHN.

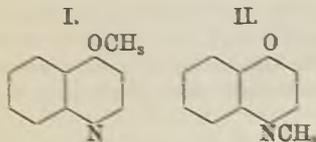
Alexander Gunn, *Phenazon oder Antipyrin*. Vf. hält es für unzweckmäßig, die Benennung „Phenazon“ für Antipyrin zu setzen, weil „Phenazon“ schon als Abkürzung für Diphenylenazon in der Literatur häufig vorkommt. (Pharmaceutical Journal [4] 23. 6. 7/7.) LEIMBACH.

R. Fosse und L. Lesage, *Basizität des Xanthylsauerstoffs. Xanthyl-Metall-*

haloiddoppelsalze. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1402; 141. 625; C. 1905.

II. 138. 1494.) $\text{PtCl}_4 + 2\text{Cl} \cdot \text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{CH}$, orangegelbes Pulver. — $\text{PtBr}_4 + 2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$, orangegelber Nd. — $\text{AuCl}_3 + \text{C}_{13}\text{H}_9\text{OCl}$, mkr., gelbe Kristalle. — $\text{AuBr}_3 + \text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$, kleine, ziegelrote Kristalle. — $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OCl}$, goldgelbe, prismatische Kristalle. — $\text{UO}_2\text{Br}_2 + 2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$, gelbe Kristalle. — $\text{FeBr}_3 + \text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$, lebhaft rote, mkr. Kristalle. — $\text{ZnBr}_2 + 2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$, orangegelbe Kristalle. — $\text{CuBr}_2 + 2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$, dunkelviolette Kristalle. — $\text{CdBr}_2 + 2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$, gelbe Kristalle. — $2\text{PbBr}_2 + \text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$, kleine, hellbraune Kristalle. — $3\text{HgBr}_2 + 4\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$, goldgelbe Kristalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1543—45. [25/6.*]) DÜSTERBEHN.

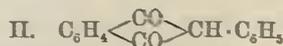
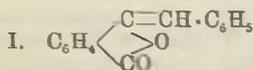
Hans Meyer. *Über die Äther des Kynurins.* Zur Weiterführung der Unters. über Einw. von Diazomethan auf Pyridone und Pyridoncarbonsäuren (vgl. Monatshefte f. Chemie 26. 1311; C. 1906. I. 557) stellte Vf. die Methyläther des Kynurins her. *γ-Chlorchinolin* gibt mit methylalkoh. Natriummethylat, sowohl bei 14-tägigem Stehen in verschlossener Flasche als auch bei 1-stünd. Erhitzen im Autoklaven auf 130°, O-Methylkynurin (im Original als Methoxykynurin angeführt). Dieses lagert sich bei der Dest. (besser beim Eintauchen in ein auf 300—310° erhitztes Metallbad) in N-Methylkynurin um. — Das N-Äthylkynurin von WENZEL (Monatshefte f. Chemie 15. 453; C. 94. II. 757) ist tatsächlich O-Äthylkynurin; wohl die schwierige Verseifbarkeit durch HJ (D. 1,7) hat WENZEL veranlaßt, zu schliessen, daß nur die Form des Stickstoffäthers des Äthylkynurins realisierbar sei; letztere entsteht aus O-Äthylkynurin bei 360°. — *O-Methylkynurin*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}$ (I); Öl; F. 31°. Kp. 245°, l. in Ä., fast unl. in W. — $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$, Nadeln (aus HCl-haltigem W.), F. 188—190° unter Zers.; PtCl₄-Salz; fast farblose Flitterchen; F. 227—228° unter Zers.; $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, citronengelbe Kriställchen (aus h. verd. HCl), F. 196—197° unter Zers. — *N-Methylkynurin* (II); Kristalle (aus Bzl.), fast unl. in Ä.; sl. in W.;



F. 143°, reagiert neutral, bildet mit W. wahrscheinlich ein Hydrat. — Aurat; hellgelbe Nadeln (aus verd. HCl), F. 168—170°. Chlorplatinat; orangegelbe Nadeln (aus verd. HCl), F. 212° unter Zers. HgCl₂-Verb.; Kristalle (aus verd. HCl), F. 178°. — Hydrat; Kristalle, F. gegen 90°, gibt gegen 110° W. ab. — Die salzsaure Lsg. des N-Methylkynurins geht beim Eindampfen auf ein kleines Volumen in *Kynurinchlormethylat* über; Nadeln (aus Methylalkohol + Aceton), F. unscharf 178°, sl. in Methylalkohol, ll. in W., wl. in Aceton. — *O-Äthylkynurin*; hat deutlichen Geruch, Aurat und PtCl₄-Verb. sind swl. — *N-Äthylkynurin*; dunkles Harz, ll. in W., fast unl. in Ä. — Aurat; citronengelbe Nadeln (aus HCl), F. 155° unter Zers. (Monatshefte f. Chemie 27. 255—66. 19/5. [S/3*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

BLOCH.

A. Eibner, *Über die Gabrielsche Umlagerung von Phthalidderivaten in Indandione.* Nach den Beobachtungen des Vfs. ist bei der Umwandlung von Benzal-phthalid (I) in Phenylindandion (II) durch absolutalkoh. Natriumalkoholat die inter-



mediäre B. von Desoxybenzoin-o-carbonsäureester anzunehmen. Es lassen sich nämlich die Ester dieser S., nicht aber die freie Desoxybenzoin-o-carbonsäure durch Alkoholat in Phenylindandion überführen. Ganz analog liefert *Chinolyacetophenon-*

o carbonsäureäthylester, $\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (hellgelbe Nadeln, F. 250°), mit alkoh. Alkoholat sehr reichlich Chinophtalonnatrium, die freie Chinolylaceto-phenon-*o*-carbonsäure aber läßt sich auf diese Weise nicht in Chinophtalon verwandeln, sie muß erst durch Erwärmen mit absol. A. und etwas Mineralsäure esterifiziert werden.

Auch bei der Umwandlung von asymm. Chinophtalon in Chinophtalonnatrium mittels Alkoholats ist aus dem Auftreten intermediärer Gelbfärbung auf intermediäre Ringöffnung und Esterbildung zu schließen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2202 bis 2204. 7/7. [9/6.] München. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) PRAGER.

A. Eibner und M. Löbering, Über Chinonaphtalon. Das von EIBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3611; **C. 1904**. II. 1519) aus 1,8-Naphtalsäureanhydrid, Chinaldin und ZnCl_2 dargestellte *s*-Chinonaphtalon, $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, bildet grünstichig gelbe Nadeln, F. 261°, ll. in Chlf., Eg., wl. in A., Bzl., Chlf., PAe. Mit A. + Na läßt es sich in das Na-Salz, $\text{Na} \cdot \text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (gelbrote Nadeln), überführen. Gibt man zu einer Lsg. von 1,5 g Chinonaphtalon in 100 ccm Chlf. bei 50–60° auf einmal eine Lsg. von 2 ccm Brom in 20 ccm Chlf., so scheidet sich das *Tetrabromid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBr}_4$ (orange gelbe Nadeln, F. 239°) ab, aus welchem durch W., A., NH_3 etc. das Chinonaphtalon regeneriert wird. Gibt man Brom langsam zu einer kalten Lsg. von Chinonaphtalon in Chlf. und läßt dann bei 40° stehen, so kristallisiert nach einigen Stunden das *Hexabromid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBr}_6$, rotbraune, violetschimmernde Prismen. — Erhitzt man *Naphtalimid*, *Chinaldin* und ZnCl_2 auf 130°, so entsteht *α -Chinonaphtalin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, orangefarbene Nadeln, F. 235°, wl. in A., Ä., Lg. Versetzt man die Chlf.-Lsg. dieser Verb. mit Brom, so entsteht ein Bromderivat, welches mit Diazoniumchlorid + NaOH einen blutroten Nd. einer Formazylverb. liefert; hieraus folgt die asymmetrische Struktur des Chinonaphtalins.

Die Struktur der Chinophtalone und Chinophtaline läßt sich auch aus ihrem Verhalten gegenüber Permanganat erkennen. Die asymmetrisch konstituierten Verb. (*a*-Chinophtalon, Chinophtalin, Chinonaphtalin) färben Permanganat momentan weinrot u. reduzieren es bald zu Braunstein; die symmetrisch konstituierten Verb. (*s*-Chinophtalon, Chinonaphtalon) färben Permanganatlsg. feuerrot, und diese Farbe bleibt stundenlang bestehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2215–18. 7/7. [18/6.] München Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Physiologische Chemie.

Oscar Loew, Über die Veränderung des Zellkernes durch kalkfällende Mittel. Die Einw. von Oxalaten auf Spirogyra-Fäden, durch die eine charakteristische Kontraktion des Zellkerns und später der Tod der Zellen verursacht wird, hat den Vf. (Flora **1892**. 375) zu der Folgerung geführt, daß der Zellkern Kalk in Verb. mit Nukleoproteiden enthält, und daß, wenn dieser als Oxalat abgetrennt u. durch andere Basen ersetzt wird, eine Verminderung der Imbibitionsfähigkeit stattfindet, die eine Strukturstörung u. damit den Tod bedingt. Auch Fluornatrium (Flora **1904** 330; **C. 1905**. I. 1718) ruft dieselbe Erscheinung hervor. Vf. hat nun nochmals 0,5%ig. Lsgg. einiger Salze auf Spirogyra einwirken lassen und gefunden, daß Dikaliumoxalat, NaF u. K_2CO_3 nach 30 Min. ganz gleiche Erscheinungen verursachen, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 und KNO_3 aber keine Einw. auf den Zellkern erkennen lassen. Die Einwände CZAPEKS (Biochemie der Pflanzen II. Jena **1905**) gegen die angegebene Theorie weist Vf. zurück. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**. 7–12. April.) MACH.

M. Tswett, Zur Kenntnis der Phaeophyceenfarbstoffe. Unterss. Vfs. zwecks
X. 2. 36

Best. der näheren Umstände, unter welchen Phaeophyceen (*Fucus vesiculosus*, *Laminaria saccharina*) braune Absude liefern, zeigen, daß das „Phykophaein“ vollständig auf eine durch alkal. Rk. des Extraktionswassers sehr geförderte Oxydation von farblosen Chromogenen zurückzuführen ist. — Zur Prüfung von *Fucus* und *Laminaria* auf *Karotin* gibt Vf. als charakteristische Eigenschaften des Karotins an, daß es (entgegengesetzt dem Verhalten der Xanthophylle u. des Fucoxanthins) in PAe., Bzl., CS₂ leichter l. ist, als im starken A., und aus der PAe.-Lsg. von pulverförmigem CaCO₃ nicht adsorbiert wird, daß es weder in Kristallform, noch in alkoh. Lsg. durch HCl gebläut wird, ferner in alkoh. oder in PAe.-Lsg. drei Absorptionsbänder (die zwei ersten 492—475 und 460—445 $\mu\mu$) aufweist. — In Fucusextrakten fand Vf. außer *Karotin* und *Fucoxanthin* einen gelben, mit dem Fucoxanthin in Löslichkeits- und Spektralverhältnissen nahe zusammenfallenden, jedoch durch NaOH optisch unverändert bleibenden Körper, das *Fucoxanthophyll*, das aus seiner alkal. wss.-alkoh. Lsg. mit PAe. ausgeschüttelt wird. — Mittels alkoh. PAe. werden der Alge Karotin, Chlorophyllin, Fucoxanthin u. Fucoxanthophyll entzogen; es bleibt ein in PAe. unl., in A. und Ä. l. Farbstoff, das *Chlorophyllin* γ , zurück; er zeigt in äth. Lsg. die Absorptionsbänder I. 638—622 $\mu\mu$, II. 588—575 $\mu\mu$, III. 465—440 $\mu\mu$. Säure und Alkalien modifizieren den Farbstoff. — Die Mischung der erwähnten Chromatophorenpigmente bedingt die natürliche braungrüne Färbung der Algen. Das Grünwerden der Algen unter verschiedenen Einflüssen beruht auf der Auflösung oder Zerstörung des in festem Zustande rotbraunen, in Lsg. aber gelben Fucoxanthins. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 235 bis 244. 27/6. [16/5.])

RONA.

Julius Zellner, *Über das fettspaltende Ferment der höheren Pilze*. Wie den Fliegenpilz (Monatshefte f. Chemie 26. 253; C. 1905. II. 409), untersuchte Vf. nun folgende höhere Pilze: Parasolpilz (*Lepiota procera*), Wollschwamm (*Galorrhheus vellereus*), Samtfuß (*Rhymovis atrotomentosa*), Eierschwamm (*Cantharellus cibarius*), schöner Löcherpilz (*Boletus elegans*), Semmelschwamm (*Polyporus confluens*), ausgeschweifter Stachelpilz (*Hydnum repandum*), gelbe Bärentatze (*Clavaria flava*) und warzigen Staubpilz (*Lycoperdon gemmatum*) auf den Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren, und er faßt das Resultat der Unters. in folgenden Sätzen zusammen: Die Fette der höheren Pilze sind reich an freien Fettsäuren. — Dieser Säuregehalt ist schon im Fette der frischen Pilze nachweisbar, er nimmt beim Trocknen und längeren Liegen zu; der Verseifungsprozess kann bis zu 80% des Fettes spalten, doch ist vollständige Zerlegung eines Pilzfettes bisher nicht beobachtet worden. Sämtliche untersuchten Fette enthalten Körper aus der Gruppe des Ergosterins. — In allen Fällen läßt sich mit Hilfe des Pilzpulvers eine langsame Spaltung auch anderer Fette bewirken; von zehn Pilzspezies zeigten fünf eine kräftige, zwei eine schwache, drei eine kaum merkbare Einw. auf Rüböl. — Die Spaltung der Fette wird durch gelindes Erwärmen (40—45°) befördert. Erhitzen des Pilzpulvers auf 110° oder Zusatz von Sublimat verhindern die Einw. Der Prozess ist also fermentativ. — Die Isolierung des Fermentes war bisher nicht möglich. (Monatshefte f. Chemie 27. 295—304. 19/5. [8/3.*])

BLOCH.

W. Lubimenko, *Einfluss der Absorption von Zuckerarten auf das Phänomen der Keimung der Pflänzchen*. Gelingt es, durch eine höhere Pflanze (untersucht wurde *Pinus Pinea*) vergärbare Zucker absorbieren zu lassen, so bewirkt diese, selbst in Ggw. von Sauerstoff, die alkoh. Gärung dieser Zucker, d. h. unter diesen Umständen verhält sich die höhere Pflanze physiologisch wie Hefe unter aeroben Bedingungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 130—33. [9/7.*])

RONA.

M. Nagaoka, *Über die Reizwirkung von Mangan auf Reis. III.* Die Fortsetzung früherer Verss. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 5. 467; C. 1903. II. 959) führte 1904 bei Anwendung von 25 kg Mn_2O_3 auf 1 ha in Form des Sulfats nur zu einer Ertragssteigerung von 15% (1902 auf denselben Parzellen 37%). Wahrscheinlich verwischten sich die Unterschiede infolge der besseren Kultur der Kontrollparzellen. 1905 wurde auf den Parzellen die Wrkg. von 25 kg Mn_2O_3 in Form von Sulfat, Chlorid u. Carbonat verglichen. Hierbei wurde eine Ertragsdepression bei Mn-Sulfat und -Chlorid beobachtet, während bei Mn-Carbonat derselbe Ertrag wie auf der nicht mit Mn versehenen Parzelle erzielt wurde. Vf. schreibt diese Wrkg. z. T. der sauren Beschaffenheit des humusreichen Bodens zu, die durch die Düngung mit Superphosphat, Ammoniumsulfat u. Mn-Sulfat bezw. Mn-Chlorid noch verstärkt worden war, sowie auch der teilweisen Erschöpfung des Bodens durch die früheren Mehrerträge. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 77—81. April.) MACH.

K. Asō, *Reizwirkung von Fluornatrium auf Gartenpflanzen.* (Vgl. Bull. of the College of Agric. Tokyo 6. 159; C. 1904. II. 50.) Zugabe von 0,02 bezw. 0,2 g NaF zu 8 kg Boden hatte bei *Helichrysum bracteatum* und namentlich bei *Pedicularia viscida* eine unverkennbare Reizwrkg., die sich in der stärkeren Entw. der Pflanzen äußerte. Die Größe der Blüten wurde nicht beeinflusst. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 83—84. April.) MACH.

K. Asō, *Über eine Reizwirkung des Fluorcalciums auf Phanerogamen.* Da anzunehmen ist, daß NaF im Boden sehr leicht in CaF_2 übergeht, ist letzteres wahrscheinlich das wirksame Agens (s. vorst. Ref.). Die von Vf. ausgeführten Wasser- und Bodenkulturen haben in der Tat ergeben, daß CaF_2 trotz seiner geringen Löslichkeit in W. (1 : 26000) eine mälsige Reizwrkg. ausübt. Die von WEIN beobachtete Überlegenheit des Whiborgphosphates im Vergleich zu Superphosphat beruht wahrscheinlich z. T. auf dem F-Gehalt des ersteren. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 85—89. April.) MACH.

T. Katayama, *Über den Grad der Reizwirkung von Mangan- und Eisensalzen auf Gerste.* Die vorliegenden Topfverss. haben gezeigt, daß die Zufuhr von 0,01% Mn- bezw. Fe-Sulfat (als Kopfdünger in mehreren Dosen gegeben) eine mälsige Zunahme des Ertrages verursachten, während stärkere Gaben der beiden Salze, einzeln sowie als Gemisch verabreicht, den Ertrag erniedrigten. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 91—93. April.) MACH.

S. Suzuki, *Über die Bildung von Anthocyan im Stengel der Gerste.* Die bei Topfkulturen von Gerste beobachtete, auffallend rote, durch Anthocyan verursachte Färbung der Stengel veranlaßte Topf- u. Wasserkulturverss. mit wechselnder Nährstoffzufuhr. Aus den Verss. läßt sich schließen, daß die B. von Anthocyan als ein Anzeichen für den Mangel an *Phosphorsäure* oder *Stickstoff* bezw. an beiden Nährstoffen im Boden anzusehen ist. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 29—37. April.) MACH.

W. D. Bigelow, H. C. Gore u. B. J. Howard, *Wachstum und Reifen der Persimmonen.* Im Anschlusse an frühere Unterss. über das Reifen von Früchten (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 915; C. 1905. II. 905) haben Vf. die beim *Reifen von Persimmonen*, u. zwar sowohl von wilden (*Diospyros Virginiana* L.) als auch von japanischen Persimmonen (*Diospyros Kaki* L.) auftretenden Änderungen der chem. Zus. studiert. Persimmonen wurden gewählt, weil diese eine relativ große Menge Tannin enthalten. Die teils tabellarisch, teils graphisch niedergelegten Re-

sultate lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben. Dasselbe gilt für die allgemeinen Schlusfolgerungen, die Vf. aus ihren Resultaten, speziell auch in Bezug auf die Funktion des Tannins ziehen. Es sei deshalb auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 688—703. Juni. U. S. States Dep. of Agr., Bureau of Chemistry, Division of Foods.)

ALEXANDER.

Henry B. Slade, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Pflanzenveränderung*. Es zeigt sich, daß die Wrkg. der Alkaloide auf die Diastase mit dem Alkaloid und der Pflanzenform variiert, daß die Wrkg. des Alkaloids für eine konstante Form günstig, für eine veränderliche Form ungünstig ist, und daß das Alkaloidprinzip einer Familie vor allem die Diastische einer Spezies derselben Familie unterstützt. Die Keimung wird von Strychnin begünstigt bei Schizanthus, Tomato, Eggplant, Digitalis, von Brucin bei Petunia, von Atropin bei Petunia u. Ipomoea, von Hyoscyamin bei rotem Pfeffer, von Scopolamin bei Ipomoea. Bemerkenswert ist noch, daß die Alkaloide, welche die Diastase begünstigen, die Oxidase verhindern und umgekehrt. (Amer. Journ. Pharm. 78. 311—17. Juli.)

LEIMBACH.

Giovanni Salomone, *Das Mangan und die Entwicklung der Pflanzen*. I. Mitteilung. Nach den Ergebnissen bisheriger Unterss. ist das Mangan einerseits der vollständigen Entw. der Pflanze förderlich, andererseits aber wirkt es, wie das Eisen, in größeren Mengen schädlich. Bei Verss. mit *Triticum hibernum* u. *Phaseolus vulgaris* fand Vf. die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen für die Toxizität von Mangan:

Salz	Toxisches Äquivalent gegen		Salz	Toxisches Äquivalent gegen	
	Getreide	Bohnen		Getreide	Bohnen
MnNO ₃ , 5H ₂ O . . .	0,1501	0,1476	Mn ₂ (SO ₄) ₃ . . .	0,0949	0,0980
MnSO ₄ , 7H ₂ O . . .	0,1536	0,1399	MnK ₂ O ₄ . . .	0,0846	0,0737
MnCl ₂ , 2H ₂ O . . .	0,1420	0,1372	MnBaO ₄ . . .	0,0678	0,0651
MnCO ₃ . . .	0,1846	0,1846	MnKO ₄ . . .	0,0436	0,0451
Mn(C ₂ H ₃ O ₃) ₂ , H ₂ O . . .	0,1961	0,1937	(MnO ₂) ₂ .Ba . . .	0,0240	0,0240
MnC ₂ H ₃ O ₆ . . .	0,1901	0,1833	MnO ₄ H ₂ . . .	0,0026	0,0026
Mn(H ₂ PO ₄) ₂ , 2H ₂ O . . .	0,1521	0,1477			

Danach ist die Toxizität des Mangans bei den Salzen gering, in denen es als elektropositives Element vorhanden ist. Die Toxizität kommt speziell dem Metallion zu, während das mit ihm verbundene Anion nur einen geringen schädlichen Einfluß auf die Pflanze ausübt. Die Toxizität ist bei den Mangansalzen größer, als bei den Manganosalzen und hängt von dem Dissociationsgrade der Salze ab, so daß die Salze mit Mineralsäuren schädlicher, als die weniger dissociierten organischen Salze sind. Noch stärkere Wirkung zeigen die Permanganate; die ausgeprägte Wirkung des Bariummanganats und -permanganats ist auf den gleichzeitig stark giftigen Einfluß des Bariums zurückzuführen. Die Mangansäure ist toxischer im freien Zustande, als im gebundenen. Verss. über die Einw. von MnF₂ u. MnJ₂ in verd. Lsg. auf die Keimung von Samen von Kohl und Rüben ergaben, daß besonders das letztere Salz, natürlich in geringen Mengen, dieselbe begünstigt. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 1015—24. [20/1.] Turin.)

ROTH-Cöthen.

K. Asö, *Schädliche Einwirkung von Acetaten und Formiaten auf Pflanzen*. Vf. folgert aus zahlreichen Verss. mit verschiedenen Pflanzen, daß Acetate u. Formiate von Alkalien u. Calcium auf Phanerogamen in Lsgg. von 0,5% u. mehr schädigend

wirken, auf höhere Algen dagegen nicht. Neutrales Kaliumoxalat wirkt demgegenüber auf beide stark giftig. Die Giftwrkg. der Acetate und Formiate wird sehr wahrscheinlich durch hydrolytische Dissociation verursacht, wobei die Base von den Eiweißstoffen aufgenommen wird, und die freie S. das lebende Protoplasma schädigt. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 13—24. April.) MACH.

Roure-Bertrand fils, *Bildung und Verteilung des ätherischen Öls bei einer perennierenden Pflanze*. Als Untersuchungsmaterial diente *Absinth*. Die Unters., welche in der gleichen Weise, wie bei der einjährigen *Basilicum*pflanze durchgeführt wurde (vgl. CHARABOT u. LALOUE, C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 928; 140. 667; C. 1905. I. 187. 1106), umfasste 4 Entwicklungsstadien der genannten Pflanze. Stadium I. liegt im ersten Jahre u. lange vor Beginn der Blüte, Stadium II. zu Beginn der Blüte, Stadium III. bei ziemlich weit vorgeschrittener Blüte, Stadium IV. am Ende der Blütezeit. Das Gewicht einer Staude und ihrer Organe betrug bei den verschiedenen Stadien:

Stadium	Ganze Staude	Wurzel	Stengel	Blätter	Blütenstand
I.	486 g	58 g	203 g	225 g	—
II.	1045 g	205 g	509 g	216 g	117 g
III.	940 g	182 g	392 g	151 g	216 g
IV.	942 g	140 g	339 g	265 g	198 g

Gehalt und Verteilung an äth. Öl waren die folgenden:

Stadium	Gehalt an äth. Öl in 100 Teilen									
	Wurzeln		Stengeln		Blättern		Blüten		ganze Pflanze	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
I.	0,000	0,000	0,013	0,055	0,151	0,632	—	—	0,075	0,302
II.	0,030	0,083	0,026	0,072	0,250	1,196	0,279	1,203	0,101	0,300
III.	0,050	0,118	0,018	0,038	0,199	0,569	0,126	0,304	0,081	0,192
IV.	0,075	0,239	0,017	0,050	0,211	0,567	0,110	0,213	0,100	0,256

1. = frisch. — 2. = trocken.

Es findet also bis zum Beginn der Blütezeit eine lebhaft B. von äth. Öl statt. Unmittelbar darauf, sobald die Blüte ihre Funktionen erfüllt, verschwindet aber eine beträchtliche Menge Öl. Diese Menge wird verbraucht, während die Blüte die Befruchtung vollzieht. Möglicherweise entstehen auch in dieser Zeit neue Mengen von Riechstoffen, jedenfalls ist aber der Verbrauch an diesen größer, als die Neubildung. Man erleidet also einen Verlust an äth. Öl, wenn man die Ernte erst nach der Befruchtung der Blüten vornimmt. Die B. von neuen Mengen äth. Öles am Ende der Vegetationsperiode ist lediglich auf die Entstehung junger Triebe zurückzuführen, in Wirklichkeit bleibt der einmal erlittene Verlust an äth. Öl hiervon ganz unberührt.

Die Wurzel der jungen Absinthstauden enthält überhaupt noch kein äth. Öl, u. der Stengel nur wenig davon, während das Blatt bereits reich daran ist. Später, zu Beginn der Blütezeit, erscheint das äth. Öl auch in der Wurzel, wo seine Menge von nun an ständig zunimmt, und zwar auch dem absoluten Gewicht nach. Der in der Zeit der Befruchtung nachweisbare Verlust an äth. Öl wird von den Blättern, den Stengeln und den Blütenständen getragen. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [2] 3. 5—19. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

Roure-Bertrand fils, *Allmähliche Verteilung der Terpenverbindungen zwischen den verschiedenen Organen einer perennierenden Pflanze.* (Forts. von vorst. Ref.) Aus der Zus. der äth. Öle, welche an den im vorst. Ref. näher bezeichneten Zeitpunkten aus den verschiedenen Organen der Absinthstaude erhalten worden waren, ergab sich folgendes. Lange Zeit vor dem Erscheinen der ersten Blütenstände findet man in der Absinthpflanze ein äth. Öl, welches nur Spuren von Thujon aufweist. Zu dieser Zeit enthält der Stengel ein äth. Öl, welches weniger l. ist, als dasjenige der Blätter. Unmittelbar nach dem Auftreten der ersten Blütenstände findet man in ihnen ein Öl, das weniger l. ist, als das Öl der Blätter, eine Erscheinung, die auch bei der Basilicumpflanze beobachtet worden ist. Später ändern sich diese Verhältnisse. Das äth. Öl der Wurzeln enthält die größte Menge von Estern; diesem schließt sich das Öl der Stengel an, dann folgt das Öl der Blütenstände und endlich dasjenige der Blätter. Die Unterschiede bezüglich des freien Thujols sind nicht sehr erheblich. Im Öl der Blätter findet man das meiste Thujon, während das Öl der Stengel nur Spuren dieses Ketons aufweist. Das Thujon ist verhältnismäßig wl.

Beim Herannahen der Blütezeit häufen sich vor allem die Ester in der Wurzel, während gleichzeitig auch das Thujon in verhältnismäßig reichlichen Mengen auftritt. In dem gleichen Stadium ist die Zunahme im Gewicht des äth. Öles größer, als die des Thujols. Der Verbrauch an äth. Öl während der Befruchtung der Blüte geht in den Blütenständen vor sich. Obgleich bei dem Verbrauch an Terpenverb. während dieser Zeit hauptsächlich das Thujol betroffen wird, nimmt das Gewicht dieses ll. A. in den Blütenständen trotz einer geringen Abnahme des Gesamtölgehalts zu. Hieraus muß gefolgert werden, daß ein verhältnismäßig ll. Gemisch von Terpenverb. vom Blatt her in die Blüte einwandert, wo dann während der Befruchtung der Verbrauch gewisser Terpenverb. so lebhaft vor sich geht, daß trotz des Zuschusses aus dem Blatt ein Verlust an äth. Öl eintritt.

Nach beendigter Befruchtung entstehen in den jungen Trieben neue Mengen von Öl, welche das in den grünen Organen bereits vorhandene verzüngen. In den vertrocknenden Blütenständen verschwindet jetzt von neuem Öl, u. zwar wird hiervon im Gegensatz zu der vorhergehenden Periode das Thujol am stärksten betroffen. Diese Tatsache erklärt sich durch die schon bei der Basilicumpflanze gemachte Annahme, daß das äth. Öl der Blütenstände teilweise in die grünen Pflanzenteile zurückkehrt, sobald die Blüte ihre Aufgabe erfüllt hat. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] 3. 19—35. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

Roure-Bertrand fils, *Beiträge zum Studium der ätherischen Öle.* Die nachstehenden Untersuchungsergebnisse lassen deutlich den Einfluß des Milieus auf die Zus. der äth. Öle erkennen. — *Absinthöl*: Untersucht wurden 2 Öle aus wildem Absinth gleichen Ursprungs (aus den Bergen bei Caussols, Seealpen), von denen das eine (I.) 1900, das andere (II.) 1905 destilliert worden war, und ein Öl aus bei Grasse kultiviertem Absinth (III.). Berücksichtigt wurde nur das sich aus dem wss. Destillat direkt abscheidende Öl:

	I.	II.	III.
Ester	9,0%	5,5%	35,6%
Gebundener Alkohol	7,0 „	4,3 „	27,9 „
Freier Alkohol	71,9 „	76,3 „	12,3 „
Gesamtalkohol	78,9 „	80,6 „	40,2 „
Thujon	8,4 „	3,0 „	7,6 „

Diese Öle enthalten also im Gegensatz zu denjenigen aus Amerika und der Umgegend von Paris nur sehr wenig Thujon, dafür aber sehr viel Thujol.

Verbenaöl: Zur Unters. gelangte das Öl der bei Grasse kultivierten Stauden von *Verbena triphylla* L. Die Ester und Alkohole wurden nicht in dem Öl selbst, sondern in einer besonderen Probe bestimmt, die durch Schütteln mit einer verd. Natriumsulfit- und NaHCO_3 -Lsg. zuvor vom Citral befreit worden war. I. ist das Öl der Blätter, II. dasjenige der Blütenstände:

	I.			II.
	Dekantiertes Öl	Extrahiertes Öl	Gesamtöl	Gesamtöl
Ausbeute in % der frischen Pflanze	—	—	0,195	0,132
$[\alpha]_D$	$-18^\circ 20'$	$-3^\circ 28'$	$-14^\circ 16'$	$-8^\circ 24'$
Ester	3,4	3,6	3,5	3,2
Gebundener Alkohol	2,7	2,8	2,8	2,5
Freier Alkohol	13,6	24,2	16,5	13,8
Gesamtalkohol	16,3	27,0	19,2	16,3
Citral	32,5	43,2	35,4	29,6

Die Wurzel lieferte inkl. der durch Extraktion des wss. Destillats gewonnenen Anteile 0,014%, der Stengel 0,007% Öl.

Öl aus Muskatellersalbei: Untersucht wurden 2 mit Wasserdampf destillierte und darauf extrahierte Öle von *Salvia sclarea* L. aus der Umgegend von Grasse:

	1904	1905
$[\alpha]_D$	$-25^\circ 54'$	$-62^\circ 30'$
$[\alpha]_D$ nach der Verseifung	$-0^\circ 10'$	$+7^\circ 8'$
D^{16}	0,930	0,906
VZ.	123,2	73,3
Ester, ber. als Linalylacetat	43,1%	25,7%
VZ. nach der Acetylierung	147,7	114,7
Freier Alkohol, ber. als $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	7,6%	12,4%
Gesamtalkohol	41,5 „	32,6 „

(Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [2] 3. 35—40. April. Grasse.)
DÜSTERBEHN.

G. Patein, *Beitrag zur Kenntnis der Eiweißstoffe des Blutserums*. Das Salzglobulin u. Essigsäureglobulin HUISKAMPS (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 394; C. 1906. I. 482) wird zusammen u. vollständig gefällt, wenn man genügend verd. Serum verwendet. Vf. scheidet daher die Eiweißstoffe des Blutserums in durch Essigsäure fällbares, in durch Essigsäure nicht fällbares Globulin u. in Serin. — Durch Essigsäure fällbares Globulin: Man verd. 50 ccm Serum mit W. auf 500 ccm, säuert die Fl. durch 10%ig. Essigsäure an, bis sie auf Lakmuspapier schwach aber deutlich reagiert, wozu etwa 1 Tropfen Eg. auf 10 ccm Serum erforderlich ist, schüttelt wiederholt u. zentrifugiert, nachdem sich der flockige Nd. im Laufe einiger Stunden abgesetzt hat. Das klare Serum darf weder durch eine Spur Essigsäure, noch durch eine Spur Soda getrübt werden. Den Nd. löst man in 60—80 ccm W. mit Hilfe einer Messerspitze voll NaCl , säuert die Lsg. mit 1 oder 2 Tropfen 10%ig. Essigsäure an und kocht. Man sammelt das Koagulum nach dem Erkalten — die überstehende Fl. muß völlig klar sein, was ev. durch 1—2 Tropfen Sodalg. und wiederholtes Aufkochen zu erreichen ist, — wäscht es mit A. u. Ä., trocknet u.

wägt. Menschliches Blutserum enthält von diesem Globulin, welches zum weitaus größten Teil aus Euglobulin u. zu einem geringen Teil aus Pseudoglobulin besteht, 3—5 g pro Liter.

Die Best. der Summe des Serins u. des durch Essigsäure nicht fällbaren Serumglobulins erfolgt nach der früher (J. Pharm. Chim. [6] 10. 244; C. 99. II. 850) angegebenen Vorschrift.

Best. des durch Essigsäure nicht fällbaren Serumglobulins: Man neutralisiert 100 ccm der zentrifugierten Fl. (s. o.) in einem graduierten 250 ccm-Cylinder mit Sodalg., sättigt sie mit 80 g $MgSO_4$, um das Globulin zu fällen, liest nach einigen Stunden der Ruhe das Volumen der Fl. (147—148 ccm) ab, filtriert, versetzt die der Hälfte des abgelesenen Volumens entsprechende Menge Filtrat (74 ccm), welche das Serin von 5 ccm Serum enthält, mit 150 ccm W., säuert mit 6—8 Tropfen Eg. an u. kocht. Man zentrifugiert nach dem Erkalten unter mehrfachem Ersatz der klaren Fl. durch destilliertes W., bis die Fl. mit $BaCl_2$ nicht mehr reagiert, sammelt das Serin auf einem tarierten Filter, wäscht es mit A. u. Ä., trocknet u. wägt. Nach Abzug des gefundenen Serins von dem Resultat der vorhergegangenen Best. hat man die Menge des durch Essigsäure nicht fällbaren Globulins.

Einw. der Hitze auf das Blutserum. Verdünnt man Blutserum mit der 5—10 fachen Menge W., so trübt es sich beim Erwärmen auf 56° u. selbst auf über 60° nicht. Säuert man darauf die erkaltete Fl. schwach mit Essigsäure an, so fällt ein im geringsten Überschuss der S. l. Nd. aus, d. h. das Acetoglobulin hat sich nicht verändert. Auch das Plasma kann ein Erwärmen über 60° ertragen, ohne dass das Fibrinogen verändert wird. Sobald man aber das verd. Serum mit Essigsäure schwach ansäuert u. sodann auf 56° erwärmt, so wird das sich abscheidende Acetoglobulin in einem Überschuss der S. unl. Erwärmt man andererseits das verd., in der Kälte zuvor vom Acetoglobulin befreite Serum auf 56° , so bildet sich kein oder nur ein minimaler Nd. Filtriert man die auf 56° erhitzt gewesene Fl. und fährt mit dem Erhitzen fort, so erscheint bei 62° eine neue Trübung u. bei 64 bis 65° ein neues Koagulum. Das neutralisierte menschliche Blutserum besitzt also mehrere Koagulationspunkte, u. zwar sind dies die gleichen, bei denen die Euglobuline u. Pseudoglobuline koagulieren. — Sehr selten finden sich Sera, welche erst oberhalb 70° koagulieren. Das Gleiche ist der Fall in Ggw. gewisser Salze. Versetzt man das Serum z. B. mit dem doppelten Volumen gesättigter Kochsalzlg., so wird die Fl., selbst nachdem sie verd. worden ist, durch das Neutralisieren mittels Essigsäure nicht mehr gefällt und kann über 65° erhitzt werden, ohne sich zu trüben. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 16—21. 1/7.)

DÜSTERBEHN.

Paul Mayer, *Über Lecithinzucker und Jekorin, sowie über das physikalisch-chemische Verhalten des Zuckers im Blut.* Um die Frage zu prüfen, ob Zucker im freien Zustande oder gebunden — und zwar an Lecithin als Jekorin — im Blute zirkuliert, studierte Vf. zunächst die künstliche Lecithinglucose, um sie mit dem natürlich vorkommenden Jekorin vergleichen zu können. Zur Darst. der *Lecithinglucose* wurde Lecithin („Agfa“) in A. gel., Traubenzucker (am besten im Verhältnis von 5:2) — in ganz wenig W. gel. und mit A. versetzt — hinzugefügt, beide Lsgg. werden filtriert, und die klare alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad von Sirup eingeengt, der Rückstand wird in Bzl. (oder Ä.) aufgenommen, der spontan ausgeschiedene Traubenzucker abfiltriert. Beim vorsichtigen Zusatz von absol. A. fällt die Lecithinglucose in gelblichweißen Flocken aus, die im Überschuss des Fällungsmittels sich zum Teil wieder lösen. Die im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz ist fast farblos, stark hygroskopisch; die wss. Lsg. wird durch $ClNa$ - oder Cl_2Ba -Lsg. wie durch $AgNO_3$ gefällt, die Ag-haltige Lsg. wird nach Zusatz von NH_3 klar und färbt sich beim Erhitzen rot. Die Lecithinglucose reduziert stark Kupferoxyd in alkal. Lsg.,

zeigt starke Gärung, gibt ein Osazon (F. 205°), sie enthält 84,5% Traubenzucker. Zus.: C 38,7%, H 9,29%, N 1,09%, P 0,66%, O 50,26%. Dafs eine echte chemische Verb. vorliegt, ist sehr zweifelhaft, eher eine feste Lsg. oder eine Molekularverb. — Das vom Vf. nach der DRECHSELSchen Methode aus Pferdeleber dargestellte Jekorin war II. in Bzl. Zus.: C 55,79%, H 4,44%, N 2,59%, S 1,17%, P 1,37%, Na 3,54%; enthält 18,2% Traubenzucker. Was die Gärfähigkeit des Jekorins betrifft, so wird nach Vfs. Meinung die Gärung, die man mit Jekorinlsgg. von nicht geringer (1—2%) Konzentration erhält, durch das Jekorin selbst veranlaßt. Nach Spaltung des Jekorins mittels 5%ig. H₂SO₄ und Neutralisation der Lsg. ist die Gärung eine weit stärkere. — Jekorin und Lecithinzucker können nicht als identisch angesehen werden; im letzteren befindet sich die Glucose nur in ganz lockerer, im ersteren in festerer Bindung mit Lecithin, wenn auch die Art derselben noch unaufgeklärt ist. — Weitere Unterss. des Vfs. zeigen, dafs durch Einw. von Blut kein Zucker aus dem Jekorin abgespalten wird; es muß also die Existenz eines aus dem Jekorin Zucker abspaltenden Ferments im Blute in Abrede gestellt werden. Die Verss. sprechen gegen die Annahme, dafs der Zucker im Blute in gebundenem Zustande, als Jekorin, vorhanden ist. — Eine Lsg. von Jekorin in physiologischer NaCl-Lsg. aktiviert Kobragift genau so wie Lecithin selbst, ohne dafs zwischen dem Verlauf der Kobragifhämolysen mit Lecithin und mit Jekorin ein Unterschied wahrzunehmen war. (Näheres s. Original.) (Biochem. Ztschr. 1. 81—107. 21/6. [7/5.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

L. Marchlewski, *Über den Ursprung des Cholehämamins (Bilipurpurins)*. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 743—45. — C. 1905. II. 1275.) BLOCH.

Hans Rietschel und Leo Langstein, *Über das Vorkommen von Aminosäuren im Harn der Kinder*. Vff. kommen zu dem Resultat, dafs im Harn natürlich und künstlich genährter Säuglinge Aminosäuren in einer irgendwie in Betracht kommenden Menge im freien Zustande sich nicht finden. Angewandt wurde die Naphtalin-sulfochlorid-Methode. Bei einem Kinde liefs sich während Lsg. einer croupösen Pneumonie aus dem Harn 0,32 g *Leucin* isolieren. (Biochem. Ztschr. 1. 75—80. 21/6. [5/5.] Berlin. Laborat. der kgl. Univ.-Kinderklinik.) RONA.

Hans Sachs, *Tierische Toxine als hämolytische Gifte*. Die hämolytischen Toxine tierischen Ursprungs können ihre Wrkg. auf zweierlei Weise entfalten: Die Hämolysen kann einmal durch einheitliche Toxine verursacht werden, wie es bei den Bakteriolytinen (Tetanolysin, Staphylolysin) der Fall ist, dann kann sie durch Vermittlung zweier Substanzen zu Stande kommen, die an u. für sich indifferent sind u. erst durch Zusammenwirken zum hämolytischen Gift werden. Beide Typen von Hämolytinen findet man unter den tierischen Toxinen. Vf. gibt eine Übersicht über die diesen Gegenstand betreffende Literatur. Sie umfaßt: 1. Einfache Toxine (Phryno-lysin, Bienengift, Arachnolysin). 2. Nach Art der Ambozeptoren wirkende Toxine (Schlangengifte: Ambozeptornatur der Schlangenhämolytine, Lecithin als aktivierende Substanz, Schlangengiftlecithin, die Vielheit der Toxine des Schlangengiftes, die Antikörper derselben, Toxin u. Antitoxin). Ein ausführliches Literaturverzeichnis schliesst das zusammenfassende Referat. (Biochem. Centr.-Bl. 5. 257—68. Mai. 305—13. Juni Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

H. Hildebrandt, *Über Fermentimmunität*. Im Anschluß an frühere Unterss. über das Schicksal der hydrolytischen Fermente im Organismus (VIRCHOW's Arch. 131. 1; C. 93. I. 357) u. unter Berücksichtigung der nahen Beziehungen zwischen den natürlichen Glucosiden und den im Organismus erzeugbaren Glucuronsäuren

suchte Vf. die Frage zu beantworten, ob das Zusammentreten der Bestandteile einer gepaarten Verb. im emulsifesteren Organismus begünstigt wird. Es geschah dies mit Hilfe der vom Vf. „*Thymotin-Piperidid*“ bezeichneten Verb., welche in einer bestimmten Dosis innerlich verabreicht, ein charakteristisches Vergiftungsbild erzeugt u. sich mit Glucuronsäure paart. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 44. 278; C. 1900. II. 202). Die Verss. sprechen dafür, daß das im Organismus erzeugte *Antiemulsin*, die Synthese der gepaarten Verbb. unterstützt. Der Umstand, daß die einzelnen Glucoside den spaltenden Einflüssen des Organismus gegenüber verschieden resistent sind, ist, wie schon früher (l. c.) dargelegt wurde, bedingt durch ihre verschiedene Struktur, die auch maßgebend dafür ist, ob eine Substanz mit Glucuronsäure sich paaren kann. Im folgenden Schema bedeutet — Spaltung, + Synthese:

	Phloridzin	Amygdalin	Glucuronsäurepaarung
	=	∓	+
Antiemulsinwrkg.	+	0	+
Resultat spaltungsvermindernd	—	—	—
		einflusslos	synthesefördernd.

Beim Phloridzin machen sich evident die spaltenden Einflüsse des Organismus bemerkbar, daher =. Amygdalin ist bei subkutaner Injektion gänzlich indifferent, daher ∓. Bei der Paarung mit Glucuronsäure handelt es sich um ein n. synthetisches Bestreben des Organismus, daher +. Das Antiemulsin kann daher nur den Einfluß haben, daß es im Falle des Phloridzins die Spaltung im Organismus vermindert, im Falle des Amygdalins ohne Einfluß ist u. bei den Paarungsprozessen mit Glucuronsäure unterstützend wirkt. (VIRCHOW's Arch. 184. 325—29. 1/6. Halle a. S. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

Molitoris, Über das Verhalten des Strychnins im Vogeltierkörper. Das Strychnin wird im Vogeltierkörper, vornehmlich in dem der Hühner, nach Einführung per os sehr langsam resorbiert; es konnte selbst nach Verabreichung von sehr kleinen Gaben (Bruchteilen von mg) bei den verschiedensten Applikationsarten im Vogeltierkörper, ausgenommen in jenem des Huhns, nachgewiesen werden. In das Blut des Huhnes gelangt, wird es in einen Körper umgewandelt, welcher die Strychninrk. nicht mehr liefert. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 31. 322—31. April. Innsbruck.) PROSKAUER.

K. Willanen, Über das Verhalten des Ovomukoids im Organismus. Die Unterss. zeigen, daß das Ovomukoid bei Einführung in den Magen oder das Unterhautbindegewebe vollständig oder fast vollständig oxydiert wird. Nach Einführung in das Venensystem werden 13,9—28% unverändert ausgeschieden. Höchstwahrscheinlich gehört das Ovomukoid zu den Eiweißnährstoffen. — Die Kohlehydratgruppe im Ovomukoid wurde bei der Verdauung mit Pepsin und bei der Fäulnis, nicht jedoch bei der Verdauung mit Trypsin und bei der Autolyse abgespalten. — Das Ovomukoid gibt bei Ggw. von Glyoxylsäure in Eg. schwach positive ADAMKIEWICZ-Rk. (Biochem. Ztschr. 1. 108—128. 21/6. [12/5.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

M. Toyonaga, Können kleine Dosen Kupfer eine chronische Kupfervergiftung hervorrufen? Bei Kaninchen, die 5 Monate hindurch täglich 5 mg Cu als Carbonat, später 10 bezw. 20 mg erhielten, konnte eine chronische Cu-Vergiftung nicht festgestellt werden; selbst bis kurz vor dem wahrscheinlich durch Erkältung verursachten Tode der Tiere traten keinerlei Vergiftungssymptome auf.

Durch längere Verabreichung von Manganchlorid an Kaninchen suchte Vf. zu ermitteln, ob durch die *Manganbehandlung* die Widerstandsfähigkeit gegen Infektionskrankheiten infolge Vermehrung der oxydierenden Enzyme erhöht werden könnte, aber ein Vers. mit Milzbrandinfektion entschied nicht in diesem Sinne. Die hierbei gemachten Beobachtungen lassen schliessen, daß eine chronische Manganvergiftung per os nicht existiert. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 25—28. April.)
MACH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Wynter Blyth, *Der Einfluss von organischer Substanz auf die Wirksamkeit gewisser Desinfektionsmittel*. Vf. hat den Einfluss von Fetten, Milchzucker, Eiweißstoffen, Fäkalien, Urin u. a. m. auf die desinfektorische Wrkg. von Phenol, Kresolen, Resorcin, Pyrogallussäure, Izal u. Cyllin untersucht u. kommt dabei zu dem Schlufs, daß die höhere Phenole enthaltenden Desinfektionsmittel durch gewisse dieser Substanzen (Fett, Eiweiß, Fäces u. Urin) in ihrer Wrkg. mitunter sogar stark beeinträchtigt werden können. (The Analyst 31. 150—57. Mai. [4/4.*])
PROSKAUER.

Helwes, *Über Vergiftungen durch bleihaltiges Brunnenwasser*. Vf. zählt eine Reihe von Bleivergiftungen auf, die im Kreise Diepholz durch den Genuss von W. vorgekommen waren. Die chemische Analyse der betreffenden WW., zu denen harte u. weiche gehören, wird mitgeteilt. Bei einem großen Teil der Fälle waren Vergiftungserscheinungen erst aufgetreten, nachdem das Bleirohr schon jahrelang in Benutzung gewesen war, u. ohne daß besondere Veränderungen an demselben stattgefunden hatten. Vf. deutet diese Erscheinung durch Änderung der Grundwasserbeschaffenheit, die erst nachträglich dem W. bleilösende Fähigkeiten verleiht. Auch Störungen im Betriebe können durch Lufttritt in die Röhren Bleislg. herbeiführen. Vf. wünscht ein Verbot von Bleiröhren für Wasserleitungen überall da, wo das allgemeine Interesse geschädigt werden kann, z. B. in Schulen, öffentlichen Gebäuden, Selterwasserfabriken, Brauereien. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 31. 408—34. April. Diepholz.)
PROSKAUER.

Backhaus, *Sterilisation und aseptische Milchgewinnung*. Die aseptische Milchgewinnung (Milch-Ztg. 35. 169; C. 1906. I. 1707) soll die Sterilisation nicht ersetzen, sondern sie vielmehr erleichtern und verbessern. Denn die aseptisch gewonnene keimarme Milch läßt sich durch Anwendung geringer Erhitzungen so sterilisieren, daß sie sich mehrere Tage hält, während die in gewöhnlicher Weise erhaltene Milch wesentlich höher und länger erhitzt werden muß, um keimfreie Prodd. zu erhalten; dadurch wird aber die chemische Zus. der Milch erheblich verändert und die Verdaulichkeit herabgesetzt. Rohe Milch, welche für Kurzwecke dienen soll, darf nur einen geringen Keimgehalt haben, und das läßt sich am besten durch aseptische Entnahme erreichen. (Milch-Ztg. 35. 302—3. 30/6. Berlin.)
DITTRICH.

Pietro Spissu, *Über das Verhältnis, das zwischen Schmutzgehalt, Acidität und Bakteriengehalt bei der Milch auf dem Markte von Cagliari besteht*. Nach RENK soll eine Milch um so mehr Bakterien enthalten, je mehr Schmutz sie aufweist. In dieser allgemeinen Form kann Vf. dieser Behauptung nicht zustimmen. Wenn auch ein größerer Schmutzgehalt eine starke Verunreinigung einer Milch anzeigt, so folgt daraus doch noch nicht, daß eine an Schmutz arme Milch auch ziemlich bakterienfrei sein muß. Unterss. von Milchproben von Cagliari zeigten, daß irgend welche konstanten Beziehungen zwischen Schmutz-, S.- und Bakteriengehalt einer Milch nicht bestehen. Jedenfalls ist aber eine Milch, die viel Schmutz,

namentlich Fäces und andere in Fäulnis übergehende Substanzen enthält, ohne weiteres als schwer verunreinigt anzusehen. Bei Ggw. auch von Spuren von Fäkal-substanzen in der Milch kann man stets auf die Ggw. von *Bacterium coli* schließen. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 1025—32. Cagliari. Hygien. u. Zootechn. Lab. d. k. önolog. Schule.) ROTH-Cöthen.

E. Ujhelyi, *Über den Fettgehalt der Milch und dessen Schwankungen*. Um die viel umstrittene Frage zu entscheiden, ob die Fütterung einen Einfluss auf den Fettgehalt der Milch ausübt, vergleicht Vf. die Milch aus einer großen Zahl „herrschaftlich“ gehaltener, d. h. auch mit Kraftfutter gefütterter Kühe und solcher aus bäuerlichen Milchgenossenschaften und findet, daß nur in letzteren zeitweise größere Schwankungen hinsichtlich der Qualität eintreten, ein Einfluss des Futters ist aber nirgends zu bemerken. Die jahreszeitlichen Schwankungen im Fettgehalt finden ihre Erklärung in der Zeit des Kalbens, welches gewöhnlich im Frühjahr erfolgt, in dieser Zeit ist die Milch am dünnsten und wird erst später im Herbst, beim Trockenwerden der Kühe wieder besser. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 303—13. Juli Magyaróvár. Kgl. ungar. milchw. Versuchsstation.) DITTRICH.

T. Katayama, *Eine kondensierte vegetabilische Milch*. Durch Kochen von gemahlener, vorher in Wasser geweichten Sojabohnen mit W., läßt sich eine kuhmilchähnliche Fl. von folgender Zus. gewinnen: 92,53% W., 3,02% Protein, 2,13% Fett, 0,03% Rohfaser, 1,88% N-freie Extraktstoffe und 0,41% Asche. Diese *Sojamilch* läßt sich nach den Vers. des Vfs. leicht zu einem haltbaren Prod. kondensieren, das einen erheblichen Nährwert besitzt und zur Herst. mancher Nährmittel vorteilhaft verwendet werden, zum Ersatz von Kuh- oder Muttermilch bei der Kinderernährung jedoch nicht dienen kann. Zum Nachweis dieses Prod. in kondensierter *Milch* können folgende Rkk. dienen: Ein auf Zus. von Na_2CO_3 eintretende Gelbfärbung zeigt Ggw. von Sojamilch an. Bei Verdünnung der verdächtigen Milch mit der doppelten Menge W. und Dest. unter Zusatz einiger Tropfen von verd. H_2SO_4 tritt der charakteristische Geruch der rohen Bohnen hervor. Trennt man das Kasein der Milch mittels Lab ab und setzt zum Filtrat etwas Calciumnitrat, so wird durch einen Nd. die Ggw. des Sojaglobulins (Glycinin) angezeigt. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 113—15. April.) MACH.

T. Katayama, *Über die Bereitung eines vegetabilischen Käses aus dem Protein der Sojabohne*. Das in der Sojamilch (s. vorst. Ref.) enthaltene Globulin der Sojabohne (Glycinin), das von OSBORNE u. CAMPBELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 419; C. 98. II. 365) untersucht wurde, läßt sich durch Ca- und Mg-Salze ausfällen und liefert das Töfu genannte Nahrungsmittel, das frisch gefälltem Kasein ähnlich sieht. Bei Verss., aus dem frischen, wenig haltbaren Prod. unter Zusatz von kleinen Mengen Schweizerkäse, Salz und Milchezucker einen vegetabilischen Käse zu bereiten, wurde nach der nötigen Reifezeit ein schwach grau gefärbter, nicht mehr nach Sojabohnen riechender Käse gewonnen, der einen ganz angenehmen, jedoch von dem des Schweizerkäses verschiedenen Geschmack besaß. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 117—19. April.) MACH.

M. Siegfeld, *Über den Einfluss der Kokoskuchenfütterung auf die Zusammensetzung des Butterfettes mit besonderer Berücksichtigung der Polenskeschen Zahl*. Bei Verfütterung eines fettreichen Futtermittels an Milchkühe ändert sich das MilCHFett genau so, als ob es mit dem betreffenden Fett vermischt wäre, und man hat es also in der Hand, durch Auswahl entsprechender Futtermittel die Zus. des Butterfettes beliebig zu ändern. Um den Einfluss von Kokoskuchenfütterung, über den

bisher nur LÜHRIG (Z. f. Unters. Nabr.-Genufsm. 11. 11; C. 1906. I. 603) berichtet hatte, zu studieren, verfütterte Vf. Kokoskuchen in zunehmender Menge während einer längern Periode, ca 2 Monate, an 7 meist frischmelkende Kühe und fand, daß die ziemlich hohe Refraktometerzahl dadurch nicht geändert wird, daß aber die POLENSKESCHE Zahl, welche sonst erst bei einer Erhöhung der Refraktometerzahl steigt, etwas beeinflusst wird und höher wird, aber immer noch die von POLENSKE angegebenen Grenzen nur um ein geringes übersteigt. Weit stärker wird das mittlere Mol.-Gew. der nichtflüchtigen Fettsäuren, die Jodzahl und die VZ. beeinflusst; die ersteren beiden sinken infolge der Kokoskuchenfütterung, die VZ. steigt. Es verhält sich also die Butter dortiger Kühe genau so, als ob sie mit Kokosfett gemischt wäre. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 289—95. Juli Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.)

DITTRICH.

Napoleone Passerini, *Über die Menge von Kupfer, die sich im Öl findet, das von mit Kupferkalkbrei behandelten Oliven stammt.* Die Prüfung auf Kupfer geschah durch Einäschern von 100 ccm des betreffenden Öles in einer Platinschale, wobei nur ganz unbedeutende Verluste an Cu eintreten können. Analysen von 18 Ölproben verschiedener Provenienz, die nur zum Teil von Oliven stammten, die mit Kupferkalkbrei (mit 0,5—1% CuSO₄) behandelt waren, ergaben stets, auch bei den von nicht behandelten Oliven stammenden Ölen, einen Cu-Gehalt von höchstens 0,5 mg pro kg. Danach enthält Olivenöl als n. Bestandteil Kupfer, jedoch vielleicht am wenigsten von allen anderen aus dem Pflanzenreich stammenden Nahrungsmitteln. Die Behandlung der Bäume mit Kupferkalkbrei erhöht jedenfalls nicht den Gehalt des Olivenöls an Kupfer. Auch ist die Menge des im Olivenöl vorhandenen Kupfers ohne irgend eine schädliche Bedeutung für den tierischen Organismus. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 1033—38. Chem. Lab. des Landw. Inst. Scandicci [Florenz].)

ROTH-Cöthen.

N. Hjelte Claussen, *Anlässlich der neuesten Sarcinaarbeit. Berichtigende und ergänzende Bemerkungen.* Vf. sieht in der Arbeit von BETTGES u. HELLER (Wehschr. f. Brauerei 23. 69; C. 1906. I. 1039) eine Bestätigung seiner Unterss., die unter dem Titel: „Über die sog. Sarcinakrankheit des Bieres und ihre Erreger“ (Z. f. ges. Brauw. 27. 117; C. 1904. I. 1028), veröffentlicht sind. Die von den genannten Autoren gemachten Auslegungen sucht Vf. zu widerlegen und kommt dabei zu dem Schlusse, daß sie nur hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit des *Pediococcus damnosus* gegen saures Ammoniumfluorid von seinen Verss. abweichen. (Z. f. ges. Brauw. 29. 339—42. 1/6. [April.] Chicago. WAHL-HENIUS-Inst. of Fermentol.)

PROSKAUER.

W. Bettges, *Zur Sarcinafrage. Erwiderung auf die berichtigenden und ergänzenden Bemerkungen von H. Hjelte Claussen* (vgl. vorstehendes Referat). Vf. hält an den zusammen mit HELLER veröffentlichten Schlüssen seiner Unterss. fest und erwähnt u. a., daß der in der verwendeten Betriebshefe vorkommende *Pediococcus* durch eine 1%ige Lsg. von saurem Fluorammonium getötet wurde. Auch noch in anderen Punkten werden die Auslegungen CLAUSSENS richtig gestellt. (Wehschr. f. Brauerei 23. 311—12. 23/6. Kiel. Schloßbrauerei.)

PROSKAUER.

Felix v. Oefe, *Die Ahrweine, ein heimischer Ersatz der Bordeauxweine am Krankenbette.* Vf. legt eine Statistik über rote Ahrweine aus 20 verschiedenen Kellereien vor, aus der ersichtlich ist, daß die Ahrweine einen einheitlichen und abgeschlossenen Charakter besitzen. Ein gut behandelter Ahrrotwein ist jetzt den mittleren Bordeauxweinen an Gehalt und Geschmack mindestens ebenbürtig. (Pharm. Centr.-H. 47. 515—19. 28/6. Neuenahr.)

DÜSTERBEHN.

Felix v. Oefele, *Deutsche Rotweine von der Ahr*. Vf. bezeichnet die Marke „Blume“ des Neuenahrer Winzervereins als das Ideal eines Ahrrotweines. Die Zus. dieses Weines ist die folgende: D. 0,9955, Alkohol: 9,99%, Glycerin: 0,833%, Extrakt: 3,187%, Mineralstoffe: 0,253%, Gesamtsäure: 0,637%, flüchtige S.: 0,116%, nichtflüchtige S.: 0,492%, unvergorener Zucker: 0,084%, Polarisation: — 0,05°. (Pharm. Centr.-H. 47. 560—61. 12/7. Neuenahr.) DÜSTERBEHN.

T. Takahashi, *Über Wein aus der Loquatfrucht*. Die Frucht des Loquat, *Eriobotrya japonica* Lindl., einer subtropischen Rosacee, dient als Nahrungsmittel und besitzt ein kräftiges Aroma und süßes Geschm. Aus der 26,43% Trockensubstanz (13,72% Samen und 12,71% Fruchtfleisch) enthaltenden Frucht wurde ein rötlicher Most gewonnen, der 7,3% Glucose, 0,395% Pentosane, 3,266% Pektin, 0,2842% Citronensäure, 0,07034% Äpfelsäure und 0,544% Asche enthält. Weinsäure war nicht vorhanden. Die durch Vergärung von 6 l Saft bezw. 108 hl Most gewonnenen Weine (beide unter Zuckerznsatz, letzterer mit Reihefe vergoren) hatten folgende Zus.: 6,93 bezw. 7,13% A., 0,102 bezw. 0,0873% Glycerin, 0,01194 bezw. 0,145% flüchtige SS., 0,355 bezw. 0,437% nicht flüchtige SS. (als Citronensäure), 0,494 bezw. 0,490% Asche. Im 2. Wein waren ferner 0,284% Glucose u. 3,116% Extraktstoffe vorhanden. Die Weine erinnerten in Geschmack und Aroma an Tokayer. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 111—12. April.) MACH.

Edoardo Peano, *Über die Gegenwart und die Bestimmung von esterartigen Verbindungen im Weine*. Gewöhnlich wird behauptet, daß beim Altern der Weine die Menge der esterartigen Verb. zunimmt, ohne daß nach Vf. irgend ein Beweis hierfür erbracht wäre. Bei der Best. der Ester folgte Vf. der von SCHMITT angegebenen Methode (vgl. K. WINDISCH, „Die chemische Unters. und Beurteilung des Weines“, 1898, S. 198), wobei er die Verseifung der Gesamtester in der Wärme vornahm. Diese Modifikation der SCHMITT'schen Methode ist allerdings bei süßen Weinen nicht anwendbar, da dabei leicht Nebenrk. durch Einw. des Alkalis in der Wärme auf die Zuckerstoffe eintreten können. Aus seinen Unters. mit 37 Weinproben verschiedener Sorten und Jahrgänge folgert Vf., daß die Gesamtmenge der Ester durchaus nicht mit dem Alter der Weine zunimmt, vielmehr sich sogar zu verringern scheint, und daß sie absolut keinen Maßstab für die Güte oder Minderwertigkeit eines Weines bildet. Die Menge der flüchtigen Ester, speziell des *Essigesters*, scheint beim Altern der Weine etwas zuzunehmen, jedoch wäre dies eher ein Nachteil als ein Vorzug des Alterungsprozesses. Denn es ist ein Zeichen dafür, daß sich in den Weinen Essigsäure gebildet hat, was doch sicher nicht zur Geschmacksverbesserung beiträgt. Auch theoretisch ist eher anzunehmen, daß die Ester ab- als zunehmen, da sie bei Ggw. von W. und SS. leicht dissociieren. Schließlich verwendet man auch in der Technik zur Darst. von *Kognak* lieber frische u. junge Weine als abgelagerte, weil man bei der Dest. der letzteren Essigest. erhält, durch den der Kognak leicht entwertet wird. Die Verfeinerung und Veredlung der Weine beim Altern ist daher wohl auf andere Ursachen zurückzuführen. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 963—77. [Juli 1905.] Turin. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

G. A. Venturi, *Neue Untersuchungen über die Inversion von Zucker in 25 Proben von gegipsten Weinen in Sicilien*. Auch diese erneute Unters. bestätigt die früheren (vgl. Vf. und MAGNANINI, Staz. sperim. agrar. ital. 35. 714; 37. 200; C. 1903. I. 186; 1904. II. 376) Schlüsse, daß in gegipsten Weinen weder Schwefelsäure, noch saures Kaliumsulfat sich findet. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 978—86.) ROTH-Cöthen.

O. Lecomte, *Die Trauben der Gegend von Schariare (Persien)*. Vf. hat den Saft der weissen Trauben von Azandei (I.) und Askari (II.), sowie denjenigen der roten Trauben von Choucheboulard (III.) und Schahaghni (IV.) aus der Gegend von Schariare, 6—7 Farsaks südöstlich von Teheran, analysiert und folgende Werte erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
D.	1,117	1,105	1,101	1,100
W.	71,530	73,570	75,170	72,800
Reduzierender Zucker	24,450	22,620	22,180	23,670
Saccharose	0	1,130	0	0
Dikaliumtartrat	0,457	0,395	0,505	0,348
Freie Weinsäure	0	0,040	0	0
Äpfelsäure und andere Säuren	0,105	0,153	0,323	0,180
N-Substanz	0,412	0,372	0,402	0,455
Mineralsubstanz	0,253	0,135	0,070	0,085
Holzige Substanz	0,375	0,294	0,323	0,362
Nicht bestimmt	2,418	1,291	1,027	2,100

(J. Pharm. Chim [6] 24. 24—25. 1/7.)

DÜSTERBEHN.

Paul Fortner, *Über Cider*. Eine scharfe Definition für Cider ist bis heute nicht bekannt; man versteht darunter einen *Obstwein*, d. h. den vergorenen Saft von Obstarten mit Ausnahme der Weintrauben. Vf. untersuchte eine Anzahl Ciderproben des Handels und fand sehr verschiedene Resultate; gewöhnlich war der Alkoholgehalt gering, der Extrakt und der Zucker meist hoch, der Säuregehalt wechselte. Zum Genuß müssen diese Cidersorten mit W. verdünnt werden. Für einen Maßstab zur einheitlichen Beurteilung des Ciders sind daher eingehende Unterss. der verschiedenen vergorenen Fruchtsäfte nötig; der Name Cider ist nur für diese zuzulassen und Zusätze von Wein und Citronensäure dürften nicht gestattet sein. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 222—26. 30/6. [6/6.] Prag. Deutsche Univ. K. K. Unters.-Anstalt f. Lebensmittel.)

DITTRICH.

G. Bode, *Alkoholfreie Getränke*. Vf. wendet sich gegen die zurzeit im Handel befindlichen alkoholfreien Getränke, welche zum Teil aus dünnem Zuckersaft bestehen, der mit einer organischen S., meist Weinsäure versetzt ist, und außerdem ein aus künstlichen Essenzen hergestelltes „Fruchtaroma“ und einen Anilinfarbstoff enthalten. Vielfach enthielten dieselben auch nicht unbeträchtliche Mengen von Mikroorganismen. Für einen besonderen Fortschritt der kulturellen Entw. der Menschheit kann Vf. die alkoholfreien Getränke nicht halten, im Gegensatz zu den Prodd., welche sich auf natürlichem Wege durch die Wrkg. der Hefezelle erreichen lassen. (Wchschr. f. Brauerei 23. 359—62. 14/7.)

DITTRICH.

Giovanni Salomone, *Ein Fall der Schwärzung von Fischkonserven*. Vf. berichtet über eine Ölsardinenbüchse, die, aus einer französischen Fabrik stammend, äußerlich ganz unbeschädigt aussah, beim Öffnen aber etwas Gas von Trimethylamin-, bezw. H₂S-Geruch entwickelte. Die Sardinen hatten ein graues Aussehen, das Öl zeigte deutlich alkal. Rk. und enthielt suspendiert feine, schwärzliche Partikelchen. Auch die Wände der Büchse waren deutlich geschwärzt und korrodiert. Bei der Analyse fanden sich in % die Zahlen in Tabelle I.

Das vielleicht schon etwas ranzige Öl hat offenbar das Metall gel., und diese lösende Wrkg. der Fette auf Metalle wird durch die Ggw. von NaCl, Salpeter,

Borsäure und Amine begünstigt. Auch bei anderen Fischkonserven älterer Fabrikation fand Vf. Spuren von Metallen, wie die Tabelle II. zeigt.

Tabelle I.

	Im Büchsenblech	Im Öl	In den Sardinen
Eisen	95—124	0,0185	0,0117
Zinn	3,750	0,0804	0,0703
Blei	1,126	0,0077	0,0056
Arsen	Spuren	Spuren	Spuren
Chlornatrium	—	2,065	1,931
Ammoniumhydroxyd	—		2,1043

Tabelle II.

Natur der Konserve	NH ₄ OH	Pb	Sn	Fe	Cu
Sardine	0,1265	0,0073	0,0147	0,0276	Spuren
Thunfisch	0,3467	0,0140	0,0513	0,0103	0,0005
Thunfisch	1,2056	0,0052	0,0746	0,0810	Spuren
Sardine	3,0410	0,0218	0,1041	0,0215	Spuren

Man wird daher dafür sorgen müssen, daß bei der Fabrikation derartiger Konserven und ihrer Sterilisation möglichste Sorgfalt gehandhabt werde, damit keine Fäulnis der Eiweißsubstanzen und eine dadurch bedingte H₂S-Entw. eintrete, wodurch die vorwiegend gebildeten Metalloleate in die Sulfide verwandelt werden. (Giorn. Farm. Chim. 55. 241—44. 15/6. 1906. [21/12. 1905.] Turin.) ROTH-Cöthen.

S. Namikawa, *Süßwasseralgen als menschliches Nahrungsmittel*. Neben Meeresalgen werden in Japan auch einige Süßwasseralgen als Delikatesse (besonders als Suppenbeilage) geschätzt. In der getrockneten, zu den Schizophyceen gehörigen Nostoc Phyllocladum fand Vf. 81,93% Trockensubstanz, welche enthielt: 24,75% Rohprotein, 0,93% Rohfett, 3,64% Rohfaser, 4,50% Pentosane, 1,86% Galaktan, 12,28% Asche und 58,40 Differenz, hauptsächlich Stärke. Wird das Prod. 2 oder 3 Tage in W. eingeweicht, so zeigt die Fl. dichromatische Eigenschaften: in durchgehendem Licht blafsrot, im reflektierten rotviolett. Mineralsäuren, auch Essigsäure, führen den Farbstoff in Violett über, Alkalien entfärben ihn, doch wird er bei Zusatz von SS. regeneriert. In dem Prod. wurde auch Lecithin gefunden, Mannan, Zucker und Tannin dagegen nicht. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 123—24. April.) MACH.

F. Filsinger, *Über den Pottaschegehalt der aufgeschlossenen Kakaopulver des Handels*. Im Hinblick auf die Publikation BEYTHIENS (S. 148), welche durch ein gerichtliches Gutachten des Vf. veranlaßt war, bemerkt Vf., daß von LÜHRIG in Ceylon- und Maracaibo-Rohkakao bis zu 2,11% K₂CO₃ gefunden wurden, und daß dieser hohe Wert unter Umständen in Abzug gebracht werden muß. Ein allzu hoher K₂CO₃-Zusatz zum Aufschließen dürfte sich aus Geschmacksgründen von selbst nicht empfehlen. Die Best. des K-Gehaltes, welche BEYTHIEN vorschlägt, dürfte manchmal nutzlos sein, da neuerdings auch andere Mittel, wie NH₃, (NH₄)₂CO₃, NaCl oder Mischungen dieser Substanzen zum Aufschließen verwendet werden. (Z. f. öff. Ch. 12. 246—47. 15/7. [14/6.] Dresden.) DITTRICH.

E. Lepère, *Über Zersetzungs Vorgänge bei Teigwaren*. Die geringen Werte für alkohollösliche P₂O₅, welche Vf. wiederholt fand (Z. f. öffentl. Ch. 11. 461;

C. 1906. I. 260), sind in einer großen Zahl von Fällen offenbar auf Zersetzungsprozesse zurückzuführen, welche in dem hohen Feuchtigkeitsgehalt der Proben ihren Grund haben; derartige Veränderungen sind nicht durch ungünstige Lagerungsbedingungen hervorgerufen, sondern vermutlich auch in einer nicht sachgemäßen Herstellungsweise zu suchen. In manchen Fällen können auch andere Gründe mitspielen, abgesehen davon, daß der Gehalt von Lecithin- P_2O_5 in den Rohmaterialien schon sehr schwankt, besitzen auch manche Mehle einen ziemlichen Gehalt daran. Es dürfte daher bei Beurteilung von Eierteigwaren die Best. der Lecithin- P_2O_5 nicht allein ausschlaggebend sein, sondern es muß jedesmal die Gesamtanalyse dazu herangezogen werden. Zum Nachweis des Verbleibes der durch Zers. der Lecithin- P_2O_5 abgespaltenen *Phosphorsäure* extrahiert Vf. mit Orthophosphorsäure versetzte Wassernudeln mit A. u. erhält nur die aus dem Mehl stammende P_2O_5 ; die zugesetzte Phosphorsäure ist vom Mehl offenbar von den darin enthaltenen Eiweißkörpern gebunden worden. Dies ist wichtig, da durch P_2O_5 -Zusatz der Gehalt an alkohollöslicher P_2O_5 nicht erhöht werden kann. Zum Schluß wendet sich Vf. gegen die von MATTHES (Chem.-Ztg. 30. 250; C. 1906. I. 1511) erhobenen Angriffe. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 226—33. 30/6. [12/6.] Leipzig. Lab. v. Dr. KALLIR.) DITTRICH.

Rana Bahadur, *Über die Zusammensetzung des Markes der japanischen Orange*. Das nach Entfernung alles Löslichen verbleibende Mark der Orange enthielt 12,16% W., 5,27% Protein, 1,28% Ätherextrakt, 2,15% Asche, 18,91% Galaktan, 27,72% Pentosan und 32,51% Zellulose. Vf. hebt hervor, daß der unl. Teil der Orange Polyanhydride von Zuckern enthält, die in dem Saft nicht vorhanden sind. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 121—22. April.) MACH.

Frank E. Lott u. C. G. Matthews, *Bierhefe als Nebenprodukt*. Seit einigen Jahren finden Präparate aus Bierhefe unter verschiedenen Namen Verwendung als Nährmittel, Futter- u. Düngestoffe, *Vejos*, *Sitogen* u. *Mannit* haben, wie Vf. zeigen, ähnliche Zus. wie *LIEBIG'S* Fleischextrakt, *Bovril* u. andere u. besitzen meist höheren N-Gehalt. Interessant ist es, daß die Pilzmasse z. B. vom *Champignon* in ihrer Zus. mit derjenigen von Bierhefe übereinstimmt. Durch Zumischen von Getreide erhält man Futterstoffe und durch Zugabe von Gips und Kalk Düngemittel, welche letztere unter dem Namen *Plasmite*, *Protorex*, *Triterfex* im Handel sind. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 566—67. 30/6. [26/4.*] Burton-on-Trent.) DITTRICH.

August Hesse, *Salzuntersuchungen*. Das zum Salzen der Butter verwendete Salz ist für Geschmack, Haltbarkeit etc. der Butter äußerst wichtig. Vf. untersuchte deshalb eine große Zahl in Mecklenburg benutzter Salzsorten; der NaCl-Gehalt schwankte von 97,59—99,63% (auf wasserfreies Salz berechnet) CaO von 0,04 bis 0,55%, H_2SO_4 von 0,27—1,19%, die übrigen Bestandteile (aus der Differenz berechnet) von 0,0—0,97%; Eisen war nur in Spuren vorhanden. Der Mg-Gehalt, dem gewöhnlich der bittere Geschmack zugeschrieben wird, war sehr gering, 0,0 bis 0,37%; er ist ohne Einfluß auf Hygroskopizität u. Geschmack; denn Butter, welche mit Salz, das 2% Mg-Salze enthielt, bereitet war, schmeckt nicht bitter; es muß also wohl das Zusammenwirken sämtlicher Salzbestandteile mit den Buttermilchbestandteilen den bitteren Geschmack hervorrufen. *Schwefelsäure* dürfte, da sie an verschiedene Basen gebunden ist, wenig von Einfluß sein, dagegen gibt *Eisen* der Butter leicht einen öligen u. metallischen Geschmack. Äußerst wichtig ist die Feststellung der *scheinbaren Dichte*, d. h. des Gewichtes gleicher mit verschiedenem, grobem u. feinem Salz angefüllter Gefäße; bei einem Liter schwankt dies von 650,8 bis 1015,3 g. Da man Salz zum Salzen der Butter stets abmifst, nicht abwägt, so

wird von feinem Salz relativ mehr als von grobem genommen. (Milchwirtschaftliches Centrablatt 2. 295—302. Juli. 1906. Güstrow.) DITTRICH.

Medizinische Chemie.

Alois Velich, *Beitrag zum Experimentalstudium von Nebennierenglucosurie.*

Nach intraabdominaler oder subkutaner Injektion von Nebennierenextrakt bei Fröschen stellte sich Zuckerausscheidung ein. Die Nebennierenglucosurie ist von der Wrk. des Extraktes auf das Pankreas nicht abhängig, denn auch bei den des Pankreas beraubten Fröschen läßt sich die Zuckerausscheidung schon während der ersten Stunden nach der intraabdominalen Injektion nachweisen, während nach bloßer Exstirpation des Pankreas die Glucosurie erst am 2. bis 5. Tage nach der Exstirpation eintritt. Analog indifferent verhalten sich die Milz, der Darm, die Hoden und Eierstöcke. Dagegen ist das Entstehen der Zuckerausscheidung durch den Harn nach Injektionen des Nebennierenextraktes an den guten Ernährungszustand und an die Leber, bezw. an die Glykogenreserve in der Leber gebunden; diese Reserve wird bei hungernden Fröschen auf Kosten der Fettkörper erneuert. (VIRCHOWS Arch. 184. 345—59. 1/6. Prag. Inst. f. exp. u. allg. Pathol. K. K. Böhm. Univ.) PROSKAUER.

Ernst E. Sundwik, *Über die wirksamste Hilfe bei Cyankaliumvergiftungen.*

Vf. verwirft das 2%ig. H_2O_2 , weil es bei der Berührung mit dem lebenden Gewebe fast sofort in O und H_2O zerfällt, und empfiehlt anstatt dessen die Anwendung eines Gemisches von gebrannter Magnesia mit Ferri- und etwas Ferrosalz, wobei das MgO im Überschufs zugegen sein muß. (Pharm. Centr. H. 47. 519. 28/6. Helsingfors.) DÜSTERBEHN.

Archibald E. Garrod und W. H. Hurtley, *Über Cystinurie.*

Vff. berichten über zwei Fälle von Cystinurie. Es handelt sich um ein 19jähriges männliches Individuum und um einen jungen Knaben. In beiden Fällen liefen sich keine Diamine nachweisen, auch andere Aminosäuren als Cystin, wie Leucin und Tyrosin, waren nicht vorhanden, dagegen wurde beim ersteren Falle eine Verb. isoliert, welche noch nicht identifiziert werden konnte, jedoch mit dem Tryptophan im Zusammenhang zu stehen scheint. Dem ersten Patienten wurde Arginin eingegeben. Es erschien kein Putrescin im Harn, auch Tyrosin wurde glatt abgebaut. (Journ. of Physiology 34. 217—23. 1/5. Lab. for chemical Path. St. Bartholomew's Hospital.) ABDERHALDEN.

A. Vivien, *Rolle des Zuckers und der Phosphorsäure in der Ernährung der Diabetiker und der Albuminuriker.* In mehreren Fällen von Albuminurie infolge Schwangerschaft wurden Ca- und Eisenphosphat (45 g im l eßlöffelweise) mit Erfolg gegeben. In einem Fall von Diabetes verminderte Darreichen von Zucker in der Nahrung die Ausscheidung von Zucker in dem Harn ganz bedeutend. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 23. 1282—86. Mai. Mitteilung im 6. Congr. f. angewandte Chemie in Rom 1906.) RONA.

A. Baumgarten u. H. Popper, *Über die Ausscheidung von Acetonkörpern bei Erkrankungen des weiblichen Genitales.* Vff. fanden bei allen beobachteten Fällen von Extrauteringravitäten mit Blutungen in die Bauchhöhle eine beträchtliche Vermehrung der Acetonkörper. Bei einigen Fällen, wo die Anamnese, sowie der klinische Befund — Ggw. von Kolostrum, weichelastischer, fluktuierender, hinter dem Uterus liegender, den Douglas vorwölbender Tumor — für eine Hämatokele zu

sprechen schienen, sprach das konstante Fehlen von Aceton und Acetessigsäure gegen das Bestehen einer solchen. In differentialdiagnostisch schwierigen Fällen, wo es sich um die Entscheidung zwischen Adnextumoren u. Cysten einerseits und Hämatokelen andererseits handelt, wird das konstante V. von größeren Mengen Aceton und Acetessigsäure im Harn als unterstützendes Moment für die Diagnose der Hämatokele herangezogen werden können. β -Oxybuttersäure konnte in diesen Fällen nicht nachgewiesen werden. (Wien. klin. Wchschr. 19. 334—36. 22/3. Wien. Pathol. chem. Lab. u. gynäkol. Abtlg. d. Krankenanst. „Rudolfstiftung.“)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Richard Lüders, *Chemisch-pharmazeutische Industrie*. Bericht über Fortschritte und Neuheiten im Jahre 1905. (Die Chem. Ind. 29. 244—52. 15/5.; 274—84. 1/6.)

BLOCH.

E. Rupp, *Über die chemische Prüfung von Pflanzenpulvern*. Vf. empfiehlt den Apothekern, neben der mkr. Unters. eine chemische Prüfung der Pflanzenpulver vorzunehmen, die in erster Linie in einer Best. des Aschen- und Extraktgehalts zu bestehen hätte, und die erhaltenen Resultate in der Fachpresse zu veröffentlichen. Im Anschluss hieran teilt Vf. einige Fälle von Verfälschungen durch ganz oder teilweise extrahiertes Material mit. Solange die Praxis noch kein umfangreicheres Analysenmaterial geliefert habe, könnten die von der österreichischen Pharmakopöe aufgestellten Grenzzahlen als Norm gelten. Diese Grenzzahlen werden mittgeteilt. (Apoth.-Ztg. 21. 485—88. 16/6.)

DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Chiniform* ist eine neue Bezeichnung für Chininformiat. Unter dem gleichen Namen befindet sich übrigens bereits ein antiseptisch wirkendes Formaldehydkondensationsprod. der Chinagerbsäure im Handel. — *Euhämose*, ein fl. Nähr- und Kräftigungsmittel, soll neben organisch gebundener Phosphorsäure vornehmlich Lecithinphosphorsäure, Fe und 34% N-Substanz enthalten. — *Mammosan*, ein Mittel gegen Euterentzündung etc., besteht im wesentlichen aus einer mit O imprägnierten Salbengrundlage. — *Tao*, ein Nahrungsmittel für Lungenkranke, ist eine lecithinhaltige Perubalsam-Roboratmischung, die nach dem Verf. von SARASON (Pharm. Zeitung 49. 978; C. 1905. I. 284) aus 2,38% Lecithin, 90,48% Proteïn, 5% Perubalsam, 1,96% Dikaliumphosphat und 0,175% NaCl bereitet u. in Form von Waffeln, die pro Stück 0,5 g Perubalsam, 0,25 g Lecithin u. 9,25 g Roborat enthalten, gegeben wird. — *Visvit*, ein Nähr- u. Kräftigungsmittel, soll neben Hämoglobineiweiß die Nährstoffe von Milch, Eiern u. Cerealien enthalten. — *Gadose* ist das von freien Fettsäuren, Seifen und Aschebestandteilen befreite Fett der Dorschleber von wollfettähnlicher Zus.; gelbe, salbenartige M., F. 33,5—36°, l. in Ä., Chlf., CS₂, wl. in A., VZ. 167,0, SZ. 0, Jodzahl 89,67. Wird neuerdings mit einem Zusatz von Wollfett in den Handel gebracht; F. 37,5°. VZ. 152, SZ. 0, Jodzahl 43,7. — *Rheusinal* soll 6,4% Chlorjodfettsäuren, 0,5% Senföl u. 14% Salicylsäure in alkoh. Lsg. enthalten. — *Blenal* ist Santalolcarbonat. — *Degrasin* ist ein sehr konz., ungiftiges Schilddrüsenpräparat, bei dessen Herst. jede sekundäre Zers. der rohen Drüse vermieden worden ist. — *Omorol* ist eine in W. unl., in Gewebefl., Sekreten etc. zu 3% l. Silber-eiweißverb., welche 10% Ag in maskierter Form enthält. — *Tannisolium* ist ein Kondensationsprod. von Formaldehyd u. Tannin. — *Dijozolsalze* sind die Salze der Dijod-p-phenolsulfosäure. — *Duroform* ist ein Salbenstift, welcher 33,3% Formaldehydglg. enthalten soll. — *Herbacol* ist HERBABNY'S Kalkeisensirup mit 7% sulfogajakolsaurem K.

Sophol ist eine 20% Ag in maskierter Form enthaltende Verb. der Formaldehydnucleinsäure mit Ag, gelblich weißes, in W. sl., lichtempfindliches Pulver, dessen wss. Lsg. bereits beim Erwärmen Formaldehyd abspaltet. — *Supranefran* ist ein Nebennierenpräparat in 1% ig. haltbarer Lsg. — *Ureol* enthält 4 Teile Hexamethylentetramin, 3 Teile benzoesaures Na und 1 Teil benzoesaures Li. — *Alformin* ist eine konz., etwa 16% ig. Lsg. von basisch ameisensaurer Tonerde. — *New-Sidonol* ist nach ZERNIK ein Gemisch aus rund 75% Chinid, $C_7H_{10}O_4$ u. 25% Chinasäure, $C_7H_{10}O_6 \cdot H_2O$. — *Piejadin* besteht angeblich aus Antipyrin- u. Phenetidinsalzen. — *Salimenthol* ist der Salicylsäurementhylester von BIBUS u. SCHEUBLE, eine hellgelbe, fast geschmacklose Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, *Samol* eine 25% Salimenthol enthaltende Salbe. — *Sonatin* ist eine Lsg. von Benzylbenzoat in Rizinusöl, entspricht also dem Peruol. — *Stenol* ist ein gleiche Teile Kaffein u. Theobromin enthaltendes granuliertes Pulvergemisch. — *Utrogen* soll wie Pyrenol (Benzoylthymylnatriumbenzoyloxybenzoat) zus. sein. — *Vestosol* ist ein neues Formalinpräparat gegen Hyperidrosis, eine weißgelbliche Salbe ohne stechenden Formalingeruch. — *Antirheumol* ist eine 20% ig. Lsg. von Salicylsäureglycerinester in Glycerin. — *Citorheumin* ist ein Gemisch aus 10 g Citarin, 0,01 g Colchicin, 1 g Chininsulfat u. 5 g Citronensäure — *Conephrin* ist eine Cocain u. Paranephrin enthaltende Lsg. — *Eupicin* ist ein Präparat aus den wirksamen Bestandteilen des Nadelholztees in Verb. mit Formaldehyd. — *Haemotrophinum arseniatum* ist ein Hämoglobinpräparat mit 0,005% As. — *Herbstkatarrherum* wird wie das Pollantin unter Verwendung der Pollenkörner von Ambrosiaceen, Solidagineen und Gramineen hergestellt. — *Rhinoculinpräparate* zur Behandlung von Nasé u. Auge bei Heuschnupfen, enthalten Paranephrin und Anästhesin. — *Sudoformal* ist eine weiche Seife mit 10, bzw. 40% Formalin. — *Sudol* ist ein Gemisch aus 65% Wolf fett, 15% Glycerin, 15% Paraffinsalbe, 3% Formaldehyd u. 2% Gaultberiaöl. — *Sulfopyrin* ist nach ZERNIK ein Gemisch aus rund 86,5% Antipyrin u. 13,5% Sulfanilsäure. — *Virisanol*, ein Aphrodisiakum, enthält als wirksame Bestandteile angeblich Extr. Muirae Puamae spiss. und Ovolecithin. — *Zinkonal* ist ein dem MERCERSchen Zinkperhydrol ähnlich zus. Präparat. (Pharm. Zeitung 51. 438—39. 16/5. 449. 19/5. 481—82. 30/5. 503. 6/6. 514. 9/6. 546. 20/6. 556. 23/6. 592. 4/7. 624—25. 14/7.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

S. Suzuki, *Über die Bildung des Humus*. Je 100 g trockener, grob zerkleinerter Blätter von *Quercus serrata* wurden im Erlenmeyerkolben mit 200 cem W. befeuchtet ohne Zusatz (I.), unter Zusatz von 5 g $MgCO_3$ + 0,5 g K_2HPO_4 (II.), von 5 g $CaCO_3$ + 0,5 g K_2HPO_4 + 0,5 g $MgSO_4$ (III.) und von 5 g $CaCO_3$ (IV.) mit Humuserde geimpft und das im Laufe der Zeit gebildete CO_2 bestimmt. Ferner wurde die Wrkg. einer Infektion durch eine Penicilliumart auf das sterilisierte, mit 5 g $MgCO_3$ + 0,5 g K_2HPO_4 versetzte Medium (V.) geprüft. Der in fast 10 Monaten gebildeten CO_2 -Menge zufolge begünstigte $MgCO_3$ den Zersetzungsprozess, während $CaCO_3$ ihn verzögerte. K_2HPO_4 verstärkte ebenfalls die CO_2 -Entw. In V. war die B. von CO_2 nur etwa $\frac{1}{3}$ so stark wie in I. Mit der CO_2 -Entw. ging die Änderung der Farbe, der Zerfall der Gewebe und die Entw. von Mycel parallel. Nach 11 Monaten war die Farbe der Blatteilchen bereits sehr dunkel und ihr Zusammenhang fast aufgehoben. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 95—99. April.)

MACH.

S. Maki und **S. Tanaka**, *Regenerierung von überkalktem Boden*. Vf. haben

ähnlich wie NAKAMURA (Landw. Jahrb. 34. 141; C. 1905. I. 895) den Kalküberschuß eines Bodens (hier künstlich herbeigeführt) dadurch auszugleichen gesucht, daß MgO in Form von $MgSO_4 + 7 aq$ zugegeben wurde. Auf einem armen Lehmboden wie auf einem fruchtbaren Sandboden wirkte $\frac{1}{20}$ der MgO-Menge, die zur Erzielung eines Verhältnisses von $CaO : MgO = 1 : 1$ nötig gewesen wäre, am günstigsten auf den Ertrag von Gerste. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 61—65. April.) MACH.

Oswald Schreiner und George H. Failyer, *Die Absorption von Phosphaten durch den Boden*. Es scheint, daß der Gehalt eines Bodens an Phosphaten konstant u. nur abhängig von seiner chemischen Zus. ist. Bei der großen praktischen Bedeutung dieser Frage wurden systematische Unterss. angestellt über die Absorption von Phosphaten durch Boden, die Entfernung des adsorbierten Phosphates und die Entfernung des ursprünglich im Boden enthaltenen Phosphates. Zur Verwendung kamen 4 verschiedene Erdsorten, Ton, Lehm, sandiger Lehm und feiner Sand. In einem eigens konstruierten Absorptionsgefäß wurden diese mit strömender Lsg. von Calciummonophosphat und solcher von Dinatriumphosphat behandelt und ihr Gehalt an Phosphat von Zeit zu Zeit bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Bedeutet A den Maximalgehalt, den eine Erdsorte aufnehmen kann, und y den Betrag an PO_4 , den sie nach Behandeln mit v Litern Lsg. aufgenommen hat, so ist $\frac{dy}{dv} = k(A - y)$. Entsprechend gilt für

das Auswaschen des Phosphates die analoge Gleichung $\frac{dy}{dv} = k(y - B)$. Die

ersten beiden Bodensorten haben die gleichen Zahlenwerte für A u. k sowohl für Lsgg. von $Ca(HPO_4)_2$ wie für Na_2HPO_4 , die letzten beiden ein beträchtlich geringeres Absorptionsvermögen A , besonders für das Natriumphosphat. Obwohl das Phosphat im Boden unl. gemacht wird u. nur schwer ausgewaschen werden kann, geht es doch langsam, aber sicher in die Bodenfl. über. (The Journ. of Physical Chem. 10. 239—63. April. Bureau of Soils. U. S. Department of Agriculture. Washington D. C.) SACKUR.

Oswald Schreiner u. George H. Failyer, *Die Absorption von Kalium durch den Boden*. (Forts. vom vorsteh. Ref.) Die App. und Methoden waren die in der früheren Arbeit benutzten. Der K-Gehalt in der Fl. wurde kolorimetrisch bestimmt. Die Erdsorten wurden erst mit KCl-Lsg. behandelt und dann mit W. gewaschen. Für die Adsorption und das Auswaschen gelten dieselben Gleichungen wie für die analogen Vorgänge bei den Phosphaten. (The Journ. of Physical Chem. 10. 361 bis 369. Mai. Bureau of Soils. U. S. Department of Agriculture. Washington D. C.) SACKUR.

K. Asō und Rana Bahadur, *Über den Einfluss der Reaktion des Düngers auf den Ertrag*. In Sand- und Bodenkulturen wurde die Wrkg. verschiedener Kombinationen des neutralen Dinatriumphosphats, des sauren Mononatriumphosphats, des physiologisch sauren Ammoniumsulfats und des physiologisch alkal. Natriumnitrats studiert. Die bei diesen Verss. an Erbse, Gerste, Reis und Zwiebel gemachten Beobachtungen lassen erkennen, daß kleine Änderungen in der Rk. der Düngung oft einen viel größeren Einfluss auf den Ertrag besitzen, als man anzunehmen geneigt ist, und daß dieser Einfluss bei den einzelnen Kulturgewächsen sehr verschieden ist. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 39—46. April.) MACH.

K. Asō, *Über den Düngewert des Calciumcyanamids*. Vergleichende Vegetationsverss. mit Buchweizen, Sesam, Hochland- und Sumpfreis und Hanf haben ergeben,

dafs das Calciumcyanamid ein wirksamer *Stickstoffdünger* ist, der dem Ammoniumsulfat und dem Chilesalpeter nicht unterlegen ist. Nur auf einem Sumpfboden, der sehr humusreich u. moorbodenartig war, wurden weniger befriedigende Resultate erzielt. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 47—52. April.) MACH.

B. Inamura, *Die Wirksamkeit von Calciumcyanamid unter verschiedenen Bedingungen*. Da Calciumcyanamid im Boden in CaCO_3 und NH_3 umgewandelt wird und demnach ein alkal. Dünger ist, hat Vf. festzustellen gesucht, ob eine gleichzeitige Düngung mit P_2O_5 in Form des sauren Doppelsuperphosphats besser wirkt als die in Form des neutralen Dinatriumphosphats. Topfverss. mit *Brassica chinensis* ergaben in der Tat bei Anwendung der ersten Kombination einen höheren Ertrag. Für *Brassica* ist die neutrale Rk. am günstigsten. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 53—55. April.) MACH.

K. Asō, *Der Düngewert verschiedener Kaliumverbindungen bei Gerste und Reis*. Mehrjährige mit Gerste u. Reis durchgeführte Vegetationsverss. haben zu folgenden Schlusfolgerungen geführt: 1. Kaliumchlorid verkürzte die Blütezeit und erhöhte den Körnerertrag; es erzeugte bei der Gerste den höchsten Erntequotienten (Korn : Stroh), drückte dagegen bei Reis den Ertrag etwas herunter. — 2. Der Düngewert des kieselsauren Kaliums war in mehreren Fällen der höchste; das Martellin kann daher als ein geeigneter K_2O -Dünger für Gramineen bezeichnet werden. — 3. Während das Chlorid günstig auf die Körnerbildung wirkte, begünstigte das Sulfat mehr den Strohertrag. — 4. Das Carbonat war dem Sulfat überall da unterlegen, wo es in Verb. mit dem physiologisch alkal. Dinatriumphosphat gegeben wurde. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 67—72. April.) MACH.

S. Namikawa, *Über die Wirkung verschiedener Kalidünger auf das Wachstum von Colocasia antiquorum*. Bei *Colocasia*, deren stärkereiche Knollen unter dem Namen sato-imo (*Zuckerkartoffel*) in Japan als Nahrungsmittel dienen, wurde in Parzellenverss. auf einem gekalkten Lehm Boden die Wrkg. von *Holzäsche*, *Kainit* und 30%ig. *Kaliumsalz* verglichen. Dem Knollenertrag zufolge zeigte sich *Kainit* und 30%ig. *Salz* als gleichwertig und der *Holzäsche* überlegen. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 73—74. April.) MACH.

K. Asō, *Über die Anwendung von Chilesalpeter als Kopfdünger bei einigen japanischen Kulturgewächsen*. Bei Hochlandreis und Sesam erwies sich eine Kopfdüngung mit Chilesalpeter bei Parzellenverss. als wenig wirksam, erhöhte dagegen bei *Colocasia antiquorum* erheblich den Ertrag an Knollen. (Bull. of the College of Agric. Tokyo 7. 75—76. April.) MACH.

Ludwig Jacob, *Fütterungsversuche mit einer aus den einfachen Nahrungsstoffen zusammengesetzten Nahrung an Tauben und Ratten*. Fütterung mit reinen Nahrungsstoffen (Kaseln, Stärke, Zucker, Fett und Milchäse, auch Zellulose) konnten die Tauben auf die Dauer nicht ertragen, wovon der Grund hauptsächlich in der physikalischen Beschaffenheit des Futters zu suchen ist. Bei Ratten hingegen war die Erhaltung der Tiere mit reinen Nahrungsstoffen auch auf die Dauer (124 Tage) möglich. (Ztschr. f. Biologie 48. 19—62. München. Physiol. Lab.) RONA.

Frz. Schmidt, *Beschaffenheit und Begutachtung von Erdnufsabfällen*. Die in letzter Zeit bei Erdnufskuchenfütterung manchmal gemachten schlechten Erfahrungen glaubt Vf. weniger auf Pilzsporen, sondern auf atmosphärische Einflüsse zurückzuführen, die ähnlich wie 1883 bei Baumwollensaatmehl nur vorübergehend sein

dürften. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 242—46. 15/7. [16/6.] 13/6.* Hamburg. 8. Lab. von Dr. AD. SCHENK. Vortrag im Verein Deutscher Großhändler in Düng- u. Kraftfuttermitteln. Berlin.)
DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

N. Tarugi und A. Calamai, Über das bleisilberhaltige Mineral von Rosseto auf der Insel Elba. Ein Erzmuster von dem neuentdeckten Bleiglanzvorkommen von Rosseto bei Rio auf der Insel Elba zeigt folgende Zus. in %:

Gesamtblei	Si	S	CO ₂ (ber.)	Fe ₂ O ₃	Ag	Cu
77,500	6,660	10,600	2,915	1,020	0,121	0,589
Wasser	CaO, MgO, Al ₂ O ₃ , organische Substanz und Verluste					
0,047						0,548

Daraus ergibt sich folgende Zus.:

PbS	PbCO ₃	Ag ₂ S	CuS	Si	Fe ₂ O ₃	W.
77,903	12,947	0,138	0,737	6,660	1,020	0,047.

Nach dieser Analyse, die das Mittel mehrerer Bestst. darstellt, handelt es sich um ein Erz, dessen Verarbeitung auf Blei wie auf Silber sich wohl verlohnen würde. (Gaz. chim. ital. 36. I. 366—69. 14/6. 1906. [1/8. 1905.] Pisa. Inst. f. angew. Chemie.)
ROTH-Cöthen.

C. Richard Böhm, Das Vorkommen der seltenen Erden. Vf. gibt eine Zusammenstellung u. genaue Beschreibung (Fundort, spez. Gewicht, chem. Zus. und Literatur) der Mineralien, welche seltene Erden enthalten. (Die Chem. Ind. 29. 320—32. 1/7.; 350—61. 15/7.)
BLOCH.

S. L. Penfield und W. E. Ford, Über Stibiotantalit. Das Mineral wurde zunächst von GOYDER in Australien in Gestalt von Flusageschieben gefunden, neuerdings aber in der Nähe der Mesa Grande, California, entdeckt. Der letztere Ort ist derselbe, von dem STERRETT (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 17. 459; C. 1904. II. 469) die wunderbaren Turmaline beschrieb. Der Stibiotantalit tritt hier in Gestalt hemimorph-rhombischer Kristalle auf (0,7995 : 1 : 0,8448), die in bezug auf das Achsenverhältnis, Habitus und Auftreten einiger Formen Ähnlichkeit mit dem Columbit aufweisen. Das Mineral besitzt stärkere Lichtbrechung als der Diamant, hohe Doppelbrechung und wunderbaren Glanz. Durch Zwillingsbildung wird der Habitus der Kristalle oft regulär. In chemischer Hinsicht liegt ein isomorphes Gemisch von (SbO)₂Nb₂O₆ u. (SbO)₂Ta₂O₆ vor, dessen D. je nach dem Verhältnis von Nb₂O₅ und Ta₂O₅ in den weiten Grenzen von 5,98—7,37 schwankt. In der unten angegebenen Analyse 1 sind, wie sich aus den D.-Verhältnissen berechnen läßt, 36,35 Ta₂O₅ und 18,98 Nb₂O₅, in 2 dagegen 11,16 Ta₂O₅ u. 39,14 Nb₂O₅ enthalten. Eine exakte Trennung von Nb und Ta ist bekanntlich noch nicht möglich.

(Ta, Nb) ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Summe	D.
1. 55,33	44,26	0,33	99,92	6,72
2. 50,30	49,28	0,53	100,11	5,98

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 61—77. Juli. Mineral. Lab. of Yale Univ. New Haven.)
ETZOLD.

B. P. D. Graham, *Zwei interessante Pseudomorphosen in der Mineraliensammlung der Mc Gill-Universität*. 1. Orthoklas nach Laumontit inkrustiert bei Templeton, Ottawa County (Quebek), dunkelgrünen Pyroxen und bräunlichen Phlogopit. Die Pseudomorphosen sind von überraschender Schärfe, Härte 6, D. 2,56, Zus. 1. Durch den vollständigen Übergang in Orthoklas u. den Li-Gehalt erinnern sie an den Weissgitt JENZSCHEs. — 2. *Pseudomorphose nach Korund* von Perth, Kanada. Der 5 Zoll lange und 2 Zoll dicke Kristall (Prisma, Pyramiden, Basis) war außen teilweise mit Turmalin bedeckt und bestand im Inneren hauptsächlich aus einer blaß apfelgrünen, fettig anzufühlenden M., in welcher weisse und fleischfarbene Calcite, sowie Flitterchen von Pennin und Damourit, schliesslich auch Turmaline verstreut lagen. Das grüne Material hat Härte 2—3, D. 2,6. Die an nicht völlig reiner Substanz vorgenommene Analyse 2 führt nicht auf ein bestimmtes Mineral, letzteres erinnert aber durch rektanguläre Spaltbarkeit an den Wilsonit der Pinitgruppe und andere Pseudomorphosen nach Skapolith. Der Korund mag also zunächst in Skapolith und dieser in Pinit übergegangen sein.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Glühverl.	Summe
1.	63,12	19,83	0,67	—	—	0,24	15,13	0,52	—	0,89	100,40
2.	43,05	30,28	3,30	0,49	1,85	6,70	3,68	0,92	—	10,70	100,97

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 47—54. Juli. MC GILL Univ. Montreal.)
ETZOLD.

E. H. Kraus und C. W. Cook, *Datolith von Westfield, Massachusetts*. Ausserordentlich schöne und reine, aus Klüften stammende Kristalle führten nach DANAS Aufstellung auf 0,63482 : 1 : 1,26567, $\beta = 90^\circ 9'$. Die Analyse entspricht sehr gut der Formel HCaBSiO₅. D. 3,0058.

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	H ₂ S	Summe
37,59	0,10	0,15	34,69	0,315	21,85	5,715	100,41

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 21—28. Juli. Mineralog. Lab. Univ. of Michigan.)
ETZOLD.

G. Tschermak, *Metasilikate und Trisilikate*. Vf. hat die Best. des Knickpunktes seiner Trocknungskurven dadurch genauer gemacht, dafs er an jedem Tage zwei Wägungen ausführte (vgl. Z. f. physik. Ch. 53. 349; C. 1905. II. 1408) u. entwickelt die durchzuführende Rechnung. Von Orthosilikaten untersuchte er folgende: 1. Willemit, Zn₂SiO₄, von Franklin Furnace; die durch Methylenblau schwarzblau gefärbte S. enthielt am Knickpunkte 36,91% H₂O (theoretische Zahl 37,37). — 2. Monticellit, CaMgSiO₄, von Magnet Cove, Arkansas, lieferte dieselbe S., gefunden wurden 37,91% H₂O. — Die Metasilikate scheiden bei der Zers. durch ziemlich konz. HCl ein Prod. ab, das unterhalb flockig, oberhalb gallertig erscheint. Letzterer Teil wird durch W.-Zusatz auch flockig. U. Mkr. läfst die gereinigte Kieselsäure noch hier und da die Umrisse der Splitter des ursprünglichen Pulvers erkennen. Sie hat beim Knickpunkt die Zus. H₂SiO₃ mit D. 1,797 und 22,98% H₂O und wird, eben trocken geworden und pulverig aussehend tief berlinerblau durch Methylenblau gefärbt. Merkwürdigerweise verhält sich der Olivin wie ein Metasilikat. Olivinbomben aus dem Basalttuff von Kapfenstein lieferten nämlich die eben beschriebene S. mit 22,19—23,79% H₂O. Diese S. nahm in trockner Luft beständig an Gewicht ab, eine Probe ergab, ein Jahr über Chlorcalcium gehalten, einen Glühverlust von 7,95%. Zu dem gleichen Resultate führte die Unters. des sicher nicht vulkanischen Olivins aus den Tauern. Hiernach nimmt Vf. im Olivin die zweitwertige Gruppe MgOMg an, schreibt den fl. Olivin MgOMgSiO₃ u. setzt im kristallisierten ein höheres — mindestens das doppelte Molekulargewicht voraus —. Das

Calciumsilikat CaSiO_3 bildet, durch Schmelzen erhalten, hexagonale Kristalle und liefert eine Säure mit 22,55% H_2O , die mit der Metakieselsäure nahe übereinstimmt. Für den fl. Zustand wird die einfache Formel, für den kristallisierten mindestens das dreifache Molekulargewicht angenommen. — Die Wollastonitgruppe gibt eine S., welche sich fast genau wie die der Metasilikate verhält. Der hierher gehörige Pektolith, $\text{HNaCa}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (Bergenhill), lieferte S. mit 22,70% H_2O (D. 1,810—1,814), die auch weiterhin W. abgab, bis nach 3 Monaten das Gewicht konstant wurde. Jetzt betrug der W.-Gehalt 17,44%, entsprach also der 16,59% fordernden Formel $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$. Durch Behandlung der frischen S. mit verd. HNaO wurde eine *Lsg.* erzielt, in der sich genau das Verhältniss Si_2Na_2 herausstellte (bei der Metakieselsäure Si_2Na_2), hieraus ist auf eine höhere Zus. als bei der Metakieselsäure, nämlich auf $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (*Pektolithsäure*) zu schließen. — Der Wollastonit, $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, von Orawitz im Banat, liefs eine S. mit 22,26% H_2O abspalten, dürfte demnach als pektolithsaures Calcium aufzufassen sein. Übrigens erwies sich jene S. als wenig beständig, sie scheint in Ortho- und Metakieselsäure zu zerfallen, gab auch bei 15° nach 3 Monaten konstant den Glühverlust von 16,87%, entsprach also dann der Zus. $\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_4$. — *Granatsäure*, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, D. 1,910—1,906, durch Methylenblau blafbis hellblau färbbar, wurde der schweren Angreifbarkeit der sie liefernden Minerale wegen bei ca. 70° erhalten, dürfte aber nach Verss. alsdann doch noch in der ursprünglichen Form vorliegen. Grossular vom Wilniffufs lieferte S. mit 17,71% H_2O , während der S. $\text{H}_4\text{Si}_2\text{H}_6$ 83,41% SiO_2 und 16,59% H_2O entsprechen. Vergleicht man die S. mit dem Grossular $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$, so erscheint letzterer als das neutrale Alumosilikat $(\text{CaOAlO})_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$. Dieselbe Säure im Zoisit $\text{HCa}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ schreibt für denselben die Gruppierung $\text{AlOH}(\text{CaOAlO})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ vor. Der Epidot enthält die nämliche S. (17,35% Glühverlust) und erscheint als Gemisch von $\text{FeOH}(\text{CaOAlO})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ u. $\text{AlOH}(\text{CaOAlO})_2\text{Si}_2\text{O}_6$. Die S. im Prehnit, $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$, ergab 17,65% H_2O , dieses Mineral ist als zum Teil saures Salz $\text{H}_2(\text{CaOAlO})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ zu betrachten. — Abzuleiten sind nach vorstehendem Willemit und Monticellit von der Orthokieselsäure, Olivin u. Anorthit sind Metasilikate, Wollastonit u. Pektolith enthalten die höher zusammengesetzte Pektolithsäure, dem Grossular, Epidot, Zoisit, Prehnit ist die Gruppe $(\text{CaOAlO})_2\text{Si}_2$ gemeinsam, sie sind Alumosilikate (nicht Orthosilikate) mit der Granatsäure $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$. Damit ist die Paragenese Olivin u. Anorthit, Epidot und Prehnit, die B. von Epidot nach Granat erklärt und der erste Schritt zur Entzifferung der Konstitution der Alumosilikate getan. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien 115. Abt. I. 217—40. [15/2.*] Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Silvia Hillebrand, *Serpentin und Heulandit*. Die Arbeit ist eine Fortsetzung der im vorstehenden Ref. behandelten Studien TSCHERMAKS. Ans dichtem Serpentin von Montville (New Jersey) wurde eine Säure erhalten, die u. Mkr. aus isotropen Splittern von den Formen des ursprünglichen Minerals u. aus feinkörnigen Klümpchen besteht u. durch Methylenblau hell berlinerblau gefärbt wird. Der Wassergehalt beim Knickpunkt betrug 23,02% (TSCHERMAK fand 22,7%) u. D. 1,809 bis 1,798. Der W.-Gehalt stimmt mit dem der Metakieselsäure überein, die empirische Formel des Serpentin deutet aber auf eine höhere Zus., etwa $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ (*Serpentinsäure*). — Die aus Chrysotil abgeschiedene, sehr voluminöse, feinflockige S. hatte einen W.-Gehalt von 27,20—27,80%, D¹⁷. 1,725, wurde durch Methylenblau berlinerblau gefärbt u. wird als *Chrysotilsäure*, $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$, bezeichnet. Für den Chrysotil ergibt sich die symm. Struktur, $\text{H}_4(\text{MgOH})_4(\text{MgOMg})\text{Si}_4\text{O}_{18}$. Bowenit lieferte eine pulverige, sich mit Methylenblau berlinerblau färbende S. mit 22,64% H_2O u. D. 1,82. Die S. spaltet weiter W. bis zur Zus. $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ab. Die von Antigorit erhaltene pulverige S. färbt sich tief berlinerblau u. enthält 22,79% H_2O . Hiernach enthält der blätterige und der dichte Serpentin die gleiche S. $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$. Denkt man daran,

dafs aus dem Olivin gleichzeitig dichter Serpentin und Chrysotil entstehen, so liegt es nahe, der Serpentin säure die höhere Zus. $H_3Si_4O_{13}$ zuzuschreiben, dann wird die summarische Zus. des Serpentin s statt $H_4Mg_3Si_2O_9$, nun $H_3Mg_3Si_4O_{13}$ lauten u. damit gleich der des die $S. H_{10}Si_4O_{18}$ enthaltenden Chrysotils. Damit wäre der erste Fall von Isomerie an Mineralien erkannt.

Heulandit enthält die *Heulanditsäure*, $H_{10}Si_8O_{17}$, mit 19,91% H_2O (gefunden 20,51%), die sich durch Methylenblau hell berlinerblau färbt. Bezüglich der Zus. des Minerals kommt Verfasserin zu dem Schluss: Der lufttrockene Heulandit, $Si_8O_{17}H_2O_2Al_2O_2CaH_8 + H_2O$, gibt von 90° ab merklich Kristallwasser u. chemisch gebundenes W. ab, Kp. erscheint dadurch verwischt. Bei 230° hat infolge Abgabe des chemisch gebundenen W. der Rückstand die Zus. $Si_8O_{17}Al_2O_2CaH_8$, bei 400° endlich $Si_8O_{17}Al_2CaH_2$. Bis hierher könnte also die Zus. des Rückstandes sehr wohl von der Säure $H_{10}Si_8H_{17}$ hergeleitet werden. Über 400° wird der Bau des Silikates jedenfalls zerstört. Da konstatiert werden konnte, dafs der Heulandit durch eine gröfsere Wassermenge zers. wird, folgt für die B. der Zeolithe, dafs dieselben nicht aus sehr verd., sondern aus ziemlich konz. Lagg. entstanden sind. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien 115. Abt. I. 697—721. [10/5.*]; Sep. v. Vf.)

ETZOLD.

G. B. Frankforter, *Eine Analyse des Wassers der Todesschlucht (Death Gulch)*.

Der Yellowstone National Park ist reich an natürlichen Wässern von eigenartiger Zus. Eines der merkwürdigsten Wässer ist das eines kleinen Flusses, der im äußersten Nordosten des Parkes eine kleine, unter dem Namen Death Gulch (Todesschlucht) bekannte Schlucht durchfließt u. sich in den Cache Creek ergießt. Den Felsspalten dieser Schlucht entströmen Gase, die sich nicht ansammeln können, aber, wie aus den Überresten von Bären u. anderen Tieren ersichtlich ist, stark giftig sind. Bei der Analyse einer Wasserprobe, die im August 1903 einer Ausbuchtung in der Nähe von Felsspalten entnommen wurde, und die stark sauer reagierte, fand Vf. in Grammen pro Liter: SiO_2 0,8100, Al 1,9438, Fe 8,3173, Ca 0,3142, Mg 0,0080, Na 0,9069, K 0,1489, SO_4 42,2904, Cl 1,0326. Die Ggw. von As u. seltenen Elementen konnte nicht nachgewiesen werden. Nach 2-jährigem Stehen hatte sich in der Flasche ein Nd. abgesetzt, der fast vollständig aus freiem S u. SiO_2 bestand. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 714—17. Juni. Minneapolis, Univ. of Minnesota.)

ALEXANDER.

Kenneth S. Howard u. John M. Davison, *Der Estacado-Aerolith*. Der 290 kg schwere Stein fiel 1882 in der Nähe einer Quäkerniederlassung u. wurde 1883 von Cowboys gefunden. Der steinige Teil, welcher mit Nickeleisen in unregelmäßigen Partikeln durchspickt ist, besteht aus Olivin und Enstatit in Körnern u. Chondren. Die Olivinkörner enthalten oft Einschlüsse von Eisen u. gelegentlich von Gas. Etwas Pyrrhotit ist auch vorhanden. D. 3,63. Nach DAVISON kommen auf den metallischen Anteil 16,41%, von dem steinigen auf den in HCl l. 41,09 und auf den in HCl unl. 42,50%. Das Nickeleisen bestand aus 89,45 Fe, 9,99 Ni, 0,56 Co. Der ganze Aerolith hatte (neben Spuren von C, TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO) folgende Zus.:

Fe	Ni	Co	S	P	SiO_2	FeO	MgO	CaO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	abOfürS	Summa
14,68	1,60	0,08	1,37	0,15	35,82	15,53	22,74	2,99	3,60	2,07	0,32	0,68	100,27

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 55—60. Juli.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Laven der letzten Vesuveruption*. Vf. hat die geflossenen Laven analysiert, welche aus Bocchen mit einem Niveaunterschied von 700 m hervorgequollen sind. Dabei hat sich herausgestellt, dafs die chemische Zus. in der auffallendsten Weise übereinstimmt, dafs also in der 700 m hohen Lavasäule chemisch keinerlei Differenzierungen nachweisbar sind, sondern allenthalben echte

Leukotephrite hervorbrachen. Der Vergleich der Laven mit den Schlackenauswürflingen zeigt bei beiden dieselben Einsprenglinge (Leucite, zonar striierte Augite, Titanomagnetite, basische Plagioklase [Labrador zu Bytownit] sowie wenig Apatit und Olivin), die einzigen Unterschiede ergeben sich von selbst aus der verschiedenen raschen Abkühlung. Die Leuciteinsprenglinge sind zweifellos intratellurisch, die Mikrolithen desselben während der Ergießung entstanden. Die Lapillen, welche vom 7. zum 8. April Ottajano verschütteten, sind zum großen Teil Fragmente, die in der Tiefe von älteren Gesteinen abgebrochen wurden (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1020—22; C. 1906. I. 1904), wie jetzt auch die Analyse beweist. Die ausgeworfene feine Asche endlich steht chemisch zwischen der frischen Lava und den alten Fragmenten, so daß wohl an eine Vermischung von beiderlei Material zu denken ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 13—18. [2/7*].) HAZARD.

Analytische Chemie.

E. Valenta, *Ein einfacher Apparat zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Firnissen.* Zur Ermittlung der Zähflüssigkeit von Leinölfirnissen bedient sich Vf. eines von der Firma J. ROHRBECKS Nachf., Wien I., Kärntnerstr. 59, nach seinen Angaben gefertigten App., Fig. 26, welcher aus einem 63 cm langen, unten mit einem Glashahn von 10—11 mm Bohrweite versehenen Glasrohr besteht. Dasselbe hängt in der Messingröhre *H* mittels der Schneiden *S* senkrecht. Die Eichung geschieht durch Ermittlung der Fallzeit einer Silberkugel von 9 mm Durchmesser in *W*. oder in Ricinusöl von 20°; bei *W*. betrug sie 1, bei Ricinusöl 33 Sek. Firnisse geben zum Teil wesentlich höhere Zahlen. Für Best. bei höheren Temperaturen läßt sich das Rohr mit einem Glasmantel nach Art eines LIEBIGSchen Kühlers umgeben. (Chem.-Ztg. 30. 583. 13/6. Wien. Photochem. Lab. der K. K. graph. Lehr- u. Versuchsanstalt.) DITTRICH.

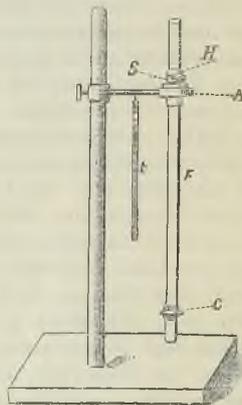


Fig. 26.

A. Van Bijlert, *Beitrag zur Untersuchung des Sandes in tropischem Boden.* Feuchtigkeit wird bei einer konstanten Temperatur von 27,5° aus einem mit Wasserdampf gesättigten Raum in % des wasserfreien Materials absorbiert: von Quarzsand 0,1, von gereinigtem Dünsand 0,1, Sand aus Kéloet-asch 0,2, Flußsand (Java) 1,1, Sandboden (Java) 5,8, Flußsand (Java) 6,4 Tle. Das Sandkorn hat einen Durchmesser von 0,25—2 mm. Die Mengen Stickstoff in mg, die bei 27,5° in 24 Stdn. durch 125 g Sand aus 200 ccw einer Lsg. mit 245 mg N als (NH₄)₂SO₄ absorbiert worden sind: für Quarzsand 0, gereinigten Dünsand Spur, Sand aus Kéloet-asch 5, Sandboden (Java) 32. Bei Behandlung erst mit HCl, dann mit KOH bleiben ungelöst von europäischem Quarzsand 99,9%, von gereinigtem Dünsand 98,4%, von Sumatrasandboden 90,5—97%, von Flußsand aus Java 46,7—75%, von Sand aus Kéloet-asch 47,3%. Aus diesen Daten geht hervor, daß für Ackerbauzwecke eine chemische Unters. des Bodens wichtiger ist als eine mineralogische und mechanische. (Chemisch Weekblad 3. 413—20. 30/6. Wageningen.) LEIMB.

J. Mc Farlane u. A. W. Gregory, *Eine modifizierte Entwicklungsmethode zur*



Bestimmung von Schwefel in Roheisen. Die Vf. mischen gepulvertes Roheisen mit wenig schwefelsäurefreiem Weinstein und erhitzen im bedeckten Tiegel für einige Zeit auf Rotglut. Dadurch kann aller S durch HCl als H_2S ausgetrieben u. durch Oxydation desselben bestimmt werden. — Zur Ausführung mischen sie 5 g der gepulverten Probe innig mit etwa 0,5 g Weinstein, bringen die Mischung, in Filtrierpapier gewickelt, in einen bedeckten Tiegel u. erhitzen diesen $\frac{1}{4}$ Stde. lang in einer Muffel zur hellen Rotglut. Dann lassen sie erkalten, pulvern die M. durch gelindes Zerschlagen in einem Glasmörser und bringen sie in die Entwicklungsflasche, von der ein Rohr in eine ammoniakal. $CdCl_2$ -Lsg. taucht. Man bringt dann sd. HCl (2 Tle. auf 1 Tl. W.) in das Entwicklungsgefäß; wenn die Rk. aufhört, kocht man zur Austreibung des H_2S aus der Lsg. die Fl. in der Flasche. Der S ist nun als CdS vorhanden; man säuert die Fl., in welcher dieser suspendiert ist, mit HCl an und titriert unmittelbar mit n. Jodlsg. wie bei der Best. des S im Stahl. — Zur Herstd. der $CdCl_2$ -Lsg. löst man 20 g $CdCl_2$ in 1 l W. und fügt 1 l starkes Ammoniak zu. Zu jeder Best. werden 25 ccm dieser Lsg. mit etwa 300 ccm W. in einem großen Becherglas verdünnt. Die Jodlsg., von welcher 1 ccm 0,00025 g S äquivalent ist, wird hergestellt durch Einstellen auf Stahl von bekanntem S-Gehalt. — Die Methode gibt sehr genaue Resultate. (Chem.-News. 93. 201. 4/5.)

BLOCH.

C. E. Gyzander, Bestimmung des Schwefels in Pyriten. Vf. wendet folgende Methode an, welche die gleichen, genauen Resultate gibt wie die LUNGESCHE, aber kürzer und bequemer ist und ohne Gefahr die gleichzeitige Durchführung mehrerer Bestst. gestattet. Ihr Hauptprinzip ist die Reduktion des Ferrieisens mittels salzsaurem Hydroxylamin. Vf. verfährt so: Er behandelt 0,2 g im Achatmörser feinst gepulvertes Schwefelkies mit einem Gemisch von 5 ccm konz. HCl und 15 ccm konz. HNO_3 , — welches Gemisch er Br oder rauch. HNO_3 vorzieht — in einem kleinen bedeckten Becherglas, setzt das Becherglas auf das Wasserbad, spült, wenn jede Einw. aufgehört hat, den Deckel mit dest. W. ab und dampft den Inhalt auf dem Bade zur Trockne ein. Wenn trocken, feuchtet er mit wenig W. an, fügt 5 ccm konz. HCl zu, dampft wieder zur Trockne ein, setzt, wenn trocken, 100 ccm dest. W., 1 ccm konz. HCl und 3 ccm $NH_2OH \cdot HCl$ -Lsg. zu, enthaltend 1 Unze Salz in 500 ccm dest. Wasser. Ist das Ferrieisen reduziert — d. h. ist die Lsg. farblos —, filtriert er u. wäscht mit h. W. genau, wie LUNGE empfiehlt, erhitzt bis nahe zum Kochen, fügt 10 ccm einer 10% ig. $BaCl_2$ -Lsg. zu, stellt das Becherglas zum Absitzen auf das Wasserbad, kühlt dann auf Zimmertemperatur ab, bevor er vom $BaSO_4$ filtriert, welches, nachdem es bis zum völligen Freisein von Chloriden ausgewaschen ist, getrocknet, verascht u. wie üblich gewogen wird. Es ist für die Menge $BaSO_4$ unwesentlich, ob man h. $BaCl_2$ anwendet oder k. $BaCl_2$ eintropfen läßt, aber die Art des Zusatzes von $BaCl_2$ ist wesentlich für die Filtrierbarkeit des $BaSO_4$; die LUNGESCHE Methode gibt einen leicht sich absetzenden Nd., der aber schwierig von Chloriden frei zu waschen ist. Bei des Vfs. Methode erhält man das $BaSO_4$ in feinerem Zustand, aber bei einiger Sorgfalt dicht genug, um ihn durch ein nicht zu dünnes Filter filtrieren zu können. Vf. tropft kaltes $BaCl_2$ langsam u. unter Umrühren in die bis nahe zum Kochen erhitzte Lsg. ein, dann dauert die ganze Operation 2 Minuten. Heißes W. wäscht diesen Nd. besser aus als den nach LUNGE erhaltenen. (Chem. News. 93. 213—14. 11/5. Boston. Cochrane Chemical Co.)

BLOCH.

J. Hasenbäumer, Die Abscheidung der Kieselsäure bei der Bestimmung der citronenlöslichen Phosphorsäure. Da gewöhnlich bei der Best. der citratlöslichen P_2O_5 nach Abscheidung der SiO_2 weniger P_2O_5 gefunden wird, als ohne vorherige Abscheidung, und das Mehr auf SiO_2 zurückgeführt wird, untersuchte Vf. bei verschiedenen *Thomasmehlen*, die bei Best. von Gesamt- P_2O_5 u. citratlös. P_2O_5 ohne

u. nach vorheriger Abscheidung der SiO_2 erhaltenen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Ndd. u. fand diese bis auf Spuren frei von SiO_2 . Er vermutet, daß die nach Abscheidung der SiO_2 erhaltenen niederen Werte davon herrühren, daß die gallertartige SiO_2 , P_2O_5 und auch Metalle einschließt, welche nur schwer durch Auswaschen zu entfernen sind, und belegt dies durch Verss. (Chem.-Ztg. **30**. 665—66. 4/7. Münster i/W. Landw. Versuchsstation.)

DITTRICH.

O. Materne, *Schnelle Methode zur Bestimmung der Metalle der Arsengruppe (Gold und Platin nicht inbegriffen)*. Vf. benutzt zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn ihre verschiedene Alkalität. Eine 2%ige Boraxlsg. löst *Arsensulfid*, As_2S_3 , nahe am Kp. rasch, in der Kälte langsam. Die hellgelbe Lsg. ist auch nach dem Abkühlen beständig. HCl , Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Ameisensäure, CO_2 fällen das Sulfid in rein gelben Flocken wieder aus, vollständig aber erst nach Einleiten von H_2S . Antimonsulfid ist in w. Boraxlsg. unl., in k. noch weniger, Stannosulfid ist swl. in w., unl. in k. Boraxlsg. Eine Lsg. mit 5% trockenem oder 13,5% kristallisiertem Natriumcarbonat löst das *Antimonsulfid*, Sb_2S_3 , bei beginnendem Kochen zu einer farblosen Lsg., aus der beim Abkühlen orangebraunes Sulfid ausfällt. Setzt man der w. Lsg. eine S. oder NH_4Cl zu, so fällt das Sulfid rot-orange, vollständig erst mit H_2S . Stannosulfid ist unl. in k., wl. in w. Na-Carbonatlsg. 10%ige NaOH -Lsg. löst *Stannosulfid* bei lebhaftem Kochen zu einer beständigen Lsg., aus der man mit einer S. oder NH_4Cl , vollständig erst mit H_2S das Sulfid in braunrot durchscheinenden Flocken fällt. Das *Stanniumsulfid* ist unl. in k., l. in w. Boraxlsg., l. in Na-Carbonatlsg., sl. in NaOH -Lsg. und läßt sich aus seinen Lsgg. mit einer S. in Ggw. von H_2S vollständig wieder ausfällen. Seine Farbe ist hellgelb, braungelb oder grüngelb.

Die Einzelheiten der vom Vf. für die qualitative und quantitative Analyse ausgearbeiteten Methode müssen im Original aufgesucht werden. Doch sei ein besonders rascher Gang der qualitativen Analyse, bei dem keine Waschungen vorgenommen werden müssen, noch angegeben: Die Mischung der Sulfide, mit Na_2CO_3 -Lsg. in der Siedehitze behandelt, wird w. filtriert. Der schwarze Rückstand ist SnS . Das Filtrat wird abgekühlt und filtriert. Der orangebraune Nd. ist Sb_2S_3 und wird rein orange beim Auflösen in sd. Na_2CO_3 -Lsg. und Ausfällen mit S. Das Filtrat wird mit konz. HCl behandelt und liefert einen gelben Nd. As_2S_3 . (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20**. 46—68. Jan.-Febr.)

LEIMBACH.

H. Pellet u. **A. Arnaud**, *Bestimmung der Feuchtigkeit u. der flüchtigen Stoffe in den Kohlen*. Zur Wasserbest. empfehlen Vf. 2 g der fein gepulverten Kohlen bei 100—105° 15 Min. zu trocknen, nach der Wägung nochmals 10 Min. zu trocknen u. bei nur unwesentlicher Änderung des Gewichts mit dem Trocknen aufzuhören. Zur Kontrolle ist event. eine Trocknung in der Kälte unter einer mit H_2SO_4 bewirkten Glocke vorzunehmen; bei 25—28° wird nach 48 Stdn. meistens Gewichtskonstanz eingetreten sein.

Zur Best. der flüchtigen Stoffe erhitzt man 2 g, die vorher zur Best. des W. dienen können, in einem passenden Pt-Tiegel, der mit einem einfachen Pt-Deckel verschlossen ist u. möglichst tief in ein Pt-Dreieck gesetzt wird, mit einem guten Bunsenbrenner schnell zur Rotglut und setzt die Erhitzung bis zum Aufhören der leuchtenden Flamme, event. noch 3 Min. nachher, fort. Bei mehr als 2 g Substanz könnte das Innere der verkokten Masse nicht genügend durchgeglüht sein. Um den Fehler, der durch das Verbrennen eines Teiles der Kohle durch die im Tiegel vorhandene Luft entsteht, zu bestimmen u. zugleich den Einfluss der Größe des Tiegels auszuschalten, bestimmt man den Gewichtsverlust, den die fertig ge- glühte Kohle bei wiederholtem, 6 Min. langem Erhitzen auf die vorher eingehaltene

Temperatur erleidet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **23**. 1213 bis 1216. Mai.) MACH.

Karl Regel, *Über die Bestimmung des Kaliums mittels Platinchlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Sulfaten der Alkalien und der Erdalkalien.* Zur Umgehung der genauen Innehaltung der Vorschriften erfordernden „abgekürzten Methode“ von R. FRESSENIUS“ reduziert Vf. das abgeschiedene K_2PtCl_6 durch Mg u. wägt das Pt. Er dampft 50 ccm der Lsg. des Kaliumsalzes (0,5 g entsprechend) mit überschüssiger H_2PtCl_6 ein, wäscht den Nd. mit A. aus, spritzt alles mit Hilfe von h. W. in ein Becherglas und fügt Mg-Pulver hinzu. Nach völliger Reduktion wird das Pt abfiltriert, mit verdünnter HCl zur Entfernung des Mg ausgewaschen, geglüht und gewogen. Bei Ggw. von $MgSO_4$ oder $CaSO_4$ wäscht man besser nach NEUBAUER mit 5%ig. HNO_3 aus, da sonst bei Anwendung von HCl beim Verdrängen desselben durch W. das Pt kolloidal in Lsg. geht. (Chem.-Ztg. **30**. 684—85. 11/7. Cöthen. FRIEDRICH'S-Polytechnikum.) DITTRICH.

A. Mouneyrat, *Methode zum Nachweis von Eisen in den lebenden Geweben.* Um später die Frage, ob das Fe ein n. Bestandteil der lebenden Zelle ist oder nicht, mit Sicherheit beantworten zu können, hat Vf. zunächst ein Verf. ausgearbeitet, welches ihn ermöglicht, das Gewebe unter peinlicher Fernhaltung von Fe zu zerstören. 20—50 g des mittels eines Platinmessers fein zerkleinerten Gewebes trocknet man in einer Platinschale bei 120—130°, setzt etwa $\frac{1}{10}$ des Gewichtes der Trockenmasse an reiner, konz., durch Fraktionieren eisenfrei erhaltener H_2SO_4 hinzu, verjagt dieselbe auf freiem Feuer, laugt die M. mit destilliertem W. aus, behandelt den Rückstand nochmals mit H_2SO_4 u. W., verbrennt die nunmehr zurückbleibende Kohle in einer O-Atmosphäre, nimmt die Asche mit reiner, aus eisenfrei fraktioniertem Kochsalz gewonnener HCl auf, vereinigt die Lsg. mit den beiden anderen Auszügen und benutzt diese Fl. zur Best. des Fe nach dem früher (S. 72) angegebenen Verf. Die Zerstörung der organischen Materie muß in einem Raume vorgenommen werden, in dem alle eisernen Gegenstände mit Farbe überzogen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1572—73. [26/6.*]) DÜSTERBEHN.

N. Tarugi, *Über die Bestimmung kleiner Mengen Mangan und über eine neue Methode der Bildung von Glycerose.* Die bekannte Rk. (violette Färbung) der Mangansalze mit Bleidioxid u. HNO_3 wird in der Literatur bald ROSE, bald CRUM, bald SCHÖNBEIN, HOPPE-SEYLER oder GIBBS zugeschrieben. Nach Vf. wird sie zuerst von FORCHHAMMER in seinem Buche über das Mangan, Kopenhagen 1820, erwähnt, und da CRUM (LIEBIG'S Ann. **60**. 219) sie zuerst durch Ersatz der H_2SO_4 durch HNO_3 vervollkommen hat, wäre sie zweckmäßiger als Rk. FORCHHAMMER-CRUM zu bezeichnen. Nach Verss. von Vf. ist aber diese Rk. zu kolorimetrischen Bestat. von Mangan ungeeignet, da sie von zu verschiedenen Faktoren (Mengen der HNO_3 u. des PbO_2 , der Temperatur, Dauer des Erhitzens, Einw. des Lichtes etc.) abhängt. Auch gelingt es kaum, die Mangansulfate, -phosphate etc. in der angegebenen Weise in das zur Rk. allein geeignete Nitrat überzuführen, ferner wirkt auch die Ggw. von Co u. Ni störend auf die Rk. Noch unsicherer sind die Resultate nach der Methode von BRUNNER (Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 378) — Umwandlung von Mangan in Manganat — oder nach den Angaben von OSMOND (Bull. Soc. Chim. **48**. 66). Dagegen läßt sich eine kolorimetrische Best. des Mangans darauf gründen, daß $Mn(OH)_2$ sich in Glycerin löst, und daß eine derartige Lsg. sich durch Luft oder rascher durch O, bezw. NaOCl unter Rotfärbung oxydiert. Die Intensität dieser Färbung hängt nur von der Menge des vorhandenen Mn ab. Zur Ausführung der Reaktion fügt man zu 5 ccm einer 1,1%ig. Mn-Lösung 3 ccm Glycerin, dann

1 ccm 50%ige NaOH-Lösung und läßt dann etwa 10 Minuten in der Kälte einen langsamen O-Strom (bezw. 20 Minuten einen Luftstrom) durchstreichen, oder aber man oxydiert mit 10 ccm einer NaOCl-Lösung mit 3% aktivem Chlor (vergl. weiter unten). Man stellt jetzt zum Vergleich eine ebensolche Färbung her, indem man auf 3 ccm Glycerin u. 1 ccm NaOH tropfenweise eine 3,16%ige KMnO_4 -Lsg. fallen läßt u. aus der Zahl der verbrauchten ccm die Menge des in der zu prüfenden Lsg. vorhandenen Mn berechnet. *Fe*, *Ni* u. *Tl* sind auf die Intensität der Färbung ohne Einfluss, *Co* u. *Cu* nur bei Mengen unter 1‰. Die Rk. gestattet, noch 0,00001 g Mn nachzuweisen und ist besonders für biologische u. mikrochemische Unterss. zu empfehlen. Bei Anwendung von NaOCl ist darauf zu achten, daß diese Lsg. nicht zu reich an Cl ist, weil sie sonst, besonders aber bei Ggw. selbst minimaler Spuren von Co-Salzen, auf Glycerin wirkt u. die kolorimetrische Prüfung verhindert.

In Ergänzung der Beobachtung von E. FISCHER u. TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1089; 20. 2385; 21. 3635) fand Vf., daß Glycerin durch NaOCl bei Ggw. von nur einem Tropfen einer 1‰ig. Co-Salzlsg. in Glycerose übergeführt wird. So lieferten 50 g Glycerin mit 2 ccm einer 5,9‰ig. CoCl_2 -Lsg. und 10 ccm 50%ig. NaOH auf einmal in 150 ccm NaOCl-Lsg. mit etwa 7% aktivem Chlor gegossen, bei Eiskühlung alsbald unter Gasentw. 18% Glycerose, die durch ihr Reduktionsvermögen gegen FEHLINGsche Lsg. sowie durch ihr *Hydrazon*, F. 158—159°, wahrscheinlich β -Akrosazon [vgl. FISCHER u. TAFEL (l. c.)] identifiziert wurde. Es handelt sich hier kaum um eine katalytische Wrkg. der Co-Salze, sondern um intermediäre B. peroxydartiger Verb. des Kobalts, erkennbar an einer vorübergehenden Blaufärbung. Übrigens tritt eine derartige Peroxydbildung auch ohne NaOCl-Zusatz ein bei Lsgg. von Co-Salzen von einer Konzentration über 2‰, da unter diesen Umständen die Rotfärbung der Mn-Salze durch Glycerin, Soda u. O nicht eintritt. — Die Ggw. von *Cu-Salzen* wirkt in Mengen unter 1‰ nicht störend, bei größeren Mengen läßt sich dasselbe, wenn keine anderen weiteren Bestandteile außer Mn vorhanden, durch met. Fe ausfällen. Bei Ggw. von *Cr*, *Co* u. eventuell noch *Cu* wird die Lsg. mit NH_3 u. Ammoniumsulfat erhitzt, *Cu*, *Co* u. *Cr* gehen in Lsg., u. der Nd. des Mn wird nach dem Waschen in HCl gel. u. kann dann in der oben beschriebenen Weise geprüft werden.

Zur Erklärung der Rotfärbung in der angegebenen Rk. ist anzunehmen, daß die Rk. in zwei Phasen verläuft, indem Mn(OH)_2 sich mit Glycerin zu farblosem l. Manganonatriumglycerinat verbindet, das sich dann in stark gefärbtes Manganisalz verwandelt. (Vgl. auch VITALI, Boll. Chim. Farm. 38. 201; C. 99. I. 1083.) Vollste Aufklärung wird erst ein genaueres spektroskopisches Studium der Rotfärbung bringen. (Gaz. chim. ital. 36. I. 332—47. 14/6. 1906. [30/6. 1905.] Pisa. Chem.-pharmazeut. Inst.)

ROTH-Cöthen.

Giuseppe Bonamartini, *Untersuchungen über die Trennung der Salicylsäure von Saccharin in Nahrungsmitteln*. Von den bisherigen Methoden gestattet diejenige von FREYER (Chem.-Ztg. 20. 820; C. 96. II. 933) (Fällung der Salicylsäure durch Bromwasser) zwar keine quantitative Best. der Salicylsäure, da durch den Bromzusatz keine einheitlichen Prodd., sondern Gemische verschieden bromierter Salicylsäure entstehen und zu niedrige Resultate erhalten werden, wohl aber läßt sich dadurch eine vollständige Trennung von gleichzeitig vorhandenem Saccharin erzielen, denn die gebromten Salicylsäuren sind in W. vollkommen unl. In dem Filtrat läßt sich nach Verjagen des Br u. Ansäuern mit H_2SO_4 das Saccharin durch Ä. u. PAe. ausschütteln u. in dem Verdampfungsrückstand in der üblichen Weise erkennen. — Getränke oder feste Nahrungsmittel, welche oft auch selbst andere ebenfalls durch Br fällbare Substanzen enthalten, schüttelt man eventuell nach Ausziehen mit W. nach Ansäuern mit H_2SO_4 mit Ä.-PAe. aus, wodurch nur Salicylsäure

u. Saccharin gel. werden, während die anderen der Salicylsäure ähnlichen Substanzen nicht in das Ä.-Gemisch übergehen. Den Verdampfungsrückstand löst man in W. und prüft die Lsg. durch Br-Wasserzuzusatz auf Salicylsäure u. das Filtrat von einem eventuellen Nd. auf Saccharin. (Rev. intern. falsific. 19. 39—40. März. April. [März.] Rom. Hyg. Inst. der Univ.)
DITTRICH.

François Dupont, *Bericht über die Vereinheitlichung der Saccharimeterskalen u. die Annahme einer Skala für das Normalgewicht von 20 g Zucker.* Vortragender legt die Gründe dar, die für die Einführung eines einheitlichen Normalgewichtes von 20 g sprechen, u. macht der internationalen Analysenkommission, der Sektion für Zuckerfabrikation und der für Präzisionsinstrumente eine Reihe von Vorschlägen zur Erleichterung ihrer Einführung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 1275—79. Mai. Vortrg. geh. auf d. 6. intern. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.)
MACH.

L. S. Munson und Percy H. Walker, *Die Vereinigung der Methoden zur Bestimmung der reduzierenden Zucker.* Bei den von verschiedenen Autoren zur Best. verschiedener reduzierender Zucker vorgeschlagenen Methoden werden praktisch identische Kupfersulfatlsgg. angewendet, während die alkal. Tartratlsgg. und die Arbeitsbedingungen wesentlich verschieden sind. Durch jeden dieser Faktoren wird aber das Kupferreduktionsvermögen der verschiedenen reduzierenden Zucker stark beeinflusst. In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über Verss., die verschiedenen Methoden so zu vereinigen, daß die gleichen Lsgg. und gleichartige Arbeitsbedingungen bei der Best. aller reduzierender Zucker angewendet werden können. Bei ihren Verss. verwendeten Vff. die folgenden Lsgg.: Kupfersulfatlösung 34,639 g kristallisiertes Kupfersulfat von höchster Reinheit werden auf 500 ccm gebracht. Das Salz darf nicht mehr als eine Spur Fe enthalten. Die alkalische Tartratlösung enthält in 500 ccm 173 g Seignettesalz und 50 g NaOH. Die anzuwendende Menge Alkali wird am besten durch Abwägen einer konz. NaOH-Lsg. erhalten, deren Stärke durch Titration ermittelt worden ist. Versuchsbedingungen: Je 35 ccm Kupfersulfat- und Alkalitartratlsg. werden in einem Jenenser Becherglas von 400 ccm mit 50 ccm der reduzierenden Zuckerlsg. versetzt. Wird eine geringere Menge Zuckerlsg. angewandt, so wird auf 100 ccm verd. Das Becherglas wird auf einer Asbestpappe über einem Bunsenbrenner erhitzt und die Flamme so reguliert, daß in 4 Minuten das Kochen beginnt. Genau 2 Minuten lang wird im Kochen erhalten. Während der ganzen Dauer des Erhitzens wird das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt. Das ausgefällte Cu_2O wird, ohne daß weiter verd. wird, durch einen mit Asbest beschickten Goochtiiegel unter Saugen filtriert und mit W. von ca. 60° gut ausgewaschen. Dann wird mit je 10 ccm A. und Ä. gewaschen, 30 Minuten lang bei 100° getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator als Cu_2O gewogen.

Besondere Sorgfalt erfordert die Behandlung des Asbestes. Dieser wird zuerst 2—3 Tage lang mit HCl (1 : 3) digeriert, säurefrei gewaschen und ebenso lange mit Säurelsg. digeriert. Dann wird er einige Stunden lang mit h. alkal. Kupfer-tartratlsg. von der Stärke, wie sie bei den Zuckerbestst. verwendet wird, behandelt, das Alkali ausgewaschen, einige Stunden lang mit HNO_3 digeriert und nach dem Auswaschen der S. mit W. für den Gebrauch aufgeschwämmt. Der Goochtiiegel wird mit einer $\frac{1}{4}$ Zoll dicken Asbestschicht beschickt, zur Entfernung der feinen Fasern mit W. gut ausgewaschen, schließlic mit A. und Ä. gewaschen, 20—30 Minuten lang bei 100° getrocknet und gewogen. Es empfiehlt sich, das Cu_2O nach der Wägung mit HNO_3 zu lösen und dasselbe Asbestfilter möglichst oft zu benutzen.

In der angegebenen Weise haben Vff. das Kupferreduktionsvermögen von

d-Glucose, Invertzucker und 2 Gemischen von Invert- und Rohrzucker bestimmt. Die Versuchsreihen wurden von jedem der Autoren einzeln durchgeführt. Aus den erhaltenen Durchschnittswerten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate die folgenden Formeln abgeleitet, mit deren Hilfe innerhalb der Grenzen der Methode aus jedem gefundenen Gewicht Cu_2O die Menge des reduzierenden Zuckers berechnet werden kann. In den Formeln ist $y = \text{Cu}_2\text{O}$, $x =$ reduzierender Zucker.

Für d-Glucose:

$$y = 0,5614 + 2,3484 x - 0,001209 x^2$$

Für Invertzucker allein:

$$y = -0,2460 + 2,2747 x - 0,001077 x^2$$

Für Invertzucker + Rohrzucker, 0,400 g gesamt:

$$y = 6,3886 + 2,2279 x - 0,0009703 x^2$$

Für Invertzucker + Rohrzucker, 2,000 g gesamt:

$$y = 20,6600 + 2,2021 x - 0,0009030 x^2.$$

In einer Tabelle sind für jede der 4 Reihen die gefundenen und die berechneten Werte zusammengestellt. Bei Dextrose, Invertzucker und Invertzucker-Rohrzuckergemisch, 0,400 g gesamt, sind die Abweichungen zwischen diesen Werten sehr gering und können vernachlässigt werden. Bei dem 2,000 g-Gemisch ist die Übereinstimmung weniger gut, doch sind die Resultate noch befriedigend. In einer anderen Tabelle sind die Zuckerwerte bei beiden reduzierenden Zucker und der Gemische für jedes Milligramm Cu_2O zwischen 10 und 490 aufgeführt. Die Tabelle enthält auch die Cu-Äquivalente des Cu_2O , die durch Multiplikation des Cu_2O mit 0,88827 erhalten wurden.

Vf. gedenken, die Unters. auf andere Invertzucker-Rohrzuckergemische, auf Maltose, Laktose und andere wichtige reduzierende Zucker auszudehnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 663—86. Juni. U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Chemistry, Contracts Lab.)

ALEXANDER.

A. Steinmann, *Bestimmung der Zucker durch Polarisation*. Es werden vom Vf. Tabellen zur Best. des Zuckergehaltes der Lsgg. mitgeteilt, welche angeben, welcher Zuckermenge jeder Grad oder Bruchteil eines Grades entspricht. Aufgestellt sind dieselben für Rohrzucker, Glucose, Milchzucker, Invertzucker, Gemische von Rohrzucker mit anderen, nicht invertierbaren Zuckern und Gemische von Rohrzucker mit Milchzucker, und zwar unter Benutzung der Formel $c = \frac{100 \alpha}{l [\alpha]_D}$ und der in den Werken von LANDOLT u. TOLLENS enthaltenen Werte. (Schweiz. Wechschr. f. Pharm. 44. 430—32. 30/6. Genf.)

DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Bestimmung des Zuckers in der Rübe*. Vortragender empfiehlt dem Kongress bzw. der Sektion für die Industrie u. Chemie des Zuckers folgende Beschlüsse: Als einzige praktische Methode zur Best. des Zuckers in der Rübe ist die k. oder h. wss. Methode nach PELLET anzusehen. Die alkoh. Digestion ist vollständig zu verwerfen. Die alkoh. Extraktion ist nur in einigen besonderen Fällen unter genauer Kontrolle anzuwenden. Bei allen Rübenanalysen zur Verfolgung des Zuckergehaltes während der Vegetation ist nur die wss. Methode zu benutzen. Ebenso ist bei der Unters. der Wurzeln der frischen u. ausgelaugten Schnitzel nur die wss. Methode zu gebrauchen, u. zwar soll zur Herst. des Rüben- bzw. Schnitzelbieres nur die Presse Sans-Pareille verwendet werden, besonders wenn man in der

Kälte arbeiten will. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1279 bis 81. Mai. Vortrg., geh. auf d. 6. internat. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

J. Pieraerts, *Optische Bestimmung von Mischungen von Saccharose und Raffinose*. Die Studien über die Hydrolyse der Raffinose mittels Citronensäure (siehe S. 24) haben Vf. zu folgendem Verf. geführt: 50 ccm einer Lsg. von 10 g Zuckergemisch in 100 ccm W. erhitzt man mit 10 ccm 20%ig. Citronensäure 15 Min. in einem mit Rückflusskühler versehenen $\frac{1}{4}$ l-Kolben zum Kochen, spült die energisch gekühlte Lsg. in ein 100 ccm-Kölbchen, klärt mit 2 ccm Tonerdehydrataufschlammung, füllt auf, filtriert und polarisiert das Filtrat ebenso wie eine in demselben Verhältnis verd. Lsg. des Zuckergemisches im 200 mm-Rohr bei 20°. Die Menge der Saccharose (x) und der Raffinose (y) in 100 ccm der 5%ig. Lsg. berechnet sich nach den Gleichungen:

$$\alpha = 40 \frac{66,5}{100} x + 40 \frac{104,5}{100} y \text{ und: } \alpha_1 = -40 \frac{19,84}{95} x + 40 \frac{53}{100} y,$$

worin α die Ablesung bei der direkten Polarisation, α_1 die der Polarisation nach der Hydrolyse in Bogengraden bedeutet. Nach den Unters. des Vfs. mit reiner Saccharose und Raffinose wird die gebildete *d-Fruktose* bei dem geschilderten Verf. nicht angegriffen. Bei Saccharimetern, deren Normalgewicht 26,048 g, 16,19 g, bzw. 26,00 g ist, sind die Saccharimeteranzeigen durch Multiplikation mit 0,3468, 0,2167 bzw. 0,3457 in Bogengrade umzuwandeln. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1261—65. Mai. Löwen. Univ.) MACH.

Roscoe H. Shaw, *Methode zur Prüfung von gebleichtem Mehl*. Der natürliche Prozeß des „Alterns“ zum Bleichen von Mehl ist neuerdings vielfach durch künstliche Bleichmethoden ersetzt worden, so daß es nicht mehr möglich ist, aus der Farbe bis zu einem gewissen Grade die Qualität des Mehles zu beurteilen. Bei allen künstlichen Bleichprozessen spielen die höheren Oxyde des Stickstoffs eine gewisse Rolle, auf deren Nachweis die folgende vom Vf. vorgeschlagene *Methode zur Erkennung künstlich gebleichter Mehle* beruht.

Ca. 1 kg Mehl wird 4 Stunden lang mit 95%igem A. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Fl. abfiltriert und einmal mit A. gewaschen. Filtrat und Waschl. werden nahezu zur Trockne verdampft und der Rückst. mit einem Gemisch gleicher Teile A. und Ä. extrahiert. Das Extrakt wird filtriert und in einer Porzellanschale von 4 Zoll Durchmesser bis zu Sirupkonsistenz eingedampft. Die sirupöse M. läßt man in Form eines Häutchens, das sich über die Innenseite der Schale ausbreitet, eintrocknen, und über dieses Häutchen wird ein Tropfen einer Lsg. von Diphenylamin in H_2SO_4 fließen gelassen. Bei künstlich gebleichten Mehlen ruft der Tropfen Blaufärbung hervor, während bei ungebleichten Mehlen keine Färbung eintritt. Die Blaufärbung ist zuweilen nicht sehr intensiv, aber immer erkennbar. Die Diphenylaminlsg. wird dargestellt durch Auflösen von Diphenylamin in konz. H_2SO_4 und Verdünnen mit W., bis nahezu Fällung eintritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 687—88. Juni. Lincoln, Univ. of Nebraska.)

ALEXANDER.

M. Piorkowski, *Ein einfaches Verfahren zur Blutdifferenzierung*. Allgemeine Erörterung der bekannten biologischen Methoden des Blutnachweises. Vf. prüfte besonders die Rk. auf Menschenmilch mit Hilfe von Hydrocelenflüssigkeit. Diese gibt mit Ammenmilch Gerinnung, mit Kuhmilch dagegen nicht. Jede klare menschliche Körperfl. zeigt diese Rk., die nur dann stets gelingt, wenn zu der betreffenden Fl. die zu untersuchende Milch in engen Reagensröhren tropfenweise zugeträufelt wird. Kuhmilch wirkt dagegen auf Rinderserum. Dieses Verf. läßt sich auch auf

die Blutdifferenzierung übertragen. Am besten wird Hydrocelenfl. verwendet. Wird Menschenblut benutzt, dann erfolgt bald ein rot gefärbter Nd., während andere Blutarten sich auflösen, d. h. nur die homologen Blutarten werden jeweils koaguliert, die heterogenen dagegen gelöst. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 226—30. 7/6.*.)

ABDERHALDEN.

Claudio Fermi, *Alte und neue Methode zum Nachweis der proteolytischen Enzyme.* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 176—91. Sassari. Hyg. Inst. d. Univ. — C. 1906. I. 1512.)

PROSKAUER.

Jos. Hanuš, *Zur Fettbestimmung in Kakao nach dem Gottlieb-Röseschen Verfahren.* Ähnlich wie KIRSCHNER (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 11. 450; C. 1906. I. 1802) verwendet Vf. das GOTTLIEB-RÖSESCHE Verf. zur Best. des Fettes im Kakao u. ermittelt gleichzeitig durch eine größere Anzahl von Verss., welche Mengen an Substanz, W., A. u. Ammoniak angewendet werden müssen, um genaue Resultate zu erhalten. 1 g Kakao mischt man in einem 100 ccm-Cylinder mit 10 ccm W., setzt 2 ccm konz. Ammoniak hinzu u. schüttelt gut durch. Sodann fügt man 10 ccm A. hinzu u. schüttelt hierauf je 15 Min. erst mit 25 ccm Ä. u. dann mit ebensoviel PAe. aus. Nach 2 Stdn. Stehen hebert man 25 ccm der abgelesenen Ä-Schicht ab, verdampft diese u. wägt nach dem Trocknen bei 100°. Mehr als 1 g anzuwenden, ist nicht ratsam, da sonst die Resultate zu hoch ausfallen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 11. 738—41. 15/6. Prag. Lab. f. Nahrungsmittelchemie. K. K. böhm. techn. Hochschule.)

DITTRICH.

Mats Weibull, *Über die Bestimmung des Fettes im Käse.* Da Extraktion mit Ä. nicht das gesamte Fett im Käse in Lsg. bringt, versuchte Vf., Fettbest. mittels des GOTTLIEBSCHEN Verf. auszuführen und überzeugte sich erst durch einen Vorversuch, daß Ammoniak auf Butterfett nicht zersetzend wirkt. Er verfährt folgendermaßen: 1,03 g möglichst feingeriebenen Käse gibt man in eine sog. GOTTLIEBSCHES graduierte Röhre, fügt 10 ccm Ammoniak hinzu und erwärmt die Röhre unter Umschütteln im Wasserbade allmählich auf 75°. Nach Lsg. des Käses und Abkühlen fügt man 10 ccm A. sowie darauf 25 ccm Ä. hinzu, mischt, setzt noch 25 ccm PAe. zu und schüttelt kräftig um. Man läßt 1 Stde. stehen, hebert bis zum Teilstrich 19 ab, verdampft den Ä. und trocknet den Rückstand 2 Stdn. bei 100°. Die gefundenen Centigramme Fett geben direkt den Gehalt in Prozenten an. Bei genauen Arbeiten verwendet man mehr Substanz und äthert mehrere Male aus. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 11. 736—38. 15/6. Åkarp. Aluarps Lab.)

DITTRICH.

L. Vuafart, *Praktische Winke zur Butteruntersuchung.* Die Best. des W., welches jetzt häufig zu Fälschungszwecken zugesetzt wird, gibt nach der volumetrischen Methode ungleiche Resultate, weit bessere erhält man durch Ermittlung des Gewichtsverlustes nach 24-stdg. Trocknen bei 100°; bei längerem Trocknen bei etwas höherer Temperatur verliert Butter weiter an Gewicht infolge Weggang anderer flüchtiger Stoffe. Unverfälschte Butter enthält gewöhnlich 15—17% W. — Die Best. des *Kaseins*, welches als Weichquark gleichzeitig zur Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit der Butter zugesetzt wird, oder richtiger der *fettfreien, organischen Substanz* geschieht durch Extraktion der zur W.-Best. benutzten und wieder geschmolzenen Probe durch PAe., und sammeln der unl. auf einem Filter. Nach völligem Auswaschen bringt man alles mit einem gebogenen Stahlspatel in einen Platintiegel, trocknet und wägt. Nun verascht man, wägt wieder und ermittelt aus der Differenz beider Wägungen die organische Substanz. In dem Ätherauszug läßt sich auch noch durch Verdunsten das Fett bestimmen.

Die Best. der flüchtigen S. läßt sich unter geringer Abänderung des offiziellen

Verf. wesentlich vereinfachen, wenn man die allmähliche Zugabe von W. durch einen Wasserdampfstrom ersetzt. Man filtriert etwa 5 ccm Butter in ein Becherglas von böhmischem Glas von 42 mm Durchmesser und 72 mm Höhe und wägt dies. Die Verseifung erfolgt durch 2 ccm einer gesättigten Ätzkalilösung unter Erwärmen auf 50° nach jedesmaligem Schütteln. Am nächsten Tage löst man die Seife in warmem W. und spült, wenn die Lsg. klar ist, alles in einen 750 ccm-Kolben über, so daß das Volumen 180 ccm beträgt. Nach Zufügen von 10 ccm 50%iger Phosphorsäure schreitet man zur Dest., welche in einem besonderen App. ausgeführt wird. Der Kolben taucht in ein CaCl_2 -Bad, welches durch eine MARIOTTESche Flasche auf gleichem Niveau gehalten wird, seine Temperatur beträgt 120°. Auf dem Kolben sitzt zur Zurückhaltung übergespritzter H_3PO_4 -Tröpfchen ein mit 2 Kugeln versehenes Rohr, u. daran schließt sich ein unten schräg abgeschnittener, 60 cm langer Kugelkühler. Das Destillat fängt man in einem 400 ccm Kolben auf, filtriert es jedoch vorher durch ein glattes 10 cm-Filter von schwedischem Papier. Wenn das Bad 120° erreicht hat, destilliert man erst mit einem gelinden Dampfstrom, den man später verstärkt. Das 400 ccm betragende Destillat titriert man mit $\frac{1}{4}$ -n. NaOH und Phenolphthaleïn und berechnet auf Buttersäure. Aus einer größeren Zahl Proben nimmt Vf. als unterste Grenze 5,5; Butter mit geringerem Gehalt an flüchtiger Säure dürfte mit Pflanzenfetten verfälscht sein, welche wie Margarine 0,3—1% oder Kakaobutter 3,3—3,6% davon enthalten. — Die Best. der VZ. erfolgte durch Verseifen von etwa 4 g Butterfett mit 25 ccm alkoh. ca. n. KOH, deren Titer nach vorherigem Filtrieren und event. Entfärben über Tierkohle mit $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 bestimmt ist, in einem 400 ccm-Erlenmeyerkolben von böhmischem Glase durch gelindes Erwärmen am Rückfluskühler. Nach Zugabe von 50 ccm W. von 50° wurde das unverbrauchte Kali durch $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 zurückgemessen. Die VZ. steigt mit dem Gehalt an flüchtiger S., Vf. fand sie zwischen 226—239 liegend; Margarine besitzt nur eine niedrige VZ. 194—197, während Kakaobutter hohe VZ. aufweist 258—257; infolge dessen läßt sich durch Best. der VZ. einer Verfälschung leicht auf die Spur kommen. — Bei der Best. der RMZ. muß man, da dies eine konventionelle u. willkürliche Methode ist, stets genau in der gleichen Weise arbeiten. Man verseift in einem 300 ccm-Kölbchen etwa 5 g Butterfett durch Kochen mit 2 ccm 50%igem KOH und 10 ccm A. am Rückfluskühler. Zum Verjagen des A. erwärmt man 2 Stdn. auf kochendem Wasserbade und löst die Seife in 100 ccm dest. W. Am folgenden Tage fügt man H_2SO_4 (40 ccm im l) im Überschufs hinzu und destilliert in 30 Min. 110 ccm über. Vom Filtrat titriert man bei Ggw. von Phenolphthaleïn 100 ccm mit $\frac{1}{10}$ NaOH und berechnet unter Zufügen von $\frac{1}{10}$ auf 5 g Butterfett. Die Best. der RMZ. ist besonders bei geringen Mengen flüchtiger S. wichtig; als Minimum nimmt Vf. 21 an, Kakaobutter etc. haben niedrigere Zahlen 6 und 8.

Die Best. der flüchtigen, l. und unl. S. erfolgte nach den Angaben von MUNTZ und COUDON. Ca. 10 g Butterfett werden in einem Becherglase von böhmischem Glase von 6 cm Durchmesser und 10 cm Höhe bei 50—60° mit 5 ccm konz. KOH unter Umschütteln verseift. Am folgenden Tage bringt man die Seife durch Erwärmen mit 150 ccm W. zur Lsg., gießt alles in einen annähernd gewogenen Destillierkolben und ergänzt das Gewicht auf 220 g (oder man nimmt auch von vornherein 200 ccm k. W. zur Lsg.). Sodann fügt man 30 ccm 15%ig. H_3PO_4 hinzu und destilliert unter Zwischenschaltung eines Fraktionieraufsatzes 200 ccm ab. Nach 24 Stunden filtriert man, wäscht Ballon und Filter mit wenig W. nach und titriert mit $\frac{1}{4}$ -n. KOH und Phenolphthaleïn. Den zum Auffangen benutzten Kolben und den Destillationskolben, sowie Kühler und Filter spült man mit A. aus und titriert diese alkoh. Lsg. ebenfalls. Beide Zahlen berechnet man auf Buttersäure und multipliziert das Verhältnis der unl. zu der l. S. mit 100. Die Werte

schwankten zwischen 5,3 und 18,8 und lagen im Mittel bei 12,1. Im Gegensatz zu Butter hat Kakaobutter sehr hohe Zahlen (226—231), Pflanzenfette dagegen sehr niedere (48—72), so daß Fälschungen leicht zu entdecken sind. — Die Best. der *Jodzahl* geschieht nach HALPHEN mit 0,7—0,8 g Butterfett (man löst ca. 2 g in einem 50 ccm-Kölbehen in Chlf. und nimmt von der Lsg. 20 ccm); die Jodzahlen von Butter schwankten erheblich, sie lagen zwischen 26 und 44,8; diejenigen anderer Fette sind höher; es kann daher in manchen Fällen die Jodzahl zur Entdeckung von Fälschungen dienen, jedoch sind diese selten. — Zur *Best. der Refraktion* verwendet Vf. den App. von AMAGAT; die Abweichung betrug bei Butter —25—34°, bei Margarine —15—19°, bei Kokosnussbutter —54°; Pflanzenfette geben + Zahlen. (Rev. intern. falsific. 19. 20—23 und 45—50. Januar-April. Pas de Calais. Station agronomique.) DITTRICH.

Siro Grimaldi, *Über eine Verfälschung von Pfeffer in Körnern*. Vf. berichtet über einen ähnlichen neuen Fall von Verfälschung von Pfefferkörnern durch sog. *Pepin* (Oliven-, Mandel-, Nuss- etc. Schalenpulver) gemischt mit Getreidemehl, Kohlenpulver u. dgl., wie es von ihm schon früher einmal (Staz. sperim. agrar. ital. 34. 705; C. 1901. II. 822) beobachtet worden war. Da derartige Fälschungen neuerdings in Italien mehrfach beobachtet worden (vgl. z. B. BIMBI, Boll. Chim. Farm. 41. 600; C. 1902. II. 1271, sowie BIMBI u. TEYXEIRA, Boll. Chim. Farm. 39. 534; 45. 68. 188; C. 1900. II. 736; 1906. I. 1056. 1576) verlangt Vf. ein energisches Vorgehen gegen derartige Manipulationen. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 1010—14. [April 1905.] Siena. Städt. chem. u. agrikulturchem. Lab.) ROTHE-Cöthen.

J. H. Long, *Über Extraktion von Fett aus Fäces und das Vorkommen von Lecithin*. Vf. hat *Fettbest. in Fäces* sowohl nach der üblichen Sandmethode als auch unter Anwendung von Papierwickeln, ausgeführt wie sie bei der bekannten Milchprobe verwendet werden. In letzterem Falle wurden größere Mengen Rohfett erhalten als bei der Sandmethode. Bei der Papierwickelmethode wird, wie bei der üblichen Methode die zu untersuchende feuchte M. mit sehr verd. HCl schwach angesäuert. Dann werden 10—15 g der einheitlich gemischten Probe mit einem Spatel auf einem Streifen Papier ausgebreitet, der Streifen aufgerollt, mit einem Stück extrahierten Baumwollengarn verschlossen und getrocknet. Der so hergestellte Wickel trocknet schnell zu praktisch konstantem Gewichte, bedeutend schneller, als beim Trocknen in M. Der getrocknete Wickel wird in der üblichen Weise im Soxhlet mit wasserfreiem Ä. extrahiert. Der Verdampfungsrückst. der äth. Lsg. stellt das Rohfett dar, das Cholesterin, Lecithin und einige andere Substanzen enthält. 10 g feuchter Fäces geben 2—2,5 g Trockensubstanz, aus denen 0,4—0,8 g Rohfett extrahiert werden können. Für 1 g Fett fand Vf. häufig 1,5 mg P_2O_5 nach der Veraschung des Fettes mit Soda u. Salpeter, u. zwar in Fällen, wo pathologische Zustände nicht angenommen werden konnten. Die bei drei Proben normaler Fäces im extrahierten Fett gefundene Menge P_2O_5 würde, auf Lecithin berechnet, einer täglichen Ausscheidung von 3—5,5 g Lecithin entsprechen. Nach DEUSCHER (Jahresber. über die Fortschritte der Tierchemie, 1898. 606) sollen in pathologischen Fällen mit den Fäces täglich bis 8 g Lecithin ausgeschieden werden, berechnet aus dem P_2O_5 -Gehalt des Ä.-Extraktes. Vf. hält die Ausscheidung solcher Mengen Lecithin für unwahrscheinlich und weitere Unterss. über die Art der durch Ä. aus den Fäces extrahierbaren organ. P-Verbb. für erforderlich. Die Annahme, daß diese organ. P-Verbb. ausschließlich lecithinartige Verbb. seien, erscheint nicht gerechtfertigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 704—6. Juni. [März]. Northwestern Univ.)

ALEXANDER.

Ipsen, *Über den Nachweis von Atropin*. Das Atropin, sowohl in Form der

Beeren, als auch in Subst. chem. rein genommen, wird von allen Körperstellen rasch resorbiert und im Körper durch den Blutstrom nach Maßgabe der Blutverteilung verbreitet. Die Ausscheidung beginnt rasch und erfolgt auf allen Abscheidungs- wegen des Körpers; ihre Dauer ist bei Menschen u. Tieren infolge der spezifischen, sekretionslähmenden Wrkg. des Atropins verzögert u. beträgt beim Menschen nach Vergiftung mit 3—5 Atropabeeren 4—5 Tage, beim Tier (Hund) nach subkutaner Zuführung von 0,5 g Atropinsulfat 14 Tage. Ein einzelnes Samenkorn der fast 200 Stück Samenkörner bergenden Fruchthülle einer Beere, welches den Körper mit dem Kot verläßt, reicht nach vorausgegangenem Reinigen und Zerdrücken in schwach angesäuertem W. aus, um mit dem wss. Extrakt den physiologischen Nachweis am Menschenauge zu führen. Das Atropin widersteht der Fäulnis; es gelang, das Alkaloid das in einer Menge von 0,03 g als Sulfat in je 300 ccm Blut, Harn und Bier oder als reines Atropin in 300 ccm Blut zersetzenden Einflüssen, z. Tl. bei 35°, ausgesetzt war, noch nach 12 Jahren wieder zu erkennen. (Vrtljshr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 31. 308—22. April. Innsbruck.) PROSKAUER.

Carl Wolff, *Eine vereinfachte Kaffeinbestimmung im Rohkaffee*. Zu dem Ref. auf S. 171 sei noch bemerkt, daß der Verdampfungsrückstand des Essigäther, bezw. Chlf.-Auszuges nicht als reines Kaffein anzusehen ist, sondern daß darin, ebenso wie bei dem SOCOLOFFSchen Verf., der N bestimmt und daraus das Kaffein berechnet werden muß. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 186—98. 30/5. Breslau.) DITTRICH.

Richard Böhme, *Über die Bestimmung von Petroleum, Petroldestillaten und Benzol in Terpentinöl, Kienöl und in Terpentinölersatzmitteln*. Die für diesen Zweck geeignete Methode von HERZFELD (Z. f. öffentl. Ch. 9. 454; C. 1904. I. 584) beansprucht viel Zeit und auch viele App. Vf. versuchte deshalb zur Abkürzung der Methode die Behandlung mit rauchender H_2SO_4 , jedoch greift diese nicht nur Bzl., sondern auch Petroleumdestillate stark an, und man erhält zu niedrige Resultate. Ein etwas abgeändertes Verf. gab ihm dagegen an selbst hergestellten Gemischen recht gute Resultate. In 20 ccm eines Säuregemisches von 1 Vol. rauchender und 3 Vol. konz. H_2SO_4 , welche sich in einem 40 ccm fassenden „Petroleumkohlenwasserstoffkölbchen“ (von OTTO PRESSLER in Leipzig zu beziehen) befinden, dessen 10 ccm enthaltender Hals in $\frac{1}{5}$ ccm geteilt ist, läßt man unter Umschwenken u. event. Kühlung 10 ccm des Untersuchungsobjektes fließen, gibt nach 1 Stunde so viel konz. H_2SO_4 am Rande der Wandung entlang hinzu, bis der abgeschiedene Teil sich vollständig im Halse befindet, und liest nach 2—3 Stunden, oder besser noch am nächsten Tage, ab. Den obenauf schwimmenden, von der S. nicht aufgenommenen Teil verwendet man zur Best. der Refraktion, welche, wenn reines Terpentin- oder Kienöl vorliegt, größer als die des ursprünglichen Öles ist, Zusätze von Petroleum und Bzn. machen ihn kleiner oder die Differenz nur sehr gering. Durch die H_2SO_4 werden aus 10 ccm reinem Terpentinöl etwa 0,9 ccm in S. unl. abgeschieden, mit zunehmendem KW-stoff-Gehalt verschwindet das Plus und geht bei 50% Benzingeht sogar in Minus über. Einer Abscheidung von 1,25 ccm entspricht ein Gehalt von 5%, 2,5 ccm = 20%, 3,35 ccm = 30%, 4,75 ccm = 40%. Bei mehr als 4,5, bezw. 5,5 ccm Abscheidung ist der Vers. mit nur 20, bezw. nur 10 ccm konz. H_2SO_4 auszuführen u. das Resultat mit 10 zu multiplizieren. Ist die Abscheidung nur gering, dann ist auch die Refraktion zu bestimmen.

Die quantitative Best. von Benzol im Terpentinöl gibt nach der HERZFELD-schen Methode ungenaue Resultate, ebenso ist die Einw. von Schwefelsäure von verschiedener Konzentration ungleichmäßig und nicht für quantitative Best. verwendbar. Dagegen läßt sich manchmal die Best. der Bromzahl nach C. SCHREIBER u. F. ZESCHE (Chem.-Ztg. 23. 688; C. 99. H. 594) gut brauchen, jedoch verwendet

Vf. nur 10 ccm einer Kaliumbromidbromatlg. von bekanntem Gehalt (etwa 80 g Br im l), gibt diese in einen 100 ccm-Schüttelcylinder, fügt 10 ccm verd. H_2SO_4 (1:2) hinzu und läßt aus einer Bürette die alkoh. Lsg. (1 ccm in 50) des zu prüfenden Öles zufließen, bis nach Schütteln die Bromfärbung verschwindet. Diese Methode ist rasch ausführbar u. gibt genaue Resultate. Für reines Terpentinöl ist die Br-Zahl (Anzahl g Br pro 1 ccm Terpentinöl) im Durchschnitt 2,20; Benzolzusatz erniedrigt diese Zahl entsprechend, altes Terpentinöl gibt geringe Abweichungen. (Chem.-Ztg. 30. 633—35. 27/6. Dresden. Lab. von KNAUTH & WEIDINGER.)

DITTRICH.

H. Herzfeld, *Zur Bestimmung von Benzin im Terpentinöl*. Zu der vorstehenden Arbeit bemerkt Vf., daß er den von ihm konstruierten App. längst aufgegeben habe. Er füllt die nötige H_2SO_4 direkt in einen in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Scheidetrichter und pipettiert 10 ccm der zu untersuchenden Fl. hinzu. Die Mischung wird durch langsames Umschütteln und unter Kühlung durch die Wasserleitung in wenigen Minuten erreicht. — Bei hohem Benzingehalt richtet sich Vf. hinsichtlich der anzuwendenden H_2SO_4 ebenfalls nach dem Brechungsindex; bei kleinen Mengen Bzn. fraktioniert er erst die Fl. und untersucht die einzelnen Fraktionen. (Chem.-Ztg. 30. 697. 14/7. Berlin.)

DITTRICH.

H. Köhler, *Beitrag zum Nachweis von Verfälschungen im Naturasphalt*. Vf. widerlegt die Einwände, welche MALENKOWIC (S. 173) gegen seine Ausführungen (Chem.-Ztg. 30. 36; C. 1906. I. 608) erhoben hat. (Chem.-Ztg. 30. 673—75. 7/7. Berlin.)

DITTRICH.

A. M. Doyle, *Notizen über Schreibmaschinenbänder*. Vf. berichtet über eine Unters. von 99 Schreibmaschinenbändern verschiedener Art und Herkunft. Es ergab sich, daß Bänder verschiedener Herkunft stark in ihren Eigenschaften differieren, daß Bänder aus derselben Fabrik gleichfalls sehr verschieden sind, und daß sogar das einzelne Band ungleichartig ist. Manche Bänder für Dokumentenschrift geben haltbare Schrift. Die Herstellung kopierfähiger Bänder für unzerstörbare Schrift läßt noch viel zu wünschen übrig. Die Ursachen für die Verschiedenheiten der Bänder sind mehr in der Herstellungsart als in der Zus. der für dieselben verwendeten Tinten zu suchen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 706—14. Juni. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Chemistry.)

ALEXANDER.

W. Lüring, *Die Untersuchung von Seife und Fett auf Fettsäuren durch volumetrische Bestimmung*. Da die bisherigen Methoden zur Best. der Fettsäuren in Seifen und Fett infolge ihrer umständlichen Ausführung technisch nicht brauchbar sind, mißt Vf. das Volumen der durch H_2SO_4 aus der Seife abgeschiedenen Fettsäure bei 99° in beistehendem App. (Fig. 27), welcher von Dr. GOERCKI & Dr. SCHULTZE in Hannover in zwei Größen, für 20 u. für 10 g Seife, geliefert wird. Zur Best. wägt man in ein mit Glasstäbchen tartiertes Porzellankasserol 20, bzw. 10 g Seife ab, löst sie in 100 g Wasser, erwärmt, setzt 25 ccm 25% ige H_2SO_4 zu, kocht, bis die

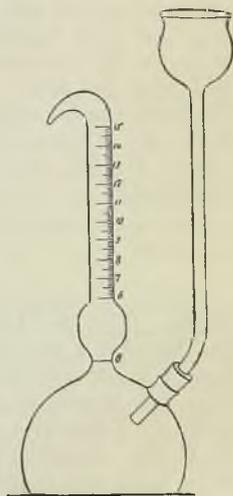


Fig. 27.

Fettsäure klar oben schwimmt, kühlt durch Eingießen von Wasser etwas ab und bringt den Inhalt unter Nachspülen mit h. W. in den Kolben, bis dieser $\frac{3}{4}$ voll ist. Den App. erhitzt man auf dem Drahtnetz und gießt durch den Trichter so viel h. W. hinein, bis der obere Rand der Fettsäure auf dem Nullpunkt steht. Durch Multiplikation des bei 99° abgelesenen Volumens und D^{99} der Fettsäure (Tabelle im Original) erhält man den Gehalt in 20, bzw. 10 g. Bei unbekanntem Fette ermittelt man die D . pyknometrisch, indem man das h. Fett durch den Schnabel der Bürette in ein geeichtes Pyknometer gießt. Bei Verwendung von $\frac{1}{1}$ -n. H_2SO_4 läßt sich nach Erstarren der Fettsäuren durch Zurücktitrieren der unbrauchten S . der Gehalt der Seife an Gesamtalkali leicht ermitteln.

Zur Best. des Fettsäuregehaltes eines Fettes kocht man 10 g Fett mit 50 cem A. und 50 cem $\frac{1}{1}$ -n. KOH $\frac{1}{2}$ Stunde, gibt zur Lösung der Seife h. W. hinzu, versetzt diese durch $\frac{1}{1}$ -n. H_2SO_4 , gießt, wenn sich nach Kochen die Fettsäure abgetrennt hat, alles in die Bürette und verfährt wie oben weiter. (Seifensiederzeitung 33. 509—10. 20/6. Hannover.) DITTRICH.

A. J. J. Vandeveld, *Über die Anwendung von biologischen Methoden zur Analyse von Nahrungstoffen*. Zusammenfassende Übersicht über des Vfs. Unterss. auf diesem Gebiete (vgl. Chem.-Ztg. 30. 296; C. 1906. I. 1678 u. II. 74). (Biochem. Ztschr. 1. 1—7. 21/6. [24/4.] Gent-Belgien. Mitteilung auf dem 6. internat. Kongr. f. angewandte Chemie in Rom 1906.) RONA.

Th. Budde, *Über die chemische Untersuchung chirurgischer Nähseide*. Vf. hat die einzelnen Bestandteile von n. Nähseide möglichst genau ermittelt, vergleichende Unterss. alter und neuer Nähseiden angestellt und die chemischen Ergebnisse mit den physikalischen Eigenschaften der Seiden am Festigkeitsprüfer verglichen. Bestimmt wurden Asche, W., Seidenbast und Seidenfibroin, und zwar nach der Krefelder Vorschrift. Aus den erhaltenen Resultaten zieht Vf. folgende Schlüsse. Für sehr alte Nähseiden kann nur der Festigkeitsprüfer entscheiden, da es unbegrenzt haltbare Nähseiden nicht gibt. Die Best. des Seidenbastes und des Seidenfibroins gestattet Schlüsse auf die Haltbarkeit einer Seide. Seiden, die weniger als 19% Bast und mehr als 71% Fibroin enthalten, sind nur beschränkt haltbar. Die Best. des Seidenfibroins, der Asche und deren Alkalität läßt mit Sicherheit Verfälschungen und Verunreinigungen einer Seide erkennen. Das Sterilisieren einer Nähseide durch Auskochen mit Sodalsg. ist nicht zu empfehlen. (Dtsch. militärärztl. Ztschr. 1906. 291; Apoth.-Ztg. 21. 464—65. 9/6. Berlin. Chem. Untersuchungsstelle des Haupt-Sanitätsdepots.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Busch, *Über das Verhalten einer Bacillenwolke im fließenden Wasser*. Die Unterss. betreffen Fragen der *Selbstreinigung der Flüsse*. Sie zeigten, daß die Verdünnung, d. h. die Verteilung der Bakterien im fließenden W. schon nach kurzer Zeit eine ganz enorme ist, und daß dementsprechend diesem Faktor bei der Selbstreinigung der Flüsse eine außerordentlich hohe Bedeutung zufallen muß. Dagegen scheint es fast, als spiele die Stromgeschwindigkeit als solche bei der Verteilung der Bakterien nicht eine so große Rolle, wie man annehmen sollte. Die Verss. führen zugleich die große Unsicherheit vor Augen bezüglich der Nachweise einer besonderen Spezies von Bacillen in einem ohnehin an Bakterien reichen W. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 119—31. 2/4. Ratzeburg. Hyg. Inst. Göttingen.) PROSKAUER.

W. Ramsay, *Die Reinigung der Abwässer*. Vf. erörtert die Nutzbarmachung der Abwässerbestandteile für landwirtschaftliche Zwecke und berichtet über die darauf bezüglichen Arbeiten der englischen Kommission. Er setzt dabei das Prinzip der biologischen Abwasserreinigung auseinander. Der Grad der Reinigung wird durch ein Normalmaß gemessen, das aber nicht für alle Verhältnisse maßgebend sein kann. Das Komitee zur Unters. der Flüsse, MERSEY u. IRWELL, hat festgesetzt, daß ein Zufluß, welcher 24 Stunden nach Entnahme einer Probe nicht mehr als 3—4 ccm O pro l bei 18° absorbiert, als ausreichend angesehen werden muß. Um sich gegen die Möglichkeit zu sichern, daß der Zufluß steril sei, muß man auch die Aufnahme von O durch eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von KMnO_4 begrenzen und manchmal außerdem den org. N, den sog. Albuminoid-N, durch Destill. mit KMnO_4 bestimmen. Der Zufluß darf nicht verfaulen, bevor er in den Fluß eintritt.

Nach dem von CAMERON empfohlenen Faulkammersystem gehen von den in den Abww. enthaltenen festen organischen MM. innerhalb 24 Stdn. 40—50% in den gasförmigen Zustand über, doch kann die Fl. nicht zur Berieselung wegen ihres Gehaltes u. Geruches nach H_2S verwendet werden. Dem Vf. erscheint es richtiger, die org. Subst. zur Hälfte zu desoxydieren in der Absicht, sie weniger kompakt und dem Einfluß der aerobischen Mikroben leichter zugänglich zu machen. — Vf. geht näher auf die Berieselungs- und Kontaktverff. u. auf die Nutzbarmachung der Rückstände ein.

Die englische Abwässerkommission hat empfohlen, für jeden großen Fluß oder für jede Gruppe kleinerer Flüsse besondere Bureau einzurichten, die von ein und demselben Hauptbureau abhängen. Diesen soll zugleich die Überwachung der Quellen, aus denen man Trinkw. entnimmt, übertragen werden; gleichzeitig wären sie zu beauftragen einen Gerichtshof erster Instanz zu bilden, um alle Streitigkeiten zwischen Fabriken u. städtischen Behörden abzuurteilen. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 135—39. 15/5. [27/4.*] London. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) PROSKAUER.

W. J. Dibdin, *Neue Verbesserungen bei der biologischen Behandlung von Abwässern*. Vf. berichtet über Verss., die sich auf gewisse Abänderungen des Materials der Oxydationskörper für Abwässer beziehen, u. a. Aufbau von Schieferstücken, Ziegelbrocken u. dgl. mit größeren oder geringeren Abständen. Es werden die Befunde an Albuminoid- NH_3 , Permanganatverbrauch, NH_3 mitgeteilt, die unter den verschiedensten Versuchsbedingungen im Reinwasserabfluß erhalten wurden, u. die einen Maßstab für den Reinheitsgrad des letzteren abgeben sollen. Dabei wird auf die Nitrifikation Rücksicht genommen, u. es werden Analysen von den in den Körpern zurückgebliebenen festen MM. mitgeteilt. Betriebstechnische Beobachtungen, wie die Dauer u. Aufnahmefähigkeit der Körper, sind ebenfalls vom Vf. gemacht worden. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 314—18. 15/5. [9/4.*]) PROSKAUER.

K. Farnsteiner, *Verunreinigung von Grundwasser durch die Abwässer einer Harzverarbeitungsanlage*. Da der Verdacht nahe lag, daß die Abwässer einer Harzverarbeitungsanlage, welche zum Teil direkt in das Erdreich gelassen wurden, das Grundwasser und somit auch drei in einer Entfernung von 200—400 m befindliche 18 m tiefe Brunnen verunreinigen, wurde das Wasser derselben einer Unters. unterzogen besonders auf flüchtige S. mit niedrigem Mol.-Gew., wie Essigsäure u. Buttersäure, ferner auf neutrale, flüchtige Stoffe (Aldehyde u. Ketone) u. schließlich auf neutrale u. saure Harzbestandteile. Das Wasser wurde zunächst durch mehrfache Destillation in saurer und schwach alkalischer Lösung in die obigen drei Gruppen getrennt und diese einzeln geprüft. *Flüchtige Säuren* wurden durch Titration unter Zusatz von wenig Phenolphthalein bestimmt, manchmal wurde auch das mittlere Mol.-Gew. der S. durch Wägung der Salze festgestellt und mit den

Salzen besondere Prüfungen angestellt. Auf *Aldehyde und Ketone* wurde verschiedentlich geprüft: NESSLERS Reagens gibt mit Aldehyden eine gelbe Fällung, welche durch KCN grau wird, Ketone geben hellgraue, in KCN l. Ndd. Das Reagens von DENIGÈS (C. 99. I. 233 u. 673) gibt beim Erhitzen mit Aldehyden und Ketonen Ndd., Jod in alkal. Lsg. gibt Jodoform. Fuchsin-schweflige S. wird durch aldehydhaltige Substanzen rot gefärbt; durch wenig HCl tritt eine violette Färbung ein. Alkalische Ag-Lsg. (1 Tropfen 1% Ag-Lsg. + 2 Tropfen 20% ig. KOH zu 10 ccm Fl.) wird durch Aldehyde reduziert. *Neutrale und saure harzartige Stoffe* werden durch Ausschütteln mit A. direkt oder aus saurer oder alkal. Lsg. oder der Destillationsrückst. als teerige MM. gewonnen. Auf diese Weise wurde in unzweideutiger Weise ein Zusammenhang der Brunnen mit den Abww. nachgewiesen. (Z. f. Unters. Nahr. - Genußsm. 11. 729—35. 15/5. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.)

DITTRICH.

F. Winteler, *Verbesserungen im Abrösten von Feinkieseln*. In dieser Abhandlung, die rein technischen Inhalts ist, werden hauptsächlich *Röstöfen* beschrieben und in Zeichnungen vorgeführt. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. 30. 467—69. 16/5.)

BLOCH.

H. Pellet, *Die Zuckerfabrikation auf Java während der Saison von 1905*. Vf. knüpft an das soeben erschienene Resumé über die Arbeit der Zuckerfabriken Javas eine Reihe von Bemerkungen u. gibt Fingerzeige für die Verbesserung der Fabrikkontrolle u. der Fabrikation selbst. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 23. 1216—22. Mai.)

MACH.

A. Fisher, *Die fabrikmäßige Darstellung reinen Ahornzuckers und Ahornsirups und die Bedeutung dieser Industrie*. Vf. erörtert die Jahresproduktion und die Ausdehnung der genannten Industrie in Kanada, sowie die Maßnahmen, die zum Schutze der realen Fabrikation vom kanadischen Staate getroffen sind, u. gibt eine eingehende Schilderung der praktischen Saftgewinnung, der Fabrikeinrichtung und des Fabrikbetriebes. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 637—64. Juli.)

MACH.

A. Herzfeld, *Über die Verwendbarkeit der Hydrosulfite als Bleichmittel in der Zuckerfabrikation*. Verss. zur Best. der Bleichwrkg. einiger Hydrosulfitpräparate, die neuerdings von der Badischen Anilin- und Sodafabrik und von den Höchster Farbwerken zu billigem Preise hergestellt werden u. bereits Eingang in der Praxis gefunden haben, haben erkennen lassen, daß Hydrosulfit, das auf reine Karamellsgg. keine Wrkg. ausübt, die intermediären Farbstoffe bleicht, aus welchen bei längerem Erhitzen das Karamel entsteht. Diese intermediären Farbstoffe scheinen nach der Behandlung mit Hydrosulfit die Fähigkeit zu verlieren, im Betrieb in echte Karamelfarbstoffe überzugehen, wodurch sich die guten Erfolge, die viele Raffinerien erzielt haben, erklären würden. Dauernd nachteilige Wrkgg. sind von der Verwendung des Hydrosulfits nicht zu befürchten. Ein Zusatz der Präparate zu den letzten bereits an Karamel reichen Fabriksprodd. erscheint zwecklos. Bei der Verwendung von Hydrosulfit ist die Alkalität der Säfte vor dem Zusatz etwas höher zu halten, um eine Zunahme des Reduktionsvermögens zu vermeiden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 629—37. Juli.)

MACH.

H. Will und **H. Wanderscheck**, *Beiträge zur Frage der Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe*. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 303—9. 19/5. — C. 1906. I. 979.)

PROSKAUER.

G. Ellrodt, *Unterschied des Diastasegehaltes von Malzen aus grobkörnigen und*

kleinkörnigen Gersten. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 29. 209—10. 7/6. — C. 1906. II. 177.) PROSKAUER.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette und Öle.* Bericht über das Jahr 1905. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 44—47. März. 76—79. April. 99 bis 103. Mai. 126—30. Juni und 154—57. Juli.) ROTH-Cöthen.

A. J. J. Vandevelde, *Chemische Bemerkungen über die Papiere und die Tinten.* Die Beobachtung, daß die Schrift in den Standesamtsregistern von Gand beträchtlich verblafte, veranlafte den Vf. zu Unterss. über *Papiere und Tinten für Dokumente.* Nach W. HERZBERG ist die Ggw. von freier S. in Papieren eine große Seltenheit. Vf. fand aber, daß gerade in einem Säuregehalt des Papiers die Ursache des beobachteten Mifsstandes zu suchen sei. Es ist deshalb von Wichtigkeit, den Säuregehalt von Papieren für Dokumente zu bestimmen. Zu diesem Zwecke werden 10 g Papier in kleinen Stücken unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang mit 100 ccm W. mazeriert. Die Fl. wird abgegossen, der Rückst. mit 25 ccm W. gewaschen und dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂ Lsg. mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm Ba(OH)₂-Lsg. auf 100 g trocknes Papier berechnet, bezeichnet Vf. als Säurekoeffizienten des Papiers. Vf. hat den Säurekoeffizienten einer Anzahl von Papieren, unter denen sich auch einige alte Manuskripte befanden, bestimmt. Die ermittelten Werte schwanken zwischen 0 u. 280. Bei einem Manuskript aus dem Jahre 1673 betrug er 77. Vf. hält die Forderung für angebracht, daß bei Papieren für Dokumente der Säurekoeffizient nicht mehr als 50 betragen dürfe.

Bei Tinten für Dokumente hält es Vf. für erforderlich, daß eine Eisengallustinte verwendet werde, die 5,5 g Fe und 6—7 g Lampenrufs im Liter enthält. Eine solche Tinte erhielt Vf. durch Vermischen von 3 Volumen Pelikantinte (GÜNTHER WAGNER, Hannover) mit 1 Volumen einer Schwärze, die durch Verreiben von 5 g Lampenrufs und 5 g Gummi arabicum mit 100 g W. hergestellt worden war. (Revue des Bibliothèques et Archives de Belgique 4. 77—85. Sep. vom Vf.) ALEXANDER.

Ed. Graefe, *Braunkohlenteerindustrie.* Bericht über die Lage und Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 691—94. 14/7. Webau.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12^a. Nr. 171900 vom 27/5. 1905. [18/6. 1906].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan.* Bei der bekannten Darst. von Trichloräthylen, CHCl : CCl₂, aus symmetr. Tetrachloräthan, CHCl₂ · CHCl₂, durch Einw. von alkoh. Kali entsteht stets viel Dichlorvinyläther, C₂HCl₂(OC₂H₅). Dieser Übelstand wird nun vermieden, wenn man statt des alkoh. Kalis wss. Alkali, wss. Alkalicarbonat oder wss. Suspensionen alkal. Erden oder überhaupt wss. Lsgg. oder Suspensionen solcher Verbb. benutzt, welche alkalisch wirken, wie besonders Soda, Pottasche, Calciumcarbonat. Man verfährt zweckmäßig so, daß man ein Gemisch von Tetrachloräthan, W. und Kalk unter Rühren in einem mit einem Fraktionieraufsatz verbundenen Kessel erhitzt. Die mit dem Fortschreiten der Rk. aufsteigenden Dämpfe von *Trichloräthylen* gelangen, durch

den Fraktionieraufsatz von Tetrachloräthan befreit, in einen Rückflusfkühler. Die in letzterem herabfließende Fl. wird von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich durch einen geeignet angebrachten Hahn abgelassen. Durch diese stetige Entfernung des Trichloräthylens wird einerseits verhindert, daß die Temperatur im Kessel zu sehr sinkt, andererseits daß das Tetrachloräthan sich verdünnt. Das Trichloräthylen soll als Lösungsmittel, sowie zu synthetischen und pharmazeutischen Zwecken Anwendung finden.

Kl. 12_o. Nr. 171935 vom 22/2. 1905. [8/6. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Methionsäurechlorid*. Während nach KOHLER (Amer. Chem. J. 19. [1897.] S. 731; C. 1898. I. 20) bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf methionsaures Kalium Chlormethylsulfosäurechlorid entsteht, läßt sich *Methionsäurechlorid* in glatter Weise und in guter Ausbeute bei der Einw. der Chloride des Phosphors auf freie Methionsäure darstellen:



Das entstandene Phosphoroxychlorid läßt sich abdestillieren u. der Rückstand durch Dest. im Vakuum reinigen. Das Methionsäurechlorid ist eine farblose Fl., $K_{p_{10}}$ 135°. Es zersetzt sich langsam mit W. zu Methionsäure. Durch Kochen mit Anilin in Chloroformlsg. geht es in das bei 192° schm. Anilid, $\text{CH}_3(\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, über, das in W. wl., in verd. Alkalien sich löst und durch SS. wieder ausgefällt wird. Das Methionsäurechlorid soll als Zwischenprod. zur Herst. von pharmazeutischen Präparaten und von Farbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12_p. Nr. 171936 vom 12/10. 1901. [8/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170434 vom 19/7. 1901; vgl. C. 1906. I. 1809.)

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweißspaltungsprodukten*. Trägt man frisch gefälltes *Kupferhydroxyd* in die wss. Lsgg. der gemäß den Patenten 129031, 132322 und 133587 (C. 1902. I. 687; II. 169 u. 491) erhältlichen Alkalisalze von *Eiweißspaltungsprodd.* ein, so löst sich das Kupferhydroxyd auf und die Lsg. enthält eine Verb. des Eiweißspaltungsprod. mit dem Kupfer, die in ihren Eigenschaften mit jener nach dem Verf. des Hauptpat. 170434 dargestellten übereinstimmt; sie reagiert auch auf Curcumapapier deutlich alkal.; der Kupfergehalt beträgt 7—8%, der Natriumgehalt etwa 2%.

Kl. 12_p. Nr. 171937 vom 16/11. 1901. [8/6. 1906.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 170434 vom 19/7. 1901; früheres Zus.-Pat. Nr. 171936; s. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweißspaltungsprodukten*. Die Abänderung des durch Pat. 171936 geschützten Verf. zur Darst. salzartiger Kupferverb. von Eiweißspaltungsprodd. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das gefällte Kupferhydroxyd durch technisches *Kupferoxydhydrat* ersetzt. Die Eigenschaften der Prodd. entsprechen völlig denjenigen des Pat. 171936, der Kupfergehalt beträgt etwa 7%, der Natriumgehalt 2,5%.

Kl. 12_p. Nr. 171938 vom 17/11. 1901. [8/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170434 vom 19/7. 1901; frühere Zus.-Patt. 171936, 171937; s. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung salzartiger*

Kupferverbindungen von Eiweißspaltungsprodukten. Die Pat. 171936 u. 171937 betreffen eine Abänderung des Verf. zur Darst. von *Kupfereisweißverb.* gemäß Pat. 170434, die dadurch gekennzeichnet ist, daß man an Stelle des Kupfersulfats Kupferhydroxyd verwendet. Im weiteren Verfolge der Unterss. wurde nun gefunden, daß man mit gleichem Erfolg anstatt des Kupferhydroxyds Kupfercarbonat verwenden kann, das man durch Fällen einer Kupfersulfatlsg. mit Soda erhält. Bei diesem Verf. werden die besten Ergebnisse erzielt, wenn man das Kupfercarbonat in frisch gefälltem Zustande verwendet, doch kann man auch getrocknetes Kupfercarbonat benutzen, wenn man dieses vorher mit W. sehr fein anrührt.

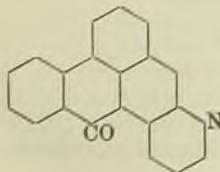
Die so erhältliche Verb. bildet ein braunes Pulver, sie unterscheidet sich von dem gemäß des Hauptpatentes darstellbaren Prod. durch Auftreten von freier Kohlensäure beim Versetzen der Lsg. mit Salzsäure. Dampft man die filtrierten Lsgg. im Vakuum unter 60° ein, so behält die Verb. ihre blaue Farbe auch beim Wiederauflösen bei. Sie enthält etwa 8% Kupfer, 2,4% Natrium und zeigt sonst die gleiche Eigenschaft wie die nach dem Verf. des Hauptpatentes dargestellten Verb., sie zeigt auch auf Curcumapapier deutlich alk. Rk. an.

Kl. 12 p. Nr. 171939 vom 26/3. 1904. [8/6. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., Verfahren zur Darstellung von Benzanthronchinolinen. Bekanntlich liefert das β -Aminoalizarin bei der Kondensation mit Glycerin, z. B. in schwefelsaurer Lsg., das Alizarinblau, d. h. das Chinolin des Alizarins. Aller Voraussicht nach hätte also das β -Aminoanthrachinon bei analoger Behandlung das Anthrachinolinchinon liefern müssen. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß die Rk. bei der Verwendung von β -Aminoanthrachinon anders verläuft, indem sie über die Chinolinringbildung hinausgeht und ein zweites Molekül Glycerin miteinbezieht. Ein analoges Verhalten zeigen andere Aminoanthrachinone, welche eine Aminogruppe in β -Stellung enthalten. Die Kondensation der β -Aminoanthrachinone mit Glycerin kann in Ggw. oder bei Abwesenheit von Nitrobenzol oder ähnlich wirkenden Agenzien vorgenommen werden. Die entstehenden Kondensationsprodd. besitzen basische Eigenschaften. Sie scheiden sich beim Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser in gelben Flocken größtenteils aus. Der Rest kann aus dem Filtrat durch Zusatz von Alkalien abgeschieden werden. Die Prodd. lösen sich in konz. Salzsäure teilweise unter B. von Salzen auf, welche mit W. wieder dissoziieren. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rotbraun mit starker moosgrüner Fluorescenz. Das Kondensationsprod. aus β -Aminoanthrachinon u. Glycerin ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier oder mehrerer, einander sehr ähnlicher Verb. basischer Natur. Als wesentlicher Bestandteil kann durch Umkristallisieren aus Toluol ein in schönen gelben Nadeln kristallisierender Körper vom F. 251° und der empirischen Formel $C_{20}H_{11}ON$ isoliert werden. Er scheint durch Kondensation von 1 Mol. β -Aminoanthrachinon mit 2 Mol. Glycerin nach der Gleichung:



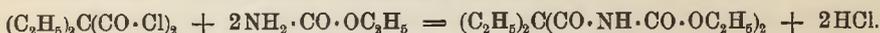
entstanden zu sein. Das Kondensationsprod. aus β -Aminoanthrachinon u. Glycerin von der empirischen Formel $C_{20}H_{11}ON$ soll als *Benzanthronchinolin* bezeichnet werden (analog der Bezeichnung Anthrachinonchinolin) und besitzt wahrscheinlich nebenstehende Konstitution. Beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht der violettblaue Küpenfarbstoff *Cyananthren*. Das neben dem Benzanthronchinolin entstehende Produkt vom F. 232—234° kann bei öfterem Wechsel des Lösungsmittels in Benzanthronchinolin und eine Verbindung $C_{17}H_9O_2N$ vom F. 322°, die dem *Anthrachinonchinolin* isomer ist, zerlegt werden. Analog



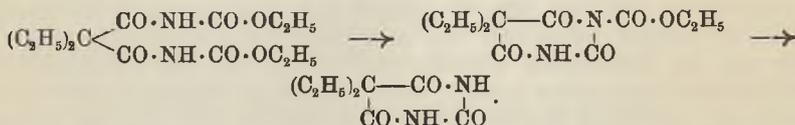
dem β -Aminoanthrachinon verhalten sich 2,6- und 2,7-Diaminoanthrachinon und die entsprechenden Sulfosäuren.

Kl. 12 p. Nr. 171992 vom 14/7. 1904. [31/5. 1906].

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Beim Erhitzen von Dialkylmalonsäurechloriden mit Urethanen im Verhältnis von 1 zu 2 Molekulargewichtsteilen entstehen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Diurethanderivate der Dialkylmalonsäure:



Die *Dialkylmalonyldiurethane* sind in W. swl., mit A. und Ä. mischbare Öle. Von wss. Alkalien werden sie aufgenommen und durch SS. aus der Lsg. wieder ausgeschieden. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß die Dialkylmalonyldiurethane durch Behandeln mit festen Metallalkoholaten oder mit Metallalkoholaten in alkob. Lsg. leicht in Diäthylbarbitursäuren übergeführt werden. Wird z. B. das *Diäthylmalonyldiurethan* mit einer alkob. Natriumäthylatlsg. erwärmt und die Fl. nach dem Ansäuern eingedampft, so kristallisiert unmittelbar *Diäthylbarbitursäure* aus. Es ist anzunehmen, daß zunächst das Natriumsalz des Diäthylmalonyldiurethans entsteht, und daß dann unter Abspaltung von Alkohol u. Ringschließung eine Carboxäthylidiäthylbarbitursäure sich bildet, die sehr leicht das Carboxäthyl abspaltet und in Diäthylbarbitursäure selbst übergeht:



Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* und von *Dipropylbarbitursäure*.

Kl. 12 r. Nr. 171379 vom 15/1. 1904. [9/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163446 vom 18/6. 1903; vgl. C. 1905. II. 1207.)

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung eines in verdünnten Alkalilaugen leicht löslichen Produktes aus Birkenholztee*. In derselben Weise, wie im Hauptpat. 163446 für Buchenholztee angegeben, liefert nun auch *Birkenholztee* bei der Behandlung mit Luft oder Sauerstoff oder ozonisierter Luft in der Wärme ein festes, in verd. Alkalilaugen ll. Prod., welches zu denselben Zwecken verwendbar ist wie das Prod. des Hauptpatentes. Außerdem destillieren leicht kondensierbare, wss. und öltartige Körper in größerer Menge ab. Das hierbei erhaltene Destillat besteht aus zwei übereinander stehenden Schichten, einer öligen und einer wss., die leicht zu trennen sind. Auch diese Destillate, insbesondere der ölige Teil davon, sind mannigfacher gewerblicher Verwendung, z. B. zu medizinischen und technischen Zwecken, als Riechstoffe, zu Insektenschutzmitteln u. s. w., fähig.

Kl. 12 r. Nr. 171380 vom 26/1. 1904. [11/6. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163446 vom 18/6. 1903; vgl. vorst. Zus.-Pat. 171379.)

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Pech aus Teer und schweren Teerölen*. Das Verf. des Haupt- und ersten Zus.-Pat. läßt sich nun auch zur Gewinnung von *Pech* aus *Teer* und *schweren Teerölen* verwenden, welche Prodd. danach ebenfalls feste Rückstände ergeben, welche allerdings nicht die Löslichkeit in Alkalilaugen besitzen,

aber einen weit höheren Wert haben, als die rohen Teeröle, die sich bei der gewöhnlichen Dest. des Teers in großen Mengen ergeben, bei Anwendung des Hauptpat. auf Teer nun aber gar nicht erhalten werden, bezw. selbst auf wertvolleres Pech und verwertbarere Destillationsprodd. verarbeitet werden können.

Kl. 151. Nr. 169947 vom 14/10. 1904. [20/4. 1906].

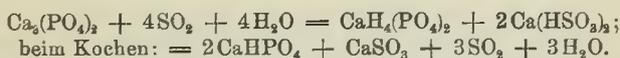
Charlottenburger Farbwerke, Akt.-Ges., Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung von lithographischen Druckfarben aus Firnis und Glycerin. Die bisher für lithographischen Druck verwendeten firnishaltigen Farben, bei welchen ein fortlaufendes Feuchten u. Wischen wie bei sonst für den gleichen Zweck verwendeten Farben nicht nötig ist, zeigen aber den Übelstand, das einen ihrer wesentlichsten Bestandteile bildende Glycerin abzusondern; dies soll nunmehr dadurch vermieden werden, daß dem zwecks Zuführung von Luft geschlagenen oder gerührten Firnis ein aus Glycerin u. einem Balsam (z. B. *Kopaiwabalsam*), weichem Harz oder natürlichem *Terpentin* bestehendes Gemenge in kleiner Menge u. zum Schluß eine kleine Menge *Ammoniak* zugesetzt wird.

Kl. 16. Nr. 170353 vom 5/6. 1902. [19/4. 1906].

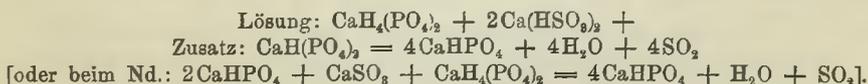
Wilhelm Wolters, Ildehausen b. Seesen, Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Verbindungen der Phosphorsäure mit Kieselsäure. Man hat bereits die Citratlöslichkeit von Phosphaten durch Zusammenschmelzen mit natürlichen Silikaten und Kalkstein und Abschrecken der Schmelze zu erhöhen versucht; wesentlich bessere Resultate sollen nun erzielt werden, wenn an Stelle von natürlichen künstliche *Silikate* verwendet werden. Selbstverständlich muß das Verhältnis zwischen Silikat und Phosphat ein derartiges sein, daß die Schmelzbarkeit des Silikats nicht bis zur Vermeidung einer dünnflüssigen Schmelze, welche Vorbedingung für das neue Verf. ist, herabgedrückt wird.

Kl. 16. Nr. 170631 vom 28/10. 1902. [3/5. 1906].

Eugen Bergmann, Calbe a. S., u. Theodor Berliner, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Dicalciumphosphat. Das neue Verf. bezweckt die Herst. von Dicalciumphosphat unter Benutzung der bekannten Rkk., nach welchen Tricalciumphosphat in k. wss. schwefiger S. gelöst und aus dieser Lsg. durch Kochen die schweflige S. ausgetrieben wird:



Das ausgefallene Dicalciumphosphat enthält aber Calciumsulfid, welches seine Verwendung als Viehfutterbeigabe bedenklich erscheinen läßt, da über die Wirkungen der Sulfite im Tiernagen noch keine Unters. vorliegen. — Um nun ein von Calciumsulfid freies Dicalciumphosphat zu erhalten, wird zu der Lsg. von Tricalciumphosphat in k. wss. schwefiger S. oder zu dem aus dieser Lsg. durch Kochen erhaltenen Nd. Monocalciumphosphat zugesetzt und dann die schweflige S. durch Kochen ausgetrieben:



Anstatt *Monocalciumphosphat* als solches zuzugeben, kann man es auch durch Säurezusatz — es kommen hier Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und das derselben analog wirkende Natriumdisulfat in Frage — in den Ausgangsmaterialien selbst erzeugen, z. B. mit Schwefelsäure:

$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + 2\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{CaHPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_2$
 oder mit Salzsäure:

$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + 2\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{CaH}(\text{PO}_4) + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_2$
 oder mit Phosphorsäure:

$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + 2\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{CaHPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_2.$

In allen Fällen muß die schwefelige S. durch Kochen entfernt werden, da diese in der Kälte die Rückbildung von Monocalciumphosphat und Calciumdisulfid bewirken würde: $2\text{CaHPO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2.$

Kl. 18 a. Nr. 172513 vom 16/11. 1904. [3/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163465 vom 11/11. 1903; vgl. C. 1905. II. 1479.)

Thomas Rouse und **Herrmann Cohn**, London, *Verfahren zum Brikettieren malmiger Eisenerze durch Einbinden mit einer Wasserglaslösung.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß die Erze nur mit ca. 0,1% Wasserglas vermischt, geformt und an der Luft gehärtet werden, da sich solche bereits für die Verarbeitung im Schmelzofen eignen. Ein Härten bei höherer Temperatur ist nur dann erforderlich, wenn die Briketts versendet werden sollen.

Kl. 18 c. Nr. 171837 vom 26/2. 1903. [9/6. 1906].

Carlo Lamargese, Rom, *Verfahren zur Zementierung von Metallen.* An Stelle der bisher zur Zementierung von Metallen benutzten Holzkohle, welche aus Fichtenholz oder anderen Holzarten, auch wenn sie ganz oder teilweise mit Rinde bedeckt sind, gewonnen wird, wird nunmehr diejenige Kohle, die allein durch das Verkohlen der Rinde von Fichten oder ähnlichen harzreichen Holzarten in geschlossenen Retorten erhalten wird, verwendet. Hierdurch soll die Dauer der Zementierung von Panzerplatten u. dergl. wesentlich verkürzt werden.

Kl. 18 c. Nr. 171838 vom 11/11. 1903. [14/6. 1906].

Carlo Lamargese, Rom, *Zementierverfahren für Eisen und Stahl mittels Kohle.* Der Zementierungsprozess, insbesondere für dünne Panzerplatten, wird nun wesentlich verbessert, wenn als Zuschlag zu der Zementierungskohle reine, gepulverte Kieselsäure und als Kohle die nach vorstehendem Pat. 171837 aus Fichtenrinde hergestellte Holzkohle verwendet wird.

Kl. 21 b. Nr. 170540 vom 7/1. 1903. [3/5. 1906].

Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von elektrolytisch wirksamen, fein verteiltem Eisenmaterial für negative Polelektroden von Sammlern mit alkalischem Elektrolyten.* Als Elektrodenmaterial für Sammler mit alkal. Elektrolyten wird bereits durch Reduktion von Eisenoxyd mittels Wasserstoffs gewonnenes, fein verteiltes Eisen verwendet, dem durch längeres Hindurchleiten von Wasserstoff nach dem Erkalten die pyrophore Eigenschaft genommen ist. Dieses letztere läßt sich nun wesentlich abkürzen, wenn das pyrophore Eisen nach der unter Wasserstoffeinleiten erfolgten Abkühlung gleich in der Reduktionsretorte mit Wasser behandelt wird.

Kl. 21 b. Nr. 170558 vom 12/11. 1904. [3/5. 1906].

Kölner Akkumulatoren-Werke Gottfried Hagen, Kalk b. Köln, *Metallischer Zusatz zur wirksamen Masse alkalischer Sammler.* Als leitender Zusatz werden an Stelle des bisher vorwiegend benutzten Graphits in feinkörniger oder schuppiger Form nunmehr feinste *Nickelschuppen*, welche durch sehr dünnen elektrolytischen Nd. auf einer metallischen Unterlage und darauffolgendes Eintauchen in eine das Unterlagsmetall lösende S. erhalten werden, verwendet.

Kl. 21b. Nr. 170644 vom 12/5. 1903. [15. 1906].

Robert Darling, Rye, New York, und Louis Chronik, New York, *Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden aus übereinander geschichteten gewellten Bleiplatten und deren Abstand sichernden Zwischenscheiben*. Bei Herst. solcher Sammlerelektroden werden bisher schon Platten u. Scheiben in der Mitte gelocht, um einen in den Lochkanal eingegossenen, als Stromleitung dienenden Bleizapfen aufzunehmen. Nach dem neuen Verf. werden nun die Zwischenplatten mit größeren Mittellöchern versehen, als die gewellten Elektrodenplatten, so daß der in den Lochkanal eingegossene Bleizapfen Ringrippen erhält und dadurch eine durchaus feste Verb. der Platten u. Scheiben untereinander vermittelt.

Kl. 21b. Nr. 171090 vom 9/8. 1905. [16/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 149730 vom 31/7. 1902.)

Leo Löwenstein, Aachen, *Verfahren zur Verhinderung des Hinüberwanderns des Metalles der positiven nach der negativen Polelektrode gemäß Patent 149730 bei regenerierbaren Primärelementen oder Sammlern*. Gemäß dem Hauptpat. wird die zu schützende Elektrode mit einem Netz umgeben, das aus dem die Lokalaktion hervorrufenden Metall besteht. Um das Verf. auch für regenerierbare Primärelemente oder Sammler verwendbar zu machen, wird nun die aus dem Metall der wirksamen Masse der positiven Polelektrode bestehende, flüssigkeitsdurchlässige Zwischenwand durch einen geeigneten Widerstand abwechselnd, je nachdem der Sammler geladen oder entladen wird, mit der negativen oder der positiven Polelektrode verbunden, wobei nur soviel Strom durch die Verb. zwischen dem Zwischenetz und der betreffenden Elektrode hindurchfließen kann, wie zur Ausfällung des betreffenden hindurchdiffundierenden Metalles eben nötig ist.

Kl. 21c. Nr. 170989 vom 19/2. 1905. [18/5. 1906].

Robert Hopfelt, Berlin, *Widerstandsmaterial, bestehend aus zerkleinertem Kohlenstoff*. Das neue Widerstandsmaterial besteht aus einem Gemisch von kristallinischem Graphit und amorphem Kohlenstoff; bei Verwendung einer solchen M. wird der Kontakt zwischen ihr u. den metallenen Anschlußstücken durch Ausdehnung der in dem amorphen Kohlenstoff eingeschlossenen Luft bei der Erwärmung dauernd aufrecht erhalten u. eine Verbrennung des amorphen Kohlenstoffs durch die bessere Leitfähigkeit des Graphits verhindert.

Kl. 21c. Nr. 171912 vom 3/9. 1905. [11/6. 1906].

Josef Hartig, Wien, *Schmelzsicherung*. Die neue Schmelzsicherung bezweckt, Betriebsstörungen, wie sie bei den bisherigen Schmelzsicherungen bei einem Kurzschluß wegen des notwendigen Ersatzes der durchgeschmolzenen Sicherung eintreten, dadurch auf längere Zeit zu vermeiden, daß mehrere nebeneinander angeordnete u. in einem Gehäuse vereinigte Schmelzsicherungen der Reihe nach selbsttätig eingeschaltet werden, so daß erst nach wiederholt eingetretenen Kurzschlüssen ein Ersatz nötig ist.

Kl. 21c. Nr. 172164 vom 3/2. 1905. [12/6. 1906].

Physikalisch-Technisches Laboratorium, G. m. b. H., Meiningen, *In luftleere oder mit indifferenten Gasen gefüllte Röhren eingeschlossener Drahtwiderstand aus Material mit hohem Temperaturkoeffizienten*. Um bei genannten Widerständen sowohl bei fallender als auch bei steigender Stromstärke annähernd dieselben Widerstandswerte zu erzielen, wird der Drahtwiderstand in der Röhre geradlinig ausgedehnt u. durch Feder- oder Gewichtskraft in dieser Lage erhalten. Dabei werden die M. des Widerstandsdrahtes selbst sowie die mit dem Drahte in Verb. stehenden

Teile möglichst gering und die Wandung der umgebenden Röhre in solcher Entfernung von dem Drahte gehalten, daß schädliche Wärmespeicherung durch raschen Wärmeaustausch nach Möglichkeit vermieden wird.

Kl. 21c. Nr. 172221 vom 13/4. 1905. [19/6. 1906].

Felten & Guillaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Flüssigkeitswiderstand mit selbsttätiger Zirkulation der Flüssigkeit*. Bei diesem Flüssigkeitswiderstand mit erzwungener selbsttätiger Zirkulation der Fl. sind die mit den verschiebbaren Elektroden versehenen bzw. diese umschließenden Isolierrohre im Inneren des Gefäßes selbst angebracht.

Kl. 21a. Nr. 171538 vom 24/3. 1905. [1/6. 1906].

Johannes Friedr. Peter Ringsdorff, Essen a. d. Ruhr, *Verfahren zur Herstellung künstlicher, besonders für Dynamobürsten geeigneter Kohlen mit Metalleinlage*. Um ein Auseinanderplatzen von Kohle u. Metalleinlage während des bei der Herst. erforderlichen Glühprozesses zu vermeiden, erfolgt letzterer bisher unter dauernder Pressung, was sehr umständlich ist. Um dies zu vermeiden, werden die Metalleinlagen in Teer getränkt, bevor sie in das Kohlenmaterial eingebettet werden, worauf sie mit diesem in getrennten Arbeitsgängen gepreßt u. dann ohne Pressung geblüht werden. Ein Auseinanderplatzen soll dabei dadurch verhindert werden, daß der verkockende Teer beim Glühprozesse eine innige Verb. mit dem Metall, besonders wenn dieses aus gelochten Blechen oder Metallgeweben besteht, eingeht.

Kl. 21f. Nr. 170358 vom 14/4. 1905. [9/5. 1906].

Augustus Charles Hyde, Ealing, u. **Kenneth Raydon Swan**, London, *Verfahren zur Herstellung von Leitern aus oxydierbarem Metall zum Einschmelzen in elektrische Glühlampen oder dergl.* Zum Ersatz des teureren Platins als Leiter elektrischer Glühlampen dient ein mit diesem nur überzogenes unedles Metall; zur Herst. solcher Leiter werden dieselben (z. B. solche aus *Eisennickel*) nun in einer Wasserstoffatmosphäre in ein Bad von geschmolzenem edlem Metall oder Legierungen edler Metalle (*Platinsilberlegierung*) eingetaucht. Während sonst die Edelmetalle in geschmolzenem Zustande von unedlen Metallen abgestoßen werden, findet in der Wasserstoffatmosphäre das umgekehrte statt; die Wrkg. der letzteren ist wie die des Lötwassers beim Verzinnen von Eisen.

Kl. 21f. Nr. 170404 vom 21/8. 1904. [16/5. 1906].

Jean Michel Canello, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden für elektrische Glühlampen aus den Oxyden seltener Erden und Ruthenium oder Osmium*. Zur Herst. dieser neuen Glühfäden wird der in bekannter Weise mit Hilfe eines Baumwollfadens und Salzen seltener Erden hergestellte Faden aus Oxyden seltener Erden mit einer Schicht von metallischem Osmium oder Ruthenium überzogen. Dies geschieht dadurch, daß ein Gemisch von Formaldehyd und einer flüchtigen Verb. der genannten Metalle über den erhitzten Faden geleitet wird. Nachdem wird der erhaltene Faden noch durch Erhitzen in Dämpfen von *Thoriumacetylaceton* mit *Thoriumoxyd* überzogen.

Kl. 21f. Nr. 170874 vom 19/4. 1905. [15/5. 1906].

W. C. Heraeus, Hanau a/M., *Einrichtung zum Schutz von Quarzglasgefäßen*. Um Quarzglasgefäße, welche mit bei gewöhnlicher Temperatur festen Metallen gefüllt sind (z. B. für Thermometer, Vakuumdampflampen), gegen Zertrümmerung beim Schmelzen u. Wiedererstarren des geschmolzenen Metalls zu schützen, werden die inneren Gefäßwände, soweit sie in mit dem Metall in Berührung kommen oder

stehen, mit einem „pufferartig“ wirkenden Überzug, insbesondere aus Kohle versehen. Das kann dadurch geschehen, daß man durch das Glasgefäß vor der Füllung mit Metall einen Strom von KW-stoffen (z. B. gewöhnliches Leuchtgas) leitet und gleichzeitig von außen die Gefäßwände an denjenigen Stellen, an denen der Kohleüberzug erzeugt werden soll, bis zum Erweichen des Glases erhitzt.

Kl. 21f. Nr. 171309 vom 20/1. 1905. [2/6. 1906].

Oskar Frölich, Berlin, *Verfahren zur Herstellung kalt leitender, aus geschmolzenen Körpern bestehender elektrischer Glüh- oder Heizkörper*. Zur Herst. derartiger Glüh- oder Heizkörper werden geeignete natürliche Mineralien, welche aus Mischkristallen von Oxyden oder anderen Verbb. bestehen, und kalt leiten, benutzt und zu diesem Behufe entweder gepulvert mit Bindemitteln versehen u. gebrannt oder, event. unter Druck, geschmolzen, zum Zwecke, die schwierige u. kostspielige erste Schmelzung zu vermeiden und haltbare beim Erwärmen und Erkalten keine Risse bildende Glühkörper zu erzielen. Als kalt leitende Mineralien sollen namentlich benutzt werden: *Rotzinkerz*, bestehend aus Zinkoxyd u. etwas Manganoxyden; *Franklinit*, bestehend aus Eisenoxyden, Manganoxyd und Zinkoxyd; *Zinnstein*, bestehend aus Zinnoxid, Eisenoxyd und etwas Manganoxyd, Kieselsäure, Tantal säure; dieselben sind bisher als kalt leitend nicht bekannt.

Kl. 21f. Nr. 172187 vom 5/5. 1905. [21/6. 1906].

(Für die diesem Patent zu Grunde liegende Anmeldung ist die Priorität aus der belgischen Anmeldung vom 7/5. 1904. anerkannt.)

Ernest Léon Frenot, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Glühlampen*. Glühfäden werden bereits derart mit einem Überzug der seltenen Erden versehen, daß die Fäden in einem geschlossenen Gefäße mit den Dämpfen einer alkoh. Lsg. der Salze dieser Erden in Berührung gebracht werden, wobei letztere unter Verbrauch von Kohlenstoff der Glühfäden in Oxyde übergeführt werden, wodurch natürlich eine Schwächung des Glühfadens eintritt. Um dies zu vermeiden, werden der zu verdampfenden Salzlsg. oder der den Glühfaden bildenden M. kohlenstoffhaltige Körper, wie *Kandiszucker* oder *Kaliumbitartrat* beigemischt, welche nun den zur Umwandlung der Salze in Oxyde erforderlichen Kohlenstoff abgeben.

Kl. 21g. Nr. 171051 vom 21/9. 1904. [25/5. 1906].

Hugo Lieber, New-York, *Radiumpräparat*. Um mittels Radiums bei möglichst wenig Material eine größtmögliche Wirkung zu erzielen, wird das Radium in dünner Schicht auf einen indifferenten Träger (Celluloid) angebracht und mit einer daselbe einschließenden oder überdeckenden Schutzschicht aus Kollodium versehen.

Kl. 21h. Nr. 170304 vom 12/7. 1904. [30/4. 1906].

Paul Girod, Albertville, Savoyen, *Widerstandsmasse für elektrische Öfen*. Diese Widerstandsmasse besteht aus gepulvertem, gekörntem oder zusammenhängendem *Ferrosilicium* oder einer Mischung desselben mit Graphit.

Kl. 21h. Nr. 170561 vom 17/5. 1903. [7/6. 1906].

Christian Diesler, Koblenz, *Vorrichtung zur Überhitzung von Gasen oder Dämpfen mittels Elektrizität*. Bei diesen Vorrichtungen werden die Gase im Zickzackweg zwischen konzentrischen Zylinderwänden geleitet; um nun eine möglichst schnelle und starke Erhitzung der Ringwände und eine direkte Einw. des glühenden Kohlenkörpers auf den durchstreichenden Dampf oder dgl. zu erzielen, werden die Ringwände, anstatt aus Magnesit, Porzellan u. dgl., aus Eisen hergestellt und

der als Heizwiderstand dienende Kohlenkörper im Innern von einem durchbrochenen Rippenkörper aus Magnesit oder dgl. umgeben.

Kl. 21h. Nr. 172188 vom 31/5. 1903. [15/6. 1906].

Kryptogengesellschaft m. b. H., Berlin, *Elektrisch geheizter Verbrennungsofen für chemische Zwecke*. Bei diesem Verbrennungsofen wird das zu erhaltende Rohr von kleinstückigem Heizwiderstandsmaterial (*Kohlengrics*) umgeben, in welches behufs Änderung der vom elektrischen Strom zu durchfließenden Widerstandsstrecke mehrere Elektroden hineinragen; zwecks Regelung der Erhitzung werden noch herausnehmbare u. an jeder beliebigen Stelle in das Widerstandsmaterial einsteckbare, unter sich durch einen Hilfswiderstand (*Leitungsschnur*) verbundene Elektroden benutzt.

Bibliographie.

- Lorentz, H. A.**, Lehrbuch der Physik zum Gebrauche bei akademischen Vorlesungen. Nach der 4. von H. A. LORENTZ u. L. H. SIERTSEMA bearbeiteten Auflage u. unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Holländischen übersetzt von G. SIEBERT. Band I. (Mathematische Einleitung; Bewegung und Kräfte — Eigenschaften von Flüssigkeiten u. Dämpfen.) Leipzig 1906. gr. 8. V u. 482 SS. mit 236 Figuren. Mark 8.
- Marzahn, R.**, Materialienkunde für den Kautschuktechniker. Dresden 1906. gr. 8. VI und 416 SS. Leinenband. Mark 13,50.
- Mie, J.**, Die neueren Forschungen über Ionen u. Elektronen. 2. Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. 40 SS. Mark 1,20.
- Müller-Pouillet**, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 10., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von L. Pfaundler, unter Mitwirkung von O. LUMMER, J. M. PERNTER, A. NIPPOLDT u. a. (4 Bände.) Band I: Mechanik und Akustik von L. PFAUNDLER. Abteilung 2. Braunschweig 1906. gr. 8. SS. XV—XVII und 545—801 mit 245 Figuren. Mark 3,50.
Band I, jetzt vollständig, 818 SS. mit 838 Fig. Mark 10,50.
- Pellerin, G.**, Guide pratique de l'Expertchimiste en Denrées Alimentaires. Paris 1905. 8. av. 70 figures. cart. Mark 10.
- Proumen, H.**, Les Rayons X; le Radium; les Rayons N. Paris 1905. pet. in-4. av. figures. Mark 1,50.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge**. Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band 10. Heft 11 und 12: Cohn, P., Die Verwendung der Chemikalien als Heilmittel. Stuttgart 1906. gr. 8. 92 SS. Mark 2,40.
- Schryver, S. B.**, Chemistry of the Albumens. London 1906. 8. 200 pg. cloth. Mark 7,80.
- Spencer, G. L.**, Handbook for Cane-Sugar Manufacturers and their Chemists. 4. edition, rewritten and enlarged. New-York 1905. 12. VI and 303 pg. with 52 figures. morocco. Mark 15.
- Vanderstichele, G.**, La Brasserie de fermentation haute. Paris 1905. 8. 340 pg. av. planches et figures. Mark 5.
- Zickler, K.**, Lehrbuch der allgemeinen Elektrotechnik. (2 Bände.) Band I. Wien 1906. gr. 8. VII und 442 SS. mit 338 Figuren. Mark 10.

Schluss der Redaktion: den 23. Juli 1906.