

Apparate.

Albert Kahlert u. Josefine Pauline Mayer, *Heber mit Gummisaugball*. Der Saugball *e* (Fig. 37) ist mit einer Feder *h* umgeben, um seine Elastizität zu erhöhen und den Heber für das Abfüllen auch schwerer Fl. (SS. u. dergl.) geeignet zu machen. (DRP. 165202 vom 28/10. 1903. Hamburg. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 162—63. 15/12. 1905.)

POHL.

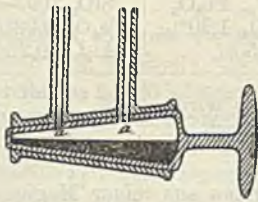


Fig. 37.

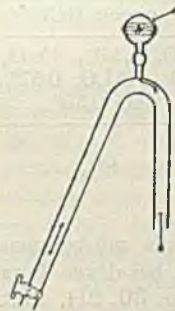


Fig. 38.

A. P. Chattock, *Über einen undurchlässigen Glashahn*. Es ist schwierig, mit Hilfe eines Glashahnes 2 Gase völlig voneinander zu trennen. Diesem Mißstande sucht ein von MILNER konstruierter Hahn, der im Innern hohl ist und Quecksilber enthält, abzuhelfen. Eine einfachere Anordnung wird durch die bestehende Figur 38 erläutert; der schwarz gezeichnete Teil des Hohlraumes ist mit Quecksilber gefüllt. Selbst wenn infolge einer Undichtigkeit etwas Gas in das Innere des Hahnes eindringen kann, kann dieses nicht herausströmen, wenn die Öffnungen *a* sich unter dem Hg befinden. Der Hahn hat sich im Laboratorium des Vfs. bewährt. (Philos. Mag. [6] 11. 379—80. März. University College. Bristol.)

SACKUR.

Kurt Arndt, *Die Eigenschaften von Magnesiageräten*. Vf untersuchte Tiegel, Platten, Stücke und Ringe aus Fe-haltiger und „chemisch reiner“ Magnesia (von Gebr. SIEMENS & Co., Charlottenburg (I. und II.) und der k. Porzellanmanufaktur Berlin, III.) auf Zus., Porosität, Schwindung und Widerstandsfähigkeit gegen chem. Einflüsse (s. die umstehende Tabelle).

Nur unreine Magnesia schmilzt im Knallgasgebläse, Beimengungen von SiO_2 , Fe_2O_3 , u. CaO setzen den F. herab. Deshalb dürfen hoch zu erhaltende Magnesiagegenstände nicht mit Silikaten oder Kalk in Berührung sein; der F. liegt höher als der von Tonerde oder Kalk, vielleicht um 2500° . Vor dem Schmelzen ändert die Magnesia ihr Gefüge, indem sie kristallinisch wird. Spez. Gew. der kristallisierten Magnesia 3,20—3,23, der amorphen Magnesia nach Abzug des Porenraumes 3,35—3,36. Röhren oder Tiegel aus diesem hervorragenden Material können ohne Vorwärmung der Gebläseflamme ausgesetzt werden, sie springen nicht. Alkalien greifen die Magnesia nicht merklich an, von der erstarrenden Schmelze

	Probe I.	Probe II.	Probe III.
Farbe u. Gefüge	grau, feinkörnig mit winzigen Kristallen	gelb, nicht kristallinisch	weiss bis schwach gelblich, Aussehen wie schwach gebromtes Porzellan
Porosität, $\frac{0}{100}$ des Gesamtvolumens	17 $\frac{0}{100}$, grobe Poren oder Risse	20 $\frac{0}{100}$, grobe Poren	38—39 $\frac{0}{100}$, sehr feine Poren
Festigkeit	durch kräftige Hammerschläge zertrümmert; Bruchflächen marmorartig, wie Oberfläche	große Festigkeit gegen Schlag	bedeutend
Löslichkeit in HCl	widerstandsfähig gegen HCl	widerstandsfähig gegen HCl	größer als bei I. u. II.
Beimengungen	SiO ₂ 1,36 $\frac{0}{100}$, Fe ₂ O ₃ 0,66 $\frac{0}{100}$, Al ₂ O ₃ 0,57 $\frac{0}{100}$, CaO 0,50 $\frac{0}{100}$	SiO ₂ 1,27 $\frac{0}{100}$, Fe ₂ O ₃ 0,35 $\frac{0}{100}$, Al ₂ O ₃ 1,30 $\frac{0}{100}$, CaO 0,50 $\frac{0}{100}$	SiO ₂ 0,07—0,08 $\frac{0}{100}$, Fe ₂ O ₃ 0,08 $\frac{0}{100}$ —Spur, Al ₂ O ₃ 0,22—0,46 $\frac{0}{100}$
Schwindung im Lichtbogenofen	8 $\frac{0}{100}$	10 $\frac{0}{100}$, Masse wird kristallinisch	7 $\frac{0}{100}$, schmilzt im elektr. Flammenbogen nur schwer

werden die Kristalle mürbe gemacht. Diaphragmen aus reiner Magnesia bleiben unter Umständen, bei denen Porzellan mechanisch u. chemisch rasch zersört wird, intakt. (Chem.-Ztg. 30. 211. 10/3. Charlottenburg.) BLOCH.

Charles Nordmann, *Über die elektromotorischen Kräfte beim Kontakte zwischen Metallen und Flüssigkeiten und über eine Vervollkommnung des Ionographen.* Bei Verss. über seinen neuen Registrierapp. für Ionen in der Luft (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 430; C. 1905. I. 845) beobachtete Vf. elektrometrisch, dafs der metallische Rezipient gegen die ausfließende Fl. eine bestimmte Potentialdifferenz annimmt, und dafs man auf diese Weise die zwischen Metall und Fl. auftretende elektromotorische Kraft sehr bequem und genau messen kann. Bei Benutzung des Registrierapp. muß man die durch diese Potentialdifferenz bedingte Stellung der Nadel des Elektrometers als Nulllage betrachten. Da die Potentialdifferenz sich aber unter Umständen mit der Zeit ändert, ist es wünschenswert, die Angaben des App. unabhängig von ihr zu machen. Dies gelingt dadurch, dafs die Lsg., ehe sie in ein Rohr, welches mit dem Ionensammler und dem Elektrometer verbunden ist, tropfenweise passiert, durch einen Pt-Draht geerdet wird. Mit diesem App. wurden während 2 Monaten in Philippeville die Ionisationskurven der Luft photographisch aufgenommen (S. 208). (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 626—29. [12/3.]) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Raphael Ed. Liesegang, *Geschichtete Strukturen.* Dem Vf. ist es gelungen, geschichtete Strukturen, wie sie bei B. amorpher Ndd. in Gallerten beobachtet worden sind (Z. f. anorg. Ch. 40. 126; C. 1904. II. 408) auch mit Kristallisationen zu erhalten. In einem Streifen 10 $\frac{0}{100}$ ig. Gelatine, mit 10 $\frac{0}{100}$ ig. K₂Cr₂O₇ getränkt, entstanden beim Trocknen, das von einer Seite her begann, Kristallisationszonen

von ca. 10 mm Breite, u. dann eine doppelt so breite Zone, die arm an Kristallen war. Auf Glasplatten, die von einer Seite anfangen zu trocknen, kann man dasselbe Phänomen beobachten. Ähnliche Erscheinungen hat Vf. auch in nicht kolloidalen Lagg. beobachtet. Die Gelatinegallerte begünstigt anscheinend das Zustandekommen der Nd.-Schichtungen, indem sie das Zusammentreten neu entstandener Moleküle zu Komplexen verzögert (vergl. auch S. 1074). $\text{Ag}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ lagert sich in Gallerten leicht in Schichten, die Silberhaloide weniger leicht. Die ersteren lassen sich durch die der letzteren mit Hilfe chemischer Rk. substituieren. (Z. f. anorg. Ch. 48. 364—66. 3/3. [6/1.] Düsseldorf. Lab. d. Firma E. LIESEGANG.) MEUSSER.

J. J. Van Laar, *Die Gleichung einer idealen eutektischen Kurve in einem ternären System und ihre Benutzung zur Berechnung eines eventuellen Umwandlungspunktes zweier Isomeren neben Lösung.* Vf. diskutiert rein mathematisch Gleichgewichte in Systemen, wie sie BAKHUIS ROOZEBOOM u. ATEN (Z. f. physik. Ch. 53. 449; C. 1905. II. 1653) behandelt haben. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Z. f. physik. Ch. 55. 64—70. 20/3. 1906. [Nov. 1905.] Hilversum.)
W. A. ROTH-Berlin.

G. Galeotti, *Gilt die Phasenregel auch für Kolloide?* Gegenüber einer Kritik, die V. HENRY (Z. f. physik. Ch. 51. 31; C. 1905. I. 916) geübt hat, stellt Vf. fest, daß er in seiner Arbeit (Ztschr. f. physiol. Ch. 40. 492; C. 1904. I. 677) lediglich die graphische Lsg. des Problems des chemischen Gleichgewichts bei der Ausfällung gewisser Proteide durch die Einw. von Schwermetallen versucht habe, ohne dabei die Anwendbarkeit der Phasenregel in Betracht zu ziehen, der nach dem heutigen Stand der Forschung keine allgemeine Gültigkeit zukommt, und vor allem nicht für ein so kompliziertes System wie das vorliegende. Der Zustand einer Kolloidalphase wird nicht nur von den Verhältnissen der Massen der sie zusammensetzenden Bestandteile definiert, sondern hängt auch von der Oberflächenspannung und der elektrischen Beladung der Teilflächen ab, welche an der Zus. der Phase teilnehmen.

Weiter wendet sich Vf. gegen die Behauptung HENRYs (l. c.), daß bei allen Fällen von Adsorption einer Substanz durch Kolloide ein Teil dieser Substanz irreversibel vom Kolloid gebunden wird. (Z. f. physik. Ch. 54. 727—30. 13/3.)
LEMBACH.

A. Schtschukarew, *Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig.* II. Mitteilung. Um seine theoretischen Betrachtungen (Z. f. physik. Ch. 44. 548; C. 1903. II. 649) weiterführen zu können, bestimmt Vf. die Kondensationswärme der überhitzten Dämpfe von *Isopentan* u. *Amylen* kalorimetrisch. Die Überhitzung der Dämpfe wird in einem Bad vorgenommen, das mit einer hochsd. Fl. gefüllt ist, der durch elektrische Heizung die für die Erhitzung des App. eben notwendige Wärme zugeführt wird. Als Kontrolle werden die Kondensationswärmen der überhitzten Dämpfe von *Ather* bestimmt u. in genügender Übereinstimmung mit den aus REGNAULTschen Zahlen berechneten gefunden. Als Mittelwert werden nach Abzug der äußeren Arbeit für die Kondensationswärme Q' zwischen 100 und 22° 8200, zwischen 200 u. 22° 11670, zwischen 304 u. 22° 15290 kal. erhalten. Für *Isoamylene* wird $Q'_{180-22} = 10080$, $Q'_{303-22} = 10930$, $Q'_{308-22} = 14750$, für *Isopentan*, $Q'_{300-22} = 11480$, $Q'_{316-22} = 12140$, $Q'_{308-22} = 15730$ gefunden.

In Fortsetzung seiner früheren Unterss. bestimmt Vf. ferner mit einem etwas modifizierten App. die molekulare Gesamtwärme und die $\frac{a}{A}$ -Werte für Ä., Isoamylene und Isopentan, die in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt und an der Hand von Diagrammen (innere Energien als Ordinaten, Mol pro Liter als Abszissen) diskutiert werden. Aus der graphischen Darst. folgt, daß die Isothermen

der inneren Energie nach der Abszissenachse zu gekrümmt sind, u. zwar auch bei Temperaturen oberhalb der kritischen. Die Kurven sind zur Abszissenachse zuerst konvex, bei höherer Temperatur aber konkav gekrümmt. Es gibt also für jeden Dampf eine bestimmte Temperatur, die VAN DER WAALSsche Temperatur, bei welcher die Kurve eine Gerade wird, der Dampf also genau der VAN DER WAALSschen Gleichung folgt. (Z. f. physik. Ch. 55. 99—112. 20/3. 1906. [Sept. 1905.] Moskau. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Schtschukarew u. Marie Tschuprowa, *Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig*. III. Mitteilung. Gleiche Unterss. (cf. vorst. Ref.) werden mit Gemischen aus Isopentan und Äther vorgenommen, und zwar bei 235°, der VAN DER WAALSschen Temperatur für Äther. Dieser zeigt bei 235° tatsächlich eine genügende Konstanz der $\frac{a}{A}$ -Werte, ebenso ein Gemisch von gleichen Molekülen der beiden Stoffe. Aus dem Vergleich der Expansionswärmen für gleiche Konzentration der Stoffe und des Gemisches ergibt sich, daß dann die innere Energie des Gemisches ϵ größer ist als die Summe der ϵ -Größen der Komponenten; also ist die Mischung der beiden Dämpfe mit einer Wärmeentwicklung verbunden. Wohl aber wird die innere Energie des Gemisches gleich der Summe der Energien der Komponenten, wenn das Volumen des Gemisches gleich ist der Summe der Volumina der Komponenten. Danach muß also die Mischungswärme beider Dämpfe gleich sein der Summe ihrer Expansionswärmen in die gleichen Volumina. (Z. f. physik. Ch. 55. 125—27. 20/3. 1906. [Sept. 1905.] Moskau. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

John Trowbridge, *Magnetisches Feld und kranzförmige Lichtströme*. Vf. beschreibt einige interessante Verss. über elektrische Entladungen in Vakuumröhren in einem starken magnetischen Felde, ferner über die Erzeugung von X-Strahlen, wenn Anode oder Kathode den Pol eines starken Elektromagneten bilden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 189—95. März.) SACKUR.

E. Rutherford, *Über einige Eigenschaften der α -Strahlen des Radiums*. (Physikalische Ztschr. 7. 137—43. 1/3. — C. 1906. I. 524.) SACKUR.

W. H. Bragg, *Die α -Strahlen des Radiums*. Vf. wendet sich ebenfalls (cf. vorsteh. Ref.) gegen BECQUEREL (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 485; C. 1905. II. 1157) u. zeigt, daß dessen Verss. sehr wohl mit der Annahme verträglich sind, daß die Geschwindigkeit des α -Teilchens während seiner Bewegung abnimmt. (Physikalische Ztschr. 7. 143—46. 1/3. 1906. [21/11. 1905.] Universität Adelaide.) SACKUR.

A. Debierne, *Über die Erscheinungen der Phosphoreszenz*. Unter Phosphoreszenz versteht man die Erscheinung, daß manche Stoffe bei der Einw. gewisser Strahlungen leuchtend werden. Das von ihnen ausgehende Licht hängt von der Art ihrer Bestrahlung ab. Es ist jedoch nicht als Reflexion oder Zerstreuung des auffallenden Lichtes aufzufassen, besonders da es noch nach Entfernung der Strahlungsquelle fort dauert. Wirkt die primäre Strahlung lange ein, so färbt sich der phosphoreszierende Körper, je nach seiner Natur, braun, violett oder grün. Die gefärbten Körper besitzen eine neue Eigenschaft, nämlich die *Thermolumineszenz*. Wenn man sie bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt, entfärben sie sich unter Lichterscheinung u. nehmen ihren ursprünglichen Zustand wieder an. Man findet in der Natur gefärbte Mineralien, welche ebenfalls thermolumineszent sind u. nach ihrer Entfärbung durch z. B. Radiumstrahlen wieder gefärbt werden können. Diese Erscheinungen lassen sich folgendermaßen einfach erklären: der phosphoreszenz-

fähige Körper wird durch die primäre Strahlung in eine zweite gefärbte Modifikation umgewandelt, und diese Umwandlung ist von einer Lichtausstrahlung begleitet, ebenso wie z. B. die langsame Oxydation des P. Der gefärbte Stoff ist instabil u. geht mit einer von der Temperatur und anderen Umständen abhängigen Geschwindigkeit ebenfalls unter Lumineszenz in den ursprünglichen Zustand zurück. Das ausgestrahlte Licht ist daher kein Teil der von der primären Strahlungsquelle ausgehenden Energie, sondern von derjenigen, welche bei der Umwandlung frei wird. Die Phosphoreszenz zeigt ebenso wie die Radioaktivität eine besondere Art von chemischen Veränderungen an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 568—71. [5/3.])
SACKUR.

F. Flawitzki, *Gesetzmäßigkeiten der Wechselwirkung fester Stoffe in kryohydratischen Gemischen und eutektischen Legierungen*. (Ergänzung zu dem Ref. S. 313.) Die dort gegebenen Ausdrücke für molekulare Gefrierpunktserniedrigungen Δ_1 , Δ_2 , nehmen eine einfachere Gestalt an, wenn die Zus. des eutektischen Gemisches durch die Zahl der Molekeln der beiden Stoffe A_1 , A_2 ausgedrückt wird, also $= M_2 + n_1 M_1$, resp. $M_1 + n_2 M_2$, wobei $n_2 = \frac{1}{n_1}$ ist. Dann sind $\frac{a_1}{a_2} = \frac{n_1 M_1}{M_2}$ und $\frac{a_2}{a_1} = \frac{n_2 M_2}{M_1}$, welche Werte, in die Gleichungen für Δ_1 , Δ_2 eingesetzt, ergeben:

$$\Delta_1 = \frac{(t_1 - t_k) \cdot n_1 M_1}{100}, \quad \Delta_2 = \frac{(t_2 - t_k) \cdot n_2 M_2}{100}.$$

Für manche Stoffpaare sind die auf solche Weise berechneten molekularen Depressionen einander gleich, also:

$$(t_1 - t_k) n_1 M_1 = (t_2 - t_k) n_2 M_2, \quad \text{woraus: } \frac{t_1 - t_k}{t_2 - t_k} = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1}$$

folgt, d. h. die Erniedrigungen der FF. zweier Lösungsmittel sind umgekehrt proportional ihren chemischen Massen. Dies gilt für Stoffe von gleichem Polymerisationsgrade. Ist aber der Polymerisationsgrad verschieden, dann lautet obige Beziehung folgendermaßen: $p \cdot (t_1 - t_k) n_1 M_1 = q(t_2 - t_k) n_2 M_2$, wobei $\frac{p}{q}$ das Polymerisationsverhältnis angibt.
V. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer und Fritz Braehmer, *Die Umwandlung des Sauerstoffes in Ozon bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation*. Ozon muß ebenso wie Stickoxyd und Wasserstoffsuperoxyd sich nach der Theorie bei hoher Temperatur bilden u. immer beständiger werden. Für das Stickoxyd (vergl. BRODE, Oxydation des Stickstoffs etc., Halle 1905; NERNST, Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1904. 261; C. 1904. II. 1368) u. H_2O_2 (M. TRAUBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1890; ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1109; C. 1900. I. 1154; NERNST, Z. f. physik. Ch. 46. 721; C. 1904. I. 495; NERNST, Z. f. Elektrochem. 11. 710; C. 1905. II. 1620) stimmen Theorie und Experiment qualitativ und im ersteren Falle auch quantitativ überein. Die B. des Ozons bei hoher Temperatur ist bisher nicht nachgewiesen (vergl. dazu CLEMENT, Ann. der Physik 14. 334; C. 1904. II. 79). Die bisher üblichen Versuchsarrangements waren für den Nachweis des bei hoher Temperatur entstandenen Ozons nicht geeignet, da es sich infolge seiner hohen Zerfallsgeschwindigkeit zers., ehe es auf Zimmertemperatur abgekühlt war. Die Ozonbildung, welche CLEMENT (l. c.) am elektrischen Funken und BRODE (Z. f. Elektrochem. 11. 754; C. 1905. II.

1856) am Hochspannlichtbogen beobachtete, kann auch auf die Wrkg. des ultravioletten Lichtes zurückgeführt werden. Die Gewinnung von O_3 durch Erhitzen von Sauerstoff muß möglich sein, wenn man den fast momentanen Ozonzerfall durch hinreichende Abkühlung des erhitzten Gases verhindert. Die Vf. haben daher die Erhitzung des Sauerstoffs durch verschiedene Wärmequellen in fl. Sauerstoff oder fl. Luft unter gleichzeitiger Kühlung vorgenommen, wobei sich O_3 in dem verflüssigten Gase lösen und dann bequem nachgewiesen werden kann.

Die Vf. haben zunächst einige Verbrennungsvorgänge in fl. Luft untersucht. Wasserstoff, der aus einem mit Quarzwandstück versehenen Glasrohr ausströmte, wurde entzündet und in einem weiten Reagensglase, das durch Einstellen in ein mit fl. Luft gefülltes, nicht versilbertes Dewargefäß gekühlt wurde, in fl. Luft verbrannt. Der Vers. wurde unterbrochen, kurz bevor die Flamme aus der fl. Luft herauschlug. Die im Reagensglas zurückbleibende Fl. wurde filtriert. Der Rückstand roch nach Stickstoffoxyd und färbte Tetrabasenpapier (ARNOLD u. MENZEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1324; C. 1902. I. 1149) strohgelb. In dem Filtrate wurde Ozon nach dem Absieden der fl. Luft durch seinen Geruch, seine blaue Farbe und die Violettfärbung des Tetrabasenpapiers nachgewiesen. — Beim Verbrennen von CO, Acetylen, Schwefel, Kohle und Holz wurden neben den spezifischen Verbrennungsprodd. CO_2 , bzw. SO_2 stets salpetrige S. und Ozon erhalten; H_2S gab nur Ozon. — Bei der Verbrennung von H in fl. Sauerstoff, der durch Elektrolyse aus 15%ig. NaOH mit Nickelelektroden (Apparatur s. Original) u. Abkühlen des Gases durch fl. Luft gewonnen wurde, bildet sich nur Ozon, kein Stickoxyd oder H_2O_2 .

Bei ihren weiteren Verss. benutzten die Vf. als Wärmequelle den elektrischen Strom und als Heizkörper Platindrähte u. NERNSTsche Glühkörper. Wurden diese in fl. Luft oder fl. Sauerstoff, die gleichzeitig durch fl. Luft gekühlt wurden, zur Weißglut erhitzt, so konnte in der zurückbleibenden Fl. stets nur Ozon nachgewiesen werden. Die Vf. beschreiben dann einen App. (Näheres s. Original), der es ihnen gestattete, in von außen gekühlter fl. Luft einen Lichtbogen zu erzeugen. Bei diesem Vers. wurde neben Ozon auch Stickoxyd erhalten. Die B. der Stickoxyde in letzterem Falle ist thermischen Ursprunges, während das Ozon auch durch Wrkg. des ultravioletten Lichts entstanden sein kann.

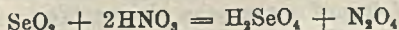
Wird ein NERNSTscher Glühkörper, der sich in einem auf 10 mm Druck luftleer gepumpten Quarzgefäß befindet, zum Glühen erhitzt u. das Gefäß in fl. Luft getaucht, so findet eine Ozonbildung nicht statt. Hieraus ergibt sich der thermische Charakter der oben beschriebenen Ozonbildung.

Aus den Verss. ergibt sich, daß Ozon, wie es die Theorie verlangt, im erhitzten Sauerstoff sich bildet und durch rasches Abkühlen teilweise erhalten bleibt. Die Stickoxydbildung ist auf die höhere Temperatur des Lichtbogens und der Wasserstoffflamme im Vergleich zum glühenden Platin oder NERNSTschen Glühkörper zurückzuführen. Für die B. von H_2O_2 sind die innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht geeignet.

Durch quantitative Best. der am NERNSTschen Glühkörper in fl. Sauerstoff zu verschiedenen Zeiten gebildeten Ozonmengen wurde festgestellt, daß der Ozongehalt nicht proportional der Zeit, sondern langsamer wächst; wahrscheinlich tritt ein Gleichgewichtszustand ein, bevor die Ozonkonzentration 2% erreicht hat. Die Bedeutung des schließlichen stationären Zustandes läßt mehrere Auffassungen zu, die die Vf. diskutieren. — Die nahezu 1%ig., von den Vf. dargestellte Ozonlg. zeigt, daß die Ausnutzung der elektrischen Energie in Form ihrer Wärmewrkg. (am NERNSTschen Glühkörper) von annähernd derselben Größenordnung ist wie bei der stillen elektrischen Entladung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 940—68. 4/3. [27/2.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

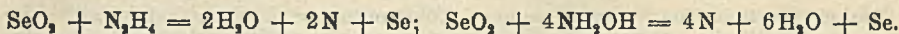
Fr. Hoffmann u. R. Rothe, *Über eine Zustandsänderung des flüssigen Schwefels*. Geschmolzener Schwefel geht bei ca. 160° aus dem dünnflüssigen in einen zähflüssigen Zustand über. Der Übergang erfolgt mitunter plötzlich und ist mit einer scharfen Änderung des Temperaturverlaufes verbunden. Beim Abkühlen zerfällt die Fl. in zwei durch einen Meniskus scharf getrennte Teile, bei steigender Temperatur nicht. Der Fall ist das erste Beispiel zweier koexistenter fl. Phasen eines unabhängigen Bestandteiles. Doch ist die Analogie mit einem gewöhnlichen Umwandlungspunkte nicht vollkommen. Bei langsamer Temperaturänderung wird die Phasentrennung nämlich undeutlicher, und findet unter Umständen keine Trennung u. keine thermische Unregelmäßigkeit statt. Die Vff. arbeiten mit einem Registrier-galvanometer von SIEMENS & HALSKE (Empfindlichkeit bei ca. 150° u. Benutzung eines Cu-Konstantan-Thermoelementes 1 mm pro 0,4°). Ein mit dem S u. ein mit einer ganz gleichmäßig sich abkühlenden Substanz gefülltes Rohr in einem Thermostaten enthalten die beiden Lötstellen. Bei steigender Temperatur markieren sich der Umwandlungspunkt, der F. und der bei ca. 160° gelegene Punkt; bei sinkender nur die beiden letzteren. Der ausgezeichnete Punkt wird — wieder thermoelektrisch — bei steigender Temperatur zu 160,6, bei fallender zu 159,3° gefunden; Mittel 160,0°. Rühren hebt den Temperatursprung gänzlich auf. Doch ist es ausgeschlossen, daß die B. eines Meniskus nur auf mechanischen Ursachen, wie Strömung oder dgl. beruht. Möglicherweise liegen im fl. S zwei in Viskosität u. Farbe verschiedene Polymere vor, die, wenn sie im Gleichgewicht miteinander stehen, vollständig mischbar sind; im labilen Zustand, d. h., wenn die Rk. träger verläuft als der Temperaturgang, sind sie es vielleicht nicht. Auch kann man annehmen, daß von einem gewissen Temperaturgange an die Lösungsgeschwindigkeit kleiner ist als die Umwandlungsgeschwindigkeit. Im ersteren Falle muß die betreffende Temperatur in unmittelbarer Nähe des kritischen Lösungspunktes beider Polymeren liegen, wofür der minimale Unterschied in der Farbe der beiden Schichten spricht. (Z. f. physik. Ch. 55. 113—24. 20/3. 1906. [Dez. 1905.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt. Abt. II.) W. A. ROTH-Berlin.

Oechner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis des Selenigsäureanhydrids*. D. D. wss. SeO₂-Lsgg.: D^{15.1}. der 1%ig. Lsg. 0,9923, D^{15.3}. der 2%ig. Lsg. 1,0068, D¹⁵. der 3%ig. Lsg. 1,0200, D¹³. der 4%ig. Lsg. 1,0302, D^{14.5}. der 5%ig. Lsg. 1,0346, D^{14.8}. der 6%ig. Lsg. 1,0402, D^{14.1}. der 7%ig. Lsg. 1,0535, D¹⁵. der 8%ig. Lsg. 1,0571, D^{15.8}. der 9%ig. Lsg. 1,0719, D^{15.2}. der 10%ig. Lsg. 1,0743. — 1 Tl. SeO₂ ist bei 14° in 2,6 Tln., bei 15,6° in 2,54 Tln., bei 11,3° in 2,67 Tln. W. l.; die wss. Lsgg. scheiden langsam im diffusen Licht, rasch im Sonnenlicht amorphes, braunrotes, bei gewöhnlicher Temperatur in CS₂ unl. Se ab. 1 Tl. SeO₂ ist bei 14° in 9,84 Tln. 93%ig. A., bei 11,8° in 15 Tln. reinem Holzgeist, Kp. 65—66°, bei 15,3° in 23 Tln. rohem Aceton, bei 12,9° in 90 Tln. Eg. l.; im Methylalkohol des Handels ist SeO₂ bedeutend schwerer l. — Beim Erwärmen mit einem geringen Überschuß von farbloser HNO₃ erfolgt B. von Selenensäure:



Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Tl. SeO₂ und 1,5 Tln. konz. H₂SO₄ bis zum Kp. der letzteren entsteht als Hauptprod. Seleniumsulfoxyd, SeSO₃, daneben etwas H₂Se und amorphes, rotbraunes Se. PCl₅ bildet beim Erwärmen Phosphoroxchlorid und Seleniumtetrachlorid: SeO₂ + 2PCl₅ = SeCl₄ + 2POCl₃, PCl₅ bei 120° Phosphoroxchlorid u. amorphes, braunrotes, bei gewöhnlicher Temperatur in CS₂ unl. Se: SeO₂ + 2PCl₅ = Se + 2POCl₃. Beim Erhitzen von Hydrazin- oder Hydroxylaminchlorhydrat mit überschüssigem SeO₂ entwickelt sich N, zusammen

mit amorphem, rotbraunem Se, während schwarzes, amorphes, in reinem CS₂ unl. Se zurückbleibt:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 571—73. [5/3.*])

DÜSTERBEHN.

W. Oechsner de Coninck und Chauvenet, *Wirkung einiger organischer reduzierender Mittel auf selenige Säure*. Organische Mittel, wie Formaldehyd, Paraldehyd, Lävulose, reduzieren selenige S. zu einer Varietät roten, amorphen, bei Zimmertemperatur in CS₂ unl. Selen, das sich gegen 100° teilweise in schwarzes Selen verwandelt. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 51—52. 6/1.* 1906. [20/12. 1905.] Montpellier. Inst. de chimie de l'Univ.)

LEIMBACH.

V. Bernard, *Eine leichte Darstellungsweise von reiner Chlorsäure; ihre Verwendung in der Analyse, Anwendung bei der Bestimmung des Zinns in Bronzen und im Messing*. Man löst 800 g reines BaO₃Cl in 1700 ccm h. dest. W. filtriert die Lsg. in einen 3 l-Kolben und fügt nach dem Erkalten 343 g reine H₂SO₄ von 66° unter Kühlung in kleinen Portionen hinzu, damit die B. von Überchlorsäure vermieden wird, und filtriert. Man erhält auf diese Weise 1750 ccm ClO₃H, nahezu farblos und nur geringe Mengen H₂SO₄ enthaltend (D²⁰. 1,11). ClO₃H zersetzt sich mit HCl ohne Rückstand u. wurde vom Vf. zur Vereinfachung von M. HOLLARDS elektrolytischer Bestimmungsmethode des Zinns in Bronzen u. im Messing verwandt.

Vf. vermeidet die bisher durch den Zusatz des ClO₃K leicht eintretenden, Verluste bringenden Explosionen, indem er das Filter durchsticht, das darauf befindliche Schwefelzinn mittels Spritzflasche direkt in das Elektrolysiergefäß spült, den Rest auf dem Filter mit einigen Tropfen ClO₃H und HCl nachspült und das dann im Gefäß befindliche mit ca. 10 ccm ClO₃H u. 35 ccm HCl völlig löst, wobei kein Rückstand von S bleibt. Nachdem durch kurzes Aufkochen das Cl vertrieben u. 30 g Ammoniumoxalat hinzugefügt sind, wird elektrolysiert. Zeitersparnis 6 bis 8 Stunden. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 81—82. 15/3. [März.] Analyt. Lab. der Fabrik Dion-Bouton.)

POHL.

Paul Lebeau, *Über eine neue Verbindung: das Bromfluorid*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 148—51. 5/3. — C. 1906. I. 317.)

DÜSTERBEHN.

O. Sackur, *Die anodische Auflösung von Wasserstoff und seine Passivität*. Nach NERNST und MERRIAM (Z. f. physik. Ch. 53. 235; C. 1905. II. 1213; vgl. auch MERRIAM, Dissertation, Göttingen 1906) läßt sich der Reststrom bei Ggw. eines Depolarisators, z. B. Jod, aus dessen Diffusionsgeschwindigkeit berechnen. Dies ist jedoch nicht möglich bei der Kette Pt_{bel} mit H₂ | H₂SO₄ | Pt_{bel} mit H₂. Unterhalb der Zersetzungsspannung ist der Reststrom nicht konstant und durch die Diffusionsgeschwindigkeit des H₂ in der Lsg. gegeben, sondern er steigt mit wachsender Spannung zunächst bis zu einem Maximum bei etwa 0,7 Volt und sinkt zwischen 1 und 1,5 Volt auf einen sehr kleinen Wert. Vf. hat diesen Befund MERRIAMs durch dieselbe Versuchsanordnung bestätigt. Als Anode diente ein kleiner rotierender Pt-Draht oder -Blech, als Kathode ein großes platinirtes Blech. Durch die Lsg. wurde ständig H₂ geleitet. Nach Einschaltung einer konstanten Spannung sinkt die Stromstärke mit der Zeit, und zwar um so rascher, je größer die Spannung ist; daher wurden die Ablesungen in jeder Versuchsreihe gleiche Zeiten nach Einschaltung der Spannung vorgenommen. Wurde die Lsg. nicht gerührt, so war die Stromkurve der Diffusionstheorie gemäß von 0,1—1,0 Volt konstant, sank jedoch dann auf den niedrigen Wert, der auch durch heftiges Rühren

nicht vergrößert wurde. Auch an platinierem Pt ist die Reststromstärke beträchtlich kleiner, als aus dem Diffusionskoeffizienten des H_2 berechnet wird; der Abfall bei der anodischen Polarisation ist auch hier vorhanden, aber nicht so ausgeprägt wie am blanken Pt. In HCl ist die Stromstärke größer als in H_2SO_4 und $NaOH$.

Alle diese Verss. beweisen, daß die Oxydation des H_2 an der Anode ein gegen seine Diffusion langsam verlaufender Vorgang ist, und daß seine Geschwindigkeit, die unmittelbar durch die Stromstärke gemessen wird, durch anodische Polarisation verlangsamt wird. Für jede elektrolytische Zelle gilt die Gleichung: $I = \frac{E - E'}{W}$;

direkte Widerstandsbestst. zeigen, daß sich W nicht ändert, daß also der Stromsturz nicht durch das Auftreten eines schlecht leitenden Oxyds zu erklären ist. Das Sinken von I muß also durch die Annahme eines edlen Potentials seitens des H_2 an der Anode erklärt werden, d. h. der H_2 verhält sich bei seiner anodischen Auflösung passiv. Diese Passivität des H_2 wird am einfachsten durch die Theorie des Vfs. (Z. f. Elektroch. 10. 841; C. 1904. II. 1589) erklärt, daß die Oxydation des H_2 , d. h. der Vorgang $H_2 \rightarrow 2H$; auf seiner Rk. mit den entladenen Anionen infolge der katalytischen Wirksamkeit des Anodenmetalls beruht. Durch die Annahme, daß diese katalytische Wirkung des Platins durch Beladung mit Sauerstoff vermindert wird, werden alle beobachteten Einflüsse der Spannung und der Zeit erklärt.

Diese Annahme wurde folgendermaßen experimentell bestätigt: In einem Knallgasvoltmeter wurde aus $NaOH$ an 2 kleinen Pt-Oberflächen durch einen genau abgemessenen Strom Knallgas entwickelt. Das entweichende Gas passierte ein in die Lsg. gehängtes mantelförmig aufgerolltes, platinirtes Pt-Blech von 60 qcm Oberfläche. Tritt an diesem eine katalytische Vereinigung ein, so ist die entwickelte Menge Knallgas geringer, als sie nach dem FARADAYSchen Gesetz aus der Stromintensität berechnet wird. Es ergab sich, daß in der Stunde etwa 10 ccm Knallgas sich vereinigten, wenn das katalysierende Blech mit der Kathode verbunden war, dagegen nur 1–2 ccm, wenn es mit der Anode verbunden war. Diese Steigerung, bezw. Minderung der katalytischen Fähigkeit dauerte noch viele Stunden nach, auch wenn das katalysierende Blech sich in stromlosem Zustande befand. Daraus folgt, daß nur das mit H_2 beladene Platin die Vereinigung von H_2 und O_2 stark zu katalysieren vermag. In Übereinstimmung hiermit wird die kathodische Reduktion von Sauerstoff am blanken Pt durch Beladung der Elektrode mit Wasserstoff beschleunigt. (Z. f. physik. Ch. 54. 641–64. 13/3. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.)

SACKUR.

D. Strömholm, Studien über amorphe Fällungen. I. Teilweises Mitreißen zweiwertiger Basen beim Ausfällen von Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd. Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes leitet Vf. die Kriterien dafür ab, ob der Nd. aus einer chemischen Verb. (z. B. einem Aluminat) oder einer Adsorption besteht. Im ersten Falle muß die Zus. des Nd. oder die Konzentration des in Lsg. befindlichen, nicht dissocierten Hydroxyds konstant sein. Existiert hingegen nur eine feste Phase mit wechselnder Zus., so muß die Konzentration des zweiwertigen Hydroxyds im Nd. zur x ten Potenz in einem konstanten Verhältnis zur Konzentration desselben Hydroxyds in der Lsg. stehen. — Lsgg. von $AlCl_3$ (bezw. $CrCl_3$), NH_4Cl , Ca (bezw. Mg oder Ba), Cl_2 u. Ammoniaklsgg. von verschiedenen Konzentrationen werden gemischt und zu verschiedenen Zeiten analysiert. Die Zus. des Nd. wird aus der Zus. der Lsg. berechnet. Die Einzelheiten der Berechnung lassen sich nicht kurz wiedergeben. Das violette Chromhydroxyd hat ein weit höheres Lösungsvermögen für Mg als das grüne. Verwendet man $MgSO_4$ statt $MgCl_2$, so schließt das grüne Chromoxyd viel weniger Mg ein, während beim $Al(OH)_3$ kein

Unterschied bemerkbar ist. In keinem der untersuchten Fälle existiert eine chem. Verb. zwischen drei- u. zweiwertigem Hydroxyd; stets bilden sich nur Adsorptionen. Der Exponent ist in jeder Versuchsreihe ziemlich konstant, meist 3, seltener 5–6. Dabei ist die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes ($CMe^{II}[COH]^2 = kCMe^{II}[OH]^2$) vorausgesetzt. (Arkiv för Kemi 2. Heft II. Nr. 9. 1–13. 5/8. [7/6.*] 1905.)

W. A. ROTH-Berlin.

D. Strömholm, Studien über amorphe Fällungen. II. Über basische Salze zweiwertiger Metalloxyde. Nach der vorstehend referierten Arbeit war es von vornherein wenig wahrscheinlich, daß die basischen Carbonate von Pb, Cu, Zn, Ni eine bestimmte Zus. haben. Vf. mischt Schwermetallsalzlsgg. mit Gemischen von NaOH, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ -Lsgg. u. analysiert die Lsgg., wenn Gleichgewicht eingetreten ist. Beim Ni stellt sich das Gleichgewicht am langsamsten her. In stark kohlen-säurehaltigen Lsgg. bleibt etwas Cu, Ni und Zn in Lsg. Die Zus. der Ndd. wird berechnet; wäscht man die Ndd. aus und analysiert sie, so ändern sie ihre Zus. Die Zus. von Lsg. und Nd. ändert sich nicht kontinuierlich, doch treten deutliche, sprungweise Änderungen, die die B. verschiedener chemischer Verbb. anzeigen würden, nicht auf. — Beim Pb läßt sich ein basisches Carbonat, $5PbO, 3CO_2$, nachweisen, das neben Lsgg. mit verschiedenem CO_2 -Gehalt koexistiert; außerdem existiert $3PbO, 2CO_2$. Mit schwachen CO_2 -Lsgg. steht reines $Pb(OH)_2$, mit starken reines $PbCO_3$ im Gleichgewicht. Dazwischen liegen Gemische je zweier Bodenkörper. Beim Cu lassen sich keine bestimmten Formeln angeben. Beim Zn ist ein Salz $5ZnO, 2CO_2$ mit Lsgg. von verschiedenem CO_2 -Gehalt im Gleichgewicht. Beim Ni existiert vielleicht $3NiO, CO_2$, die Farbe des Nd. ändert sich stark mit dem CO_2 -Gehalt.

Bildet Kohlensäure basische Salze von bestimmter Zus., so ist die Wahrscheinlichkeit bei stärkeren SS. größer. Ein Salz $4CuO, SO_4$ existiert, ferner $4CuO, N_2O_5$, $4ZnO, SO_3$, $6NiO, SO_3$, $6CoO, SO_3$. Alle diese amorphen, basischen Salze sind wohl definierte chemische Individuen. (Arkiv för Kemi 2. Heft II. Nr. 16. 1–13. 3/2. 1906. [16/12.* 1905])

W. A. ROTH-Berlin.

A. Atterberg, Die Borate der Alkalimetalle und des Ammoniums. Aus einer Mitteilung FR. AUERBACHS (Z. f. anorg. Ch. 37. 353; C. 1904. I. 147) hat Vf. gesehen, daß seine Unterss. über Pentaborate, deren Existenz in Lsg. AUERBACH bewiesen hat, nicht genügend bekannt geworden sind. Deswegen werden die Resultate hier nochmals zusammengestellt. Veranlassung zu der Darst. der Salze hatte eine eigentümliche Beobachtung an dem Sulfat, Selenit, Succinat des Berylliums und der bestehenden basischen Salze gegeben. — *Kaliummonoborat*, $K_2O \cdot B_2O_3 + 3H_2O$, sll., bei anfangender Weißglut schm., beim Erkalten in langen Kristallen erstarrend, absorbiert beim Schmelzen Gase (s. GÄMLIN-KRAUT, Handbuch der anorg. Chem., 6. Aufl., Bd. II, Abt. 1, S. 919–21, auch für die folgenden Salze). — *Kaliumdiborat*, $K_2O \cdot 2B_2O_3 + 4H_2O$, sechsseitige Prismen. — $K_2O \cdot 2B_2O_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$, hexagonale Prismen, die fast tafelförmig erscheinen. — $K_2O \cdot 2B_2O_3 + 6H_2O$, kurze, monokline Prismen mit vorherrschenden Basalfächen, mit orthodiagonalen Planparen u. orthodiagonalen Domafächen kombiniert. Das Salz verliert bei 75° , 100° je 2, bei 200° das 5. Mol. W., das letzte langsam ebenfalls bei 200° . — *Kaliumpentaborat*, $K_2O \cdot 5B_2O_3 + 8H_2O$, in k. W. wl., in h. ll., kristallisiert in rhombischen Oktaedern. Bei 80° geht noch kein W. weg, bei 100° 6 Mol. schnell, das 7. langsam, bei 200° bleibt noch 1 Mol. W. rückständig. Andere K-Borate existieren nicht. — *Natriummonoborat*, $Na_2O \cdot B_2O_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$, abgestumpfte Prismen. — $Na_2O \cdot B_2O_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$, langgestreckte Prismen. — $Na_2O \cdot B_2O_3 + 8H_2O$, schräge Parallepipeden. Alle diese Salze schmelzen beim Erhitzen im Kristallwasser und blähen sich auf. Bei Weißglut schmelzen sie wieder und erstarren dann zu

Kristallnadeln. — *Natriumdiborat*, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. — *Natriumpentaborat*, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ist nicht ganz leicht rein darzustellen, weil es anscheinend durch W. zers. wird, bildet abgestumpfte Kristallprismen, verliert bei 80° 6 Mol. W., dann langsam noch 2, über 200° das letzte. — *Ammoniumpentaborat*, $(\text{H}_4\text{N})_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, rhombische Doppelpyramiden mit Zwillingen und Vierlingen wie das K-Salz. — Über die Ba-Borate vergl. GMELIN-KRAUT u. das Original. (Z. f. anorg. Ch. 48. 367—73. 3/3. [20/1.] Kalmar [Schweden]. Chem. Versuchsstation.) MEUSSER.

A. Duboin, *Über die Calcium- und Strontiumjodmerkurate*. Beim langsamen Verdunsten einer Lsg. von der Zus.: 3,97% Ca, 21,84% Hg, 52,80% J, 21,39% W., bzw. 3,97% Ca, 21,57% Hg, 52,80% J, 21,66% W. an der Luft scheiden sich bis zu 5 cm lange, durchsichtige Nadeln von der Formel $\text{CaJ}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und der D^o. 3,25 ab. — Zur Darst. des korrespondierenden Sr-Salzes, $\text{SrJ}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, verwendet man eine Fl. von der Zus. $\text{SrJ}_2 \cdot 1,24\text{HgJ}_2 \cdot 18,09\text{H}_2\text{O}$, D¹⁶. 2,5. — Bei gelinder Abkühlung scheidet die letztere Fl. neben HgJ_2 kleine Kristalle von der Formel $\text{SrJ}_2 \cdot 5\text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, bei starker Abkühlung eine geringe Menge schillernder Blättchen von der gleichen Zus., D^o. 4,66, ab. Durch Sättigen der erwähnten Fl. mit HgJ_2 bei 70° und Erkaltenlassen der Lsg. erhält man die gleichen Kristalle in größerer Menge. — Ein zweites Strontiumjodmerkurat kristallisiert beim langsamen Verdunsten einer Lsg. von der Zus.: 7,85% Sr, 21,22% Hg, 50,44% J, 20,49% W. aus; die sich zuerst abscheidenden Kristalle, D^o. 3,36, sind ziemlich durchsichtig, die zweite Kristallisation, D^o. 3,29, besteht aus sehr langen Prismen, die letzte, D^o. 3,22, aus sehr spitzen Nadeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 573—74. [5/3.*]) DÜSTERBEHN.

M. Levi-Malvano, *Die Hydrate des Berylliumsulfats*. (Z. f. anorg. Ch. 48. 446—56. 19/3. [3/2.] Rom. Chem. Univ.-Lab.; Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab. — C. 1906. I. 321.) BLOCH.

Mario Esposito, *Beiträge zur Chemie der seltenen Erden*. 1. Teil. Vf. vergleicht die zur Trennung der seltenen Erden angegebenen Methoden. Die alte Methode von WARTS (Quart. Journ. Chem. Soc. 2. 131) liefert ein Cerium, das noch starkes „Didym“-Absorptionsspektrum zeigt und wahrscheinlich auch Lanthan enthält. BRAUNERS Methode (J. Chem. Soc. London 43. 278; 47. 879) gibt recht gute Resultate, doch bleibt etwas Cerium in Lsg. POPPs Methode (LIEBIGS Ann. 131. 360) gibt gute Resultate, ist aber für große Quantitäten unbequem. Dasselbe gilt für das Verf. von MOSANDER (POGGENDORFFS Ann. 60. 297). Das für die meisten Fälle beste Verf. ist folgende Modifikation des von DEBRAY (C. r. d. l'Acad. des sciences 96. 928) angegebenen. Die trockenen Oxalate werden mit sd. konz. HNO_3 zers. und die durch Abdampfen gewonnenen wasserfreien Nitrate mit $2\frac{1}{2}$ Tln. Natriumnitrat geschmolzen. Die gepulverte Schmelze wird mit w. HNO_3 -haltigem W. behandelt. Das unl. gelbe Ceroxyd wird gesammelt u. mit Ammoniumnitratlg. nachgewaschen. Das Filtrat wird nochmals abgedampft, geschmolzen u. in gleicher Weise behandelt. Lanthan u. „Didym“ werden dann durch fraktionierte Kristallisation der Oxalate aus starker HNO_3 -Lsg. getrennt.

Sehr reines Cerium erhält man auch nach folgender Methode. Die Lsg. der Nitrate wird mit NaOH gefällt und die durch Dekantieren mit h. W. gewaschenen Hydrate mit einer w. wss. Lsg. von Chromsäure mehrere Tage behandelt. Der so erhaltene schwere gelblichweiße Nd. liefert beim Glühen Ceriums sesquioxyd als weißes Pulver, das ll. in sd. HCl ist. (Proceedings Chem. Soc. 22. 20—22. 29/1.)

POSNER.

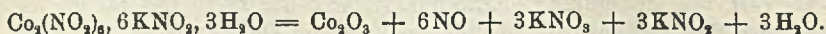
F. A. H. Schreinemakers, *Die Alkalichromate*. (Kurzes Ref. nach Chemisch Weekblad s. C. 1905. II. 1066. 1067. 1486.) Nachzutragen ist: Um im ternären System die festen Salze zu analysieren, ohne sie (was sehr schwierig ist) vollständig von der Mutterlauge zu trennen, kann man das Dreiecksdiagramm folgendermaßen verwenden. Verbindet man die Punkte, die die Lösung und den Rest (fester Stoff mit anhaftender Mutterlauge) darstellen, durch gerade Linien, die als Konjugationslinien bezeichnet werden, so liegt im Schnittpunkt derselben der Punkt, der die Zus. des festen Salzes darstellt. Sind für diese Zus. nur einige stöchiometrische Verhältnisse möglich, so genügt eine einzige Konjugationslinie. Statt der graphischen Darst. kann man zur Best. des Schnittpunktes auch eine Gleichung benutzen, die Vf. ableitet.

Natriumchromate. MYLIUS und FUNK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 3686; C. 1901. I. 297) haben die Verb. Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, sowie das von ihnen dargestellte $\text{Na}_4\text{CrO}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ untersucht. Bei den Verss. des Vfs. war die Temperatur 30° . Als Bodenkörper fungierten nacheinander das Monochromat, das MYLIUS-FUNKSche Salz, ferner $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Dichromat, Trichromat, Tetrachromat und Chromsäure. Das Tetranatriumchromat, Na_4CrO_5 , ist unzersetzt in W. l., und zwar zu $41,3\%$, während für die Löslichkeit von Monochromat in guter Übereinstimmung mit bisherigen Angaben $46,627\%$ erhalten werden. Eigentümlich ist, daß sich zuerst Monochromat bildet, das erst bei weiterem Zusatz von CrO_3 in das Salz mit weniger CrO_3 , nämlich in $\text{Na}_4\text{CrO}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, umgewandelt wird, das seinerseits wieder durch Zusatz von Natriumhydroxyd in Monochromat übergeführt wird. Auch dieses Verhalten wird an der Hand des Diagramms gedeutet.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß die Löslichkeit von CrO_3 durch Zusatz von allen Alkalien erhöht wird. Das Existenzgebiet des festen CrO_3 ist aber bei Zusatz von KOH oder Ammoniak klein, bei Zusatz von NaOH oder LiOH wird es viel größer. — Aus den gesättigten Lsgg. der Monochromate des Li, K und Ammoniums kann Ausscheidung des Dichromats stattfinden, bei der Lsg. des Natriummonochromats nie. (Z. f. physik. Ch. 55. 71—98. 20/3. 1906. [Okt. 1905.] Leyden. Anorg.-Chem. Lab.)

W. A. ROTH-Berlin.

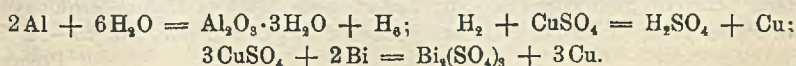
Prafulla Chandra Ray, *Fischers Salz und seine Zersetzung durch Hitze*. FISCHERS Salz hat anscheinend die Zus. $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6, 6\text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Es ist jedoch stets mit Spuren eines Kobaltoxyds verunreinigt. Auch nach der Methode von ROSENHEIM und KOPPEL entsteht kein reineres Prod. Erhitzt man das Salz im Vakuum, so zers. es sich nach folgender Gleichung:



Hierauf gründet sich eine genaue u. bequeme Methode zur Analyse der Verb. (Proceedings Chem. Soc. 22. 40—41. 9/2. Ausführliches Referat nach J. Chem. Soc. London später!)

POSNER.

H. Pécheux, *Natur der Zersetzung einer wässerigen Kupfersulfatlösung durch einige Aluminiumlegierungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1535; C. 1905. II. 210.) Ein angefeiltes Stück einer Aluminium-Wismut-Legierung mit 94 oder 88% Al ruft in einer Kupfersulfatlg. Entw. von H und Abscheidung von rotem Cu hervor; die Fl. enthält Aluminium- u. Wismutsulfat in Lsg. Die Rk. verläuft im Sinne der folgenden Gleichungen:



Die freie H_2SO_4 löst endlich das freie Tonerdehydrat. Es entwickelt sich nur ein Teil des H (etwa $\frac{1}{7}$), der Rest beteiligt sich an der Reduktion des $CuSO_4$. — Ein angefeiltes Stück einer Aluminium-Magnesium-Legierung mit 85 oder 66% Al bewirkt ebenfalls eine Entw. von H und eine Abscheidung von Cu. Die Rk. verläuft im Sinne der beiden Gleichungen:



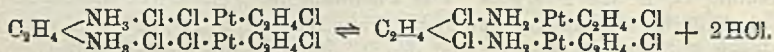
Eine Reduktion von $CuSO_4$ durch naszierenden H findet hier nicht statt. Eine nicht gefeilte Aluminium-Magnesium-Legierung mit glatter Oberfläche überzieht sich in etwa 10 Stdn. mit einem zusammenhängenden Überzug von rotem Cu. — Die angefeilten Zinn-Aluminium-Legierungen zers. ebenfalls W. und $CuSO_4$, jedoch hört die Zers. sehr bald auf, da die in diesem Falle unl. Tonerdeschicht auf der Legierung haften bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 575—77. [5/3.*].) DÜSTERBEHN.

Skłodowska Curie, *Nachtrag zur Mitteilung*: „Über die Zeitkonstante des Poloniums (S. 905). MEYER und v. SCHWEDLER haben kürzlich radioaktives Bi dargestellt (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien, Febr. 1906), welches sich als ein Gemenge von Radium *D*, *E* und *F* erwies. Das Polonium der Verfasserin enthält aber nur leicht absorbierbare Strahlen, also sicher kein Ra *D*. Ra *D* wird aus dem Uranpecherz mit dem Blei abgetrennt, und das Polonium wurde durch wiederholte fraktionierte Fällung der salpetersauren Lsg. mit W. völlig vom Pb befreit. Ferner beweist auch die Inaktivität einiger Poloniumproben, die im Verlaufe von 6 Jahren ihre ursprünglich starke Aktivität verloren haben, die Abwesenheit von Ra *D*. Dagegen bleibt die Aktivität von aus Pecherz abgedehnten Pb, welches ein Gemenge von Ra *D*, *E* und *F* im radioaktiven Gleichgewicht darstellt, und aus dem daher Polonium dargestellt werden kann, jahrelang konstant. (Physikalische Ztschr. 7. 180—81. 15/3. [22/2.]) SACKUR.

A. Chilesotti, *Über die elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lösung. III. Untersuchungen über das kathodische Potential während der Reduktion von salzsauren Molybdänsäurelösungen.* (Cf. S. 1084 u. 1145.) Das Kathodenpotential wurde gegen die n.-Kalomelektrode nach der Methode von MÜLLER und WEBER (Z. f. Elektroch. 9. 917; C. 1904. I. 145) an verschiedenem Kathodenmaterial während der Reduktion geprüft und nach der in der vorigen Abhandlung angegebenen Methode graphisch dargestellt. Der Vf. faßt seine Beobachtungen folgendermaßen zusammen: Am Hg und am Pt ist der Reduktionsmechanismus derselbe, u. die Unterschiede des Reaktionsverlaufes sind nur quantitative. Die Hemmung und die Beschleunigung der Reduktion der Molybdänsäure und der MoX_5 -Verbb. werden durch Änderungen des Kathodenzustandes und durch Einfluss kleiner Mengen zweiwertigen Molybdäns erklärt. Am platinieren Pt wird die Reduktion zu MoX_6 so stark katalytisch beschleunigt, daß diese Rk. bei einem viel tieferen Potential als an den anderen Metallen quantitativ erfolgt. Dagegen reicht das niedrige Potential, bei dem am platinieren Pt Wasserstoffentwicklung eintritt, nicht aus, das fünfwertige Mo weiter zu reduzieren. Pb- und Sn-Kathoden wirken ebenfalls katalytisch, wahrscheinlich durch die Anwesenheit ihrer Metallionen in der Lsg., ebenso wie es bei der Reduktion der Nitrokörper der Fall ist, indem die entladene Ionen in neutralem Zustande den Depolarisator reduzieren. Da aber auch die Wasserstoffbeladung dem Kathodenpotential entsprechend reduzierend wirken kann, so kann das Kathodenmaterial sowohl durch seine katalytischen Fähigkeiten, wie durch seine Überspannung Einfluss ausüben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Forscher kann man daher keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Material

der Kathode u. den sich an ihr abspielenden Vorgängen aufdecken. (Z. f. Elektroch. 12. 197—208. 16/3. [25/12.]) SACKUR.

S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Platinbasen. IV. Mitteilung. 1. s-Plato-äthylendiamin-Äthylenchlorid*, $C_2H_4:(Cl \cdot NH_2 \cdot Pt \cdot C_2H_4Cl)_2$. Zur Darst. des Äthylendiaminsalzes von ZEISES S. wurden 20 g Na-Pt-Chlorid entwässert und wie früher (Z. f. anorg. Ch. 24. 165; C. 1900. II. 166) in Wasserstoff-Pt-Semiäthylenchlorid verwandelt. Das weingeistige Filtrat wurde mit 20 ccm W. versetzt u. die Fl. auf dem Wasserbade eingeeengt. Die dabei erhaltenen Kristalle wurden in wenig W. gel., mit einer Lsg. von 2,5 g Äthylendiamin(en)chlorhydrat versetzt u. zum Abdunsten neben H_2SO_4 gestellt. Die ausgeschiedenen, braungelben Kristalle gaben mit Platodiamminchlorid sofort Platodiammin-Platosemiäthylenchlorid, ein Beweis für die Ggw. ZEISEScher S. In der Mutterlauge entstanden kleine, rotbraune Kristalle des sauren Pt-Chlorürdoppelsalzes von Äthylendiammin, $C_2H_4N_2H_2(Cl \cdot Pt \cdot C_2H_4)_2$. Das en-Salz von ZEISES S. ist in schwacher HCl und in einer Lsg. des en-Chlorhydrats unzers. l. Durch k. W. wird jedoch ein kristallinischer Nd., der das in der Überschrift genannte Salz ist, erzeugt, während die Lsg. sauer wird. Der Prozess ist folgender:



Die Verb. entstand durch vorsichtige Neutralisation der Lsg. des linksstehenden Salzes mit NaOH und auf andere Weise. GRIESS u. MARTUS erhielten durch Erhitzen des en-Salzes von ZEISES S. mit W., nachdem unter Gasentw. Lsg. eingetren war, eine Verb., welche mit dem vom Vf. dargestellten *s-Plato-en-chlorid* als identisch erkannt worden ist, das aber Nadeln, nicht Blättchen bildet.

2. Über einige Platosodimethylamin-Amminsalze. In der dritten Mitteilung hat Vf. (Z. f. anorg. Ch. 25. 353; C. 1901. I. 90) nachgewiesen, dafs die s. Formel $ClNH_3PtNH_3Cl$ dem Chlorid von PEYRONE, die a. $Cl \cdot Pt \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot Cl$ dem 2. Chlorid von REISET zukommt. Der direkte Beweis dafür könnte aber erst dadurch geliefert werden, dafs PEYRONES Chlorid mit einem Amin (s) und die dem Chlorid PEYRONES entsprechende Verb. mit einem Amin mit Ammoniak (a) isomere Verb. geben. Hierbei mufs die a. in beiden Fällen dieselbe Verb., die s. event. die beiden folgenden liefern: $Cl \cdot a \cdot Pt \cdot a \cdot Cl + 2s = Cls \cdot a \cdot Pt \cdot a \cdot s \cdot Cl$ und $Cl \cdot s \cdot Pt \cdot s \cdot Cl + 2a = Cl \cdot a \cdot s \cdot Pt \cdot s \cdot a \cdot Cl$. Vf. hat nun eine von KOEFOED aufgefundene Verb. $Pt((CH_3)_2NH)_2Cl_2$ benutzt, um den fehlenden direkten Beweis durch Aufsuchung solcher isomerer Verbb. zu liefern. Dafs KOEFOEDS u. PEYRONES Salz sich entsprechen, wird zunächst dadurch bewiesen, dafs KOEFOEDS Salz in die Pyridinverb. umgewandelt wurde, die sich mit dem s., dem PEYRONESchen Salz entsprechenden identisch erwies. Auch die Umwandlungsprodd. durch Einw. von NH_3 , resp. Dimethylamin (d) erwiesen sich identisch und gaben gleiche Rkk. KOEFOEDS Salz löst sich in k., wss. d langsam zu Ptd_4Cl_2 , aus dem sowohl das Salz $Ptd_4Cl_2 \cdot PtCl_2$, als auch die dem 2. Chlorid von REISET entsprechende, von KOEFOEDS Salz ganz verschiedene Verb. erhalten wurde. Durch Erhitzen mit HBr läfst sich Pt-di-Dimethylaminchlorid in Ptd_2Br_2 überführen. Dieses ist in h., verd. NH_3 l. u. gibt das Salz $Ptd_2a_2Br_2$, das mit AgCl u. W. das entsprechende Chlorid liefert. Aus seiner HCl-sauren Lsg. fällt mit K_2PtCl_4 das rotgelbe Magnussalz, $Ptd_2a_2Cl_2 \cdot PtCl_2$, in langen, dünnen Nadeln. Mit diesen Verbb. sind die identisch, welche man beim Erwärmen von REISETS 2. Chlorid mit wss. Dimethylamin erhält.

Das Salz KOEFOEDS, durch NH_3 überführt in $Ptd_2a_2Cl_2$, wird mit A, das aus PEYRONES Chlorid durch Dimethylamin gewonnene $Ptd_2a_2Cl_2$ mit B bezeichnet. Jenes bildete eine strahlige Kristallmasse, dieses schlecht ausgebildete Tafeln.

A lieferte mit 10%ig. KJ-Lsg. erst nach 12—24 Stdn. gelbe Blätter, während *B* unter gleichen Bedingungen fast sofort einen gelben Nd. von mkr. Nadeln lieferte. *A* lieferte in frisch bereiteter Lsg. mit K_2PtCl_6 einen chamoisfarbenen Nd. dünnerer oder auch dickerer, nicht dichroitischer Nadeln. Aus einer älteren Lsg. entstehen unter gleichen Bedingungen dünne, karmoisinrote, deutlich dichroitische Nadeln. Diese verwandeln sich unter der Fl. in ca. 48 Stdn. in die chamoisgelben Nadeln. *B* gab sofort ein Magma von feinen, karmoisinroten, dichroitischen Nadeln, die sich bezüglich eines Verlustes an W. wie die oben beschriebenen verhalten, sich aber nicht unter der Fl. in das chamoisfarbene Salz verwandeln. Die aus *A* erhaltenen chamoisfarbenen u. karmoisinroten Nadeln liefern beim Unkristallisieren karmoisinrote Nadeln, die sich unter der Mutterlauge in chamoisfarbene verwandeln. Das aus *B* dargestellte Doppelsalz liefert rote Nadeln, die sich erst nach längerem Stehen, u. dann unvollständig, in chamoisfarbene verwandeln. Durch Löslichkeitsverss. wurde der Nachweis erbracht, daß die Salze (karmoisinrote u. chamoisfarbenes) nicht nur durch ihren W.-Gehalt verschieden sind. Durch diese Beobachtungen glaubt Vf. den Nachweis dafür erbracht zu haben, daß PEYRONES Salz dem s. Typus, REISETS Chlorid dem a. zugehört. (Z. f. anorg. Ch. 48. 374—88. 3/3. [19/1.] Kopenhagen. Lab. d. polyt. Lehranstalt.) MEUSSER.

Julius Donau, *Notiz über die kolloidale Natur der schwarzen, mittels Kohlenoxyd erhaltenen Palladiumlösung.* Die durch CO hervorgerufene Dunkelfärbung einer Palladiumchlorürlsg. beruht wahrscheinlich auf der B. von kolloidalem Palladium (vgl. Monatshefte f. Chemie 26. 525; C. 1905. II. 21). Zur Lsg. ist Leitfähigkeitswasser nicht notwendig; destilliertes W. genügt; in Leitungswasser entsteht bald eine Fällung. Die Rk. zwischen Palladiumchlorür u. CO, deren Ende an der konstant gewordenen Leitfähigkeit zu erkennen ist, verläuft rascher als die zwischen einer Goldchloridchlorwasserstofflsg. und CO. — Die schwarzbraune Färbung der Lsg. ist identisch mit der durch Palladiumchlorürlsg. hervorgerufenen Färbung der Boraxperle, sowie der des nach BREDIG durch elektrische Zerstäubung erhaltenen, kolloidalen Pd. Die Haltbarkeit der mit sehr reinem W. dargestellten, verd. Lsgg. ist unbeschränkt, solange man das Eindringen von Elektrolyten aus der Luft oder dem Gefäß verhindern kann. Lsgg. mit mehr als 0,01% Pd scheiden nach einiger Zeit Pd als schwarzen Nd. ab. Die Farbe ändert sich beim Kochen nicht u. wird bei fortgesetztem Eindampfen dunkler; schließlicly scheidet sich Metall ab. Die HCl ist durch Dialyse nicht völlig entfernbar, da sich bei längerer Dauer Pd abscheidet. Die Fl. ist leicht durch poröse Tonzellen filtrierbar, unverändert bei Ggw. von Schutzkolloiden. Schütteln mit Tierkohle bewirkt bei reinen Lsgg. sofort, bei solchen mit Schutzkolloiden nach einiger Zeit Entfärbung. Ähnlich wirkt $BaSO_4$. Elektrolyte fallen, aber in etwas geringerem Grad wie bei einer empfindlichen, kolloidalen Goldlsg. Bei Ggw. von Schutzkolloiden erfolgt erst durch viel überschüssige NaCl-Lsg. Fällung. Pilze konnten nicht festgestellt werden. Beim Elektrolysieren der nichtdialysierten Fl. in einem U-Rohr hellt sich nach mehreren Stunden der Kathodenschenkel auf, während im 2. Schenkel die Fl. schwarz erscheint. Schließlicly entsteht eine Palladiumchlorürlsg., deren Metallionen an der Kathode niedergeschlagen werden. (Monatshefte f. Chemie 27. 71—74. 30/1. 1906. [7/12.* 1905.] Graz. Lab. f. allgem. Chemie. Techn. Hochschule.) BLOCH.

G. I. Petrenko, *Über Zink-Silber-Legierungen.* Vf. hat die Frage nach der Existenz von Zn-Ag-Verbb., welche schon oft Gegenstand der Unters. seitens anderer Forscher gewesen ist, ähnlich wie bei Al-Ag-Verbb. durch Ausarbeitung eines Zustandsdiagramms u. mkr. Unters. von Schmelzfächern zu beantworten versucht (Z. f. anorg. Ch. 46. 49; C. 1905. II. 746). Beim Zusammenschmelzen wurde bei

450—470° dem fl. Zn im CO₂-Strome das Ag in kleinen Stückchen unter Umrühren mit einem Porzellanstäbchen hinzugefügt. Die den Kristallisationsbeginn darstellende Kurve besteht aus 6 Ästen. Durch die eutektischen, nach TAMMANN konstruierten Horizontalen ist die Lage der Knicke *B*, *E* und *G* festgelegt, da diese hier nicht nur den Schnittpunkten der Äste untereinander, sondern auch den Schnittpunkten der Äste mit den eutektischen Horizontalen entsprechen. Die Winkel, unter denen die Äste der Kristallisationskurve in *C* und *D* einander schneiden, sind sehr klein. Da sich aus der mkr. Unters. ergab, daß die Konglomerate nach ihrer *B*. aus dem Schmelzfluß noch Umwandlungen erlitten, so wurden die Legierungen von einer Temperatur dicht unterhalb der Endtemperatur der Kristallisation schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt. Auf diese Weise wurden die weiteren Umwandlungen verhütet, und die aus der thermischen Analyse geschlossene Struktur blieb hinreichend erhalten. Von *A* bis *b* besteht jeder Regulus aus einer Art von Mischkristallen. Reguli der *Zus. b B* bestehen aus dem Ag-reichen Mischkristall *b* (21,7% Zn) u. dem Kristall *B* der *Zus. Ag₃Zn₂*. In langsam gekühlten Schmelzen ist die Menge an *b* größer, zufolge einer Spaltung der Verb. Ag₃Zn₂ mit 28,1% Zn in zwei neue Kristallarten. Die Umwandlung vollzieht sich bei ca. 640°. Ag₃Zn₂ (*B*) und AgZn (*C*) bilden miteinander Mischkristalle. Die Umwandlungstemperatur wird mit steigendem Zn-Gehalt stark erniedrigt. Die Verb. AgZn (*C*) hat einen Umwandelungspunkt bei 266°. Die Umwandlung in Konglomeraten aus *b* u. AgZn tritt sehr unregelmäßig ein. Vgl. hierzu jedoch das Original. Die aus den Schmelzen zwischen *C* u. *D* ausgeschiedenen Kristalle sind Mischungen zwischen AgZn u. Ag₃Zn₂. Bei der Abkühlung spalten sich die Mischkristalle von 41—47,61% Zn bei 425° in einen gesättigten Mischkristall mit 41% Zn u. Ag₂Zn₃, u. bei Erwärmung geht die Rk. in umgekehrter Richtung. Auch die Mischkristalle von 37,7—45% Zn erleiden bei der Abkühlung eine polymorphe Umwandlung. Zwischen *D* und *E* bestehen Kristalle von Ag₂Zn₃ und gesättigtem Mischkristall *r* mit 52,5% Zn und die Kristalle aus *r* und Ag₂Zn₃. Bei 515° tritt eine Spaltung der Reguli mit 52,5—50% Zn in den Mischkristall *r* u. Ag₂Zn₃ ein. Die Verb. Ag₂Zn₃ bildet mit reinem Zn eine Reihe von Mischkristallen mit einer Lücke zwischen *g* u. *f*. Letzterer Punkt entspricht 430° mit 90% Zn, *g* einem Gehalt von 83%. Die zwischen dieser Konzentration und 96,5% Zn liegenden Reguli bestehen aus zwei Strukturelementen, die darüber aus einer Kristallart.

Das Maximum der Härte und Sprödigkeit liegt zwischen 47,61 und 60%. Die Legierungen zwischen 40—50% bekommen nach dem Zerschlagen eine Rosenfarbe, welche anscheinend an das Vorhandensein der Verb. Ag₂Zn₃ gebunden ist. (Z. f. anorg. Ch. 48. 347—63. 3/3. 11/1. Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

Organische Chemie.

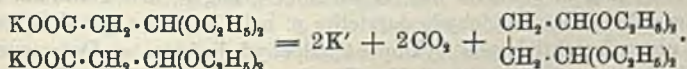
Otto Diels und Emil Aberhalden, *Zur Kenntnis des Cholesterins* (III. Mitteilung). Wie Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3092; C. 1904. II. 1534), sowie WINDAUS und STEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3699; C. 1904. II. 1698) nachgewiesen haben, bildet die Gruppe >CH·OH des Cholesterins einen Bestandteil des hydrierten Ringsystems; die Frage nach der relativen Stellung der OH-Gruppe zu der im Cholesterinmolekül ebenfalls vorhandenen Doppelbindung gewann deshalb ein erhöhtes Interesse. — Aus dem Verhalten des Cholestenons gegen Hydroxylamin hatten Vff. früher geschlossen, daß in diesem dem Cholesterin entsprechenden Keton ein α,β -ungesättigtes Keton vorliegen könnte; diese Auffassung, die inzwischen auch von WINDAUS (S. 908) bekämpft worden ist, erscheint jedoch durch die bei der *Reduktion des Cholesterins, wie auch des Cholestenons* erzielten Resultate nicht

gestützt. Während WINDAUS bei Anwendung von Na-Amalgam und Eg. aus dem Cholestenon als einziges Rk.-Prod. eine ungesättigte, pinakonartige Substanz erhalten hat, beobachteten Vff., die mit Na + Amylalkohol reduzierten, die Aufnahme von 2 Mol. H, sowie die B. einer isomeren Verb. $C_{37}H_{48}O$, wenn sie das Cholesterin der gleichen Behandlung unterwarfen. Die a priori wahrscheinliche Vermutung, daß die beiden, vorläufig als α - und β -Cholestanol voneinander unterschiedenen Körper stereoisomer seien, läßt sich mit ihrem Verhalten bei der Oxydation schwer in Einklang bringen; hierbei ergaben sich 2 Ketone $C_{37}H_{46}O$, die als α - u. β -Cholestanon bezeichnet wurden. — Die Angabe von NEUBERG und RAUCHWERGER (SALKOWSKI-Festschrift. S. 279; C. 1904. II. 1434), daß die bei der Reduktion des Cholesterins auftretende Dihydroverb. mit dem *Koprosterin* von BONDZYSKI und HUMNICKI identisch sei, können Vff. nicht bestätigen.

Trägt man Na in eine sd. Amylalkohollsg. des Cholesterins ein, fügt nach 2 Stdn. noch etwas Amylalkohol hinzu, verd., sobald nach weiteren 5 Stdn. das Metall aufgel. ist, mit Wasser, wäscht die alkoh. Schicht mit verd. H_2SO_4 und dann mit Wasser, so hinterbleibt beim Verdampfen des mit H_2SO_4 getrockneten Amylalkohols im Vakuum bei 60–70° ein Sirup, aus welchem 4–5 g α -Cholestanol, $C_{37}H_{48}O$, isoliert werden können. Dünne, meist schräg abgeschnittene Prismen oder Tafeln; F. 126–127° (Sintern bei 117–118°); ll. in Ae., Bzl., Chlf., zl. in sd. A.; konz. H_2SO_4 färbt die Chlf.-Lsg. hellgelb, die Acetanhydridlsg. schwach indigoblau; die Verb. addiert kein Brom und wird — im Gegensatz zum Cholesterin — auch in der Wärme von alkal. Bromlsg. nicht angegriffen. — *Benzoylderivat*, $C_{34}H_{42}O$, durch 2-stdg. Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140–150° dargestellt; verfilzte Nadeln aus A. oder Aceton; sintert bei 126°, schm. bei 128–129°. — Das α -Cholestanol wird von CrO_3 in Eg. zu α -Cholestanon, $C_{37}H_{46}O$, oxydiert; dünne, an den Ecken meist abgeschrägte Prismen, die bei 116° sintern und bei 118–119° schm.; sll. in Ä., zll. in w. Aceton, A., Essigester. — 4 g Cholestenon lieferten bei der Reduktion mit Na + Amylalkohol 3 g β -Cholestanol, $C_{37}H_{48}O$; Kristalle aus Aceton, die gegen 140° sintern, aber bei 142–143° scharf schm.; Löslichkeit ähnlich wie bei der α -Verb. — Die Oxydation zum β -Cholestanon, $C_{37}H_{46}O$, gelang mittels CrO_3 + Eg. durch 1-stdg. Schütteln bei 40–50° mit guter Ausbeute; Kristalle aus Aceton; F. 128–129°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 884–90. 10/3. [28/2.] Berlin. I. Chem. Inst.)

STELZNER.

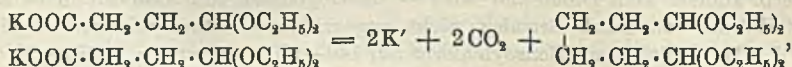
A. Wohl u. H. Schweitzer, *Über ein Verfahren zur Darstellung von Dialdehyden der Fettreihe*. Die KOLBESCHE KW-stoffsynthese durch Elektrolyse fettsaurer Salze läßt sich auf Acetalsäuren übertragen u. liefert hierbei mit verhältnismäßig nicht ungünstigen Ausbeuten *Doppelacetale von Dialdehyden*; z. B.:



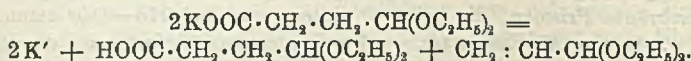
Aus den Acetalen lassen sich die freien Aldehyde dann durch Verseifung meist ebenfalls in reichlichen Quantitäten erhalten. — Bei Verarbeitung nur kleiner Substanzmengen benutzt man nach BROWN und WALKER für die Elektrolyse einen Platintiegel von ca. 40 ccm Inhalt; jedoch schon bei Anwendung von 20 g Acetalsalz empfiehlt es sich, in Reagensgläsern von etwa 4 cm Durchmesser und 17 cm Höhe zu operieren, die in einem größeren Becherglase völlig von Eis umgeben sind. Als Kathode dient ein 3 cm hohes, der inneren Glaswand eng anliegendes Rohr aus Nickeldrahtnetz, als Anode ein ca. $\frac{1}{3}$ mm dicker, spiralförmig gewundener Pt-Draht; Stromstärke 3 Amp., Spannung 8–10 Volt. Während der Elektrolyse wird durch die Fl. ein langsamer CO_2 -Strom geleitet, der das freiwerdende Alkali möglichst schnell binden und die Lsg. gut durchmischen soll. — Da die

elektrolysierten Fll. anfangs stark schäumen, so zers. man von der Lsg. (20 g Acetalsalz in 10 cem W.) zunächst nur einige cem und fügt dann den Rest in dem Maße zu, wie die sich als Öl abscheidende Acetalschicht das Schäumen vermindert. Nach 2—3 Stdn. pflegt die Elektrolyse zu Ende zu sein; man hebt dann das Öl ab, schüttelt die wss. Schicht samt dem K-Carbonat mit Ä. aus, trocknet mit K_2CO_3 und fraktioniert im Vakuum.

Das durch Oxydation von β -Oxypropionaldehyddiäthylacetal mit $KMnO_4$ nach WOHL und EMMERICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2760; C. 1900. II. 947) dargestellte K-Salz der β -Diäthoxypropionsäure ergab bei der Elektrolyse 60% der Theorie an Succindialdehydtetraäthylacetal vom Kp_{20} . 116°, das mit verd. H_2SO_4 verseift wurde. Das Acetal, wie auch der freie Bernsteinsäuredialdehyd zeigten die schon von HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1187; C. 1902. I. 1080) angegebenen Eigenschaften. — Als Ausgangsmaterial für die Synthese des Adipinsäuredialdehyds diente das β -Cyanpropionaldehydacetal, $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, das durch 30-stdg. Kochen mit wss.-alkoh. Kali zur γ -Diäthoxybuttersäure verseift wurde. Das K-Salz der letzteren, eine amorphe, sehr hygroskopische M., entstand hierbei zu 75% der Theorie; bei 12-stdg. Kochen mit Äthyljodid + A. ergab es 55% des möglichen Betrages an γ -Diäthoxybuttersäurediäthylester, $(C_2H_5O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, als farbloses, in W. unl. Öl vom Kp_{10} . 113—114° (F. i. D.). — Die Elektrolyse des K-Salzes verlief ganz vorwiegend in der erwarteten Richtung:



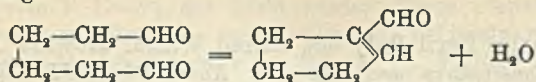
partiell aber auch nach der Gleichung:



Demgemäß fanden sich im Vorlauf¹⁾ kleine Mengen Akroleinacetal; das die Hauptfraktion bildende Tetraacetal des Adipinsäurealdehyds ging als in W. unl., acetalartig riechendes Öl über; Kp_{20} . 155°, $Kp_{0.3}$. 107—108°. — Behufs Verseifung wurde das Acetal mit stark verd. H_2SO_4 unter Vermeidung jeglicher Temperatursteigerung 1 Stde. geschüttelt, dann mittels konz. $CaCl_2$ -Lsg. vom A. befreit, nach dem Sättigen mit NaCl ausgeäthert, mit K_2CO_3 scharf getrocknet und der Ä. im Vakuum verdunstet. Ausbeute an reinem Adipinsäuredialdehyd (Hexandial-1,6) 30% der Theorie. Öl; Kp_0 . 92—94°; ist in Bzl.-Lsg. associiert, in W. aber monomolekular. — Der Destillationsrückstand ging in der Hauptmenge unter 0,2 mm Druck bei 130° über u. erstarrte hierbei zu einer glasigen, in W. unl. M., die wohl eine polymere Form des Dialdehyds darstellte u. beim Erhitzen mit W. unter Druck den weiter unten beschriebenen Cyklopentaldehyd lieferte. — Der monomolekulare Dialdehyd ist in A., Ä., Bzl. ll., in W. etwas schwerer l. Im Gegensatz zum Oktandial-1,8 (BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1962; C. **97**. II. 729) u. Succindialdehyd zeigt der Adipindialdehyd in reinem Zustande recht grofse Beständigkeit: im zugeschn. Rohr verdickt er sich erst im Laufe mehrerer Wochen, und auch an der Luft scheidet er nur langsam Kristalle ab; die wss. Lsg. besitzt einen äußerst scharfen Geruch, der — wohl wegen der Dampfflüchtigkeit des Dialdehyds — weit stärker ist als der des Öles selbst. Wss. Alkalien zers. die Lsgg. schon bei gelindem Erwärmen; gegen verd. SS. ist der Aldehyd in der Kälte beständig, während

¹⁾ Anm. Nach dem Vorschlage von L. MARCKWALD umgaben Vff. die Fraktionierkolonnen mit einem gut evakuierten Glasmantel; auch nach ihren Erfahrungen erweist sich diese Einrichtung sowohl für Destillationen im Vakuum, als für solche unter gewöhnlichem Druck sehr nützlich.

er in der Wärme von ihnen in den *Cyklopenten-1-aldehyd* verwandelt wird. Diese nach der Gleichung:



vor sich gehende Wasserabspaltung vollzieht sich am glattesten, wenn man den Dialdehyd (event. auch die polymolekulare Modifikation oder das Acetal) unter ständigem Schütteln mit der 6-fachen Menge W. 5 Stdn. auf 110° erhitzt. Die von harzigen Nebenprodd. abfiltrierte, stechend nach Bittermandelöl riechende Lsg. gab mit Semicarbazid das schon von BAEYER u. v. LIEBIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2106; C. 98. II. 761) beschriebene *Semicarbazon* C₇H₁₁ON₃; sechseckige Blättchen aus 70%ig. A.; F. 208—209°. — Mit Phenylhydrazin entstand aus dem Adipinsäuredialdehyd nur ein rotes Öl, während das *Bis-p-nitrophenylhydrazon*, C₁₈H₂₀O₄N₆, aus A. in ziegelroten, zu warzenartigen Gebilden vereinigten, schlecht entwickelten Kristallen vom F. 169—170° (korr.) ausfiel. — Die folgenden Derivate des Dialdehyds ließen sich am besten in der Weise gewinnen, daß das Acetal mit verd. H₂SO₄ verseift und die Fl. dann direkt mit Semicarbazid-, bzw. Hydroxylaminchlorhydrat und Na-Acetat versetzt wurde. *Disemicarbazon*, C₈H₁₆O₂N₆; ll., derbe Prismen, die nach mehrfacher Umlösen aus W. bei 206° (korr.) schm. — *Dioxim*, C₆H₁₀O₂N₂. Kurze, derbe Nadeln aus W.; F. 185—186° (korr.). — Die *Disulfitverb.* [—CH₂·CH₂·CH(OH)·SO₂Na]₂ des Dialdehyds schied sich bei 12-stgd. Stehen einer mit NaHSO₃ versetzten Lsg. des Acetals in langen Prismen ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 890—97. 10/3. [28/2.] Danzig. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)
STELZNER.

Alfred Walter Stewart und Edward Charles Cyril Baly, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. I. Teil. Die chemische Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe.* Die Vff. haben früher (J. Chem. Soc. London 85. 1029; 87. 766; C. 1904. II. 417. 691; 1905. I. 1234) den Zusammenhang zwischen Tautomerie u. Absorption gezeigt. An anderer Stelle (J. Chem. Soc. London 87. 185; Proceedings Chem. Soc. 21. 78; C. 1905. I. 669. 1004. 1083) ist gezeigt worden, daß der Betrag der Natriumbisulfidaddition an Ketone durch die Einführung einer Carbonylgruppe in das Molekül beeinflusst wird, u. zwar in direkt entgegengesetzter Weise, als man nach der Hypothese der sterischen Hinderung erwarten sollte. Die Vff. zeigen jetzt, daß diese beiden Phänomene zueinander in Beziehung stehen, u. zeigen den Zusammenhang zwischen der Aktivität der Carbonylgruppe in gewissen Ketonen und ihrer selektiven Absorption. In manchen Fällen liefert die Annahme einer Tautomerie eine Erklärung für die exzeptionelle Aktivität der Carbonylgruppe, indem der Übergang von Enolform in die Ketoform eine Carbonylgruppe erzeugt, die gewissermaßen als „in statu nascendi“ befindlich angesehen werden kann. Diese „nascierende“ Carbonylgruppe würde dann reaktionsfähiger sein, als eine normale. In gewissen Fällen versagt aber diese Erklärung und muß daher weiter ausgebaut werden. Nach der spektroskopischen Unters. scheint in den *α-Diketonen* ein Vibrationszustand zu herrschen, der demjenigen im Acetessigester u. in dessen Derivaten ähnelt. Dieser Vibrationszustand läßt sich durch die gewöhnlichen Strukturformeln nur schwer ausdrücken. Vielleicht könnte man die beiden Phasen der Vibration durch die Formeln I. und II. ausdrücken. Der Übergang von I. zu II. würde dann die „nascierende“ Carbonylgruppe liefern. Ein ähnlicher Zusammenhang existiert auch zwischen den Carbonylgruppen des Chinons u. erklärt die große Reaktionsfähigkeit der Chinone. Die Vff. bezeichnen das ganze Phänomen als „*Isorropesis*“ und nennen derartige Radikale „*isorropisch*“. (Procee-

dings Chem. Soc. **22**. 33—34. 9/2. Ausführliches Referat nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

Edward Charles Cyril Baly und Alfred Walter Stewart, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. II. Teil. Die Chinone und α -Diketone*. Die Vff. haben nachgewiesen, daß das Absorptionsspektrum des *Brentraubensäureäthylesters* ein Absorptionsband zeigt, das sich vollkommen unterscheidet von demjenigen der Substanzen mit einem labilen Wasserstoffatom. Dies Band wird hervorgerufen durch die beiden Carbonylgruppen in Juxtaposition. Sind zwei solche Carbonylgruppen im Mol. zugegen, so entsteht ein neuer Typus von Oscillation, der die Absorption von Licht von viel größerer Wellenlänge bewirkt, als die Keto-Enol-Tautomerie. Diese „*Isorropesis*“ (vgl. vorstehendes Ref.) bewirkt bei den α -Diketonen Lichtabsorption in der sichtbaren blauen Region, so daß diese Substanzen intensiv gelb sind. Dies zeigt sich beim Kampferchinon und Diacetyl. Ganz dasselbe findet beim gewöhnlichen Chinon und bei anderen Chinonen statt; auch hier verursacht also die Isorropesis zwischen den Carbonylgruppen die Gelbfärbung. Diese Beobachtungen stützen ARMSTRONGS Theorie, daß die Farbe gewisser Benzolderivate von deren chinoider Bindung abhängt, indem sie zeigen, daß zwar nicht diese Bindung direkt, wohl aber die durch sie bewirkte Isorropesis die Färbung verursacht. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 34—35. 9/2. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

Edward Charles Cyril Baly, Walter Henry Edwards und Alfred Walter Stewart, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. III. Teil. Die Nitroaniline und Nitrophenole*. In der vorliegenden Arbeit werden die Absorptionsspektren derjenigen Verbb. beschrieben, welche chinoider Bindung besitzen und an Stelle eines oder beider Chinonsauerstoffatome ein Stickstoff enthalten. Durch Vergleich der Absorptionsspektren der Nitroaniline und ihrer Chlorhydrate zeigt sich, daß die freien Verbb. in der chinoiden Form existieren müssen. Da sie das gleiche Absorptionsband zeigen, wie Chinon u. die α -Diketone (s. vorstehendes Ref.), muß zwischen den ungesättigten Stickstoffatomen eine ähnliche Isorropesis stattfinden, wie zwischen den Sauerstoffatomen. Ähnliches gilt für die Nitrophenole und für Nitrosophenol. Auch die Farbe dieser Verbb. erklärt sich demnach durch Isorropesis. In der Diskussion wendet sich ARMSTRONG gegen die ausgesprochene Theorie und erklärt die Färbung z. B. des Diacetyls aus der B. polymerer Moleküle. Baly hält seine Anschauung aufrecht und führt zum Beweis das spektroskopische Verhalten der Verbb. in wss. Lsg. an, in welchen infolge von Verhinderung der Isorropesis das charakteristische Band verschwindet. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 35—36. 9/2. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

H. Staudinger und H. W. Klever, *Über Ketene. II. Mitteilung: Dimethylketen*. (Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1735; C. 1905. I. 1645.) Zur Gewinnung von *Dimethylketen*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{O}$, behandelt man *Bromisobutyrylbromid* in Essigester mit Zinkstaub. Aus der im Vakuum auf -20° abgekühlten Essigesterlsg. kann man das Ketene abdestillieren; im CO_2 -Ä.-Gemisch bei -80° kann man es kondensieren. Es ist eine bewegliche, gelbe Fl., die bei -20° auch bei gewöhnlichem Druck haltbar ist. Bei Zimmertemperatur polymerisiert sich das Ketene unter Entfärbung ziemlich rasch zu dem *Diketon*, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{O}]_n$, welches WEDEKIND und WEISSWANGE (Dissertation, Tübingen 1904) aus Isobutyrylchlorid u. Triäthylamin erhalten haben. Durch Sauerstoff wird Dimethylketen momentan oxydiert; das Oxydationsprod. ist ein weißer, amorpher, explosiver, nur in Aceton l. Körper, der vielleicht als Superoxyd $[(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{O} + 2\text{O}]$ aufzufassen ist. Mit

W. bildet Dimethylketen Isobuttersäure, mit A. den Äthylester, mit Anilin das Anilid, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazid dieser S. Mit Chinon entsteht ein farbloses Prod. vom F. 104,5°, das leicht wieder Chinon abspaltet. Beim Zusatz von 1 Mol. *Chinolin* zur Ketenlsg. und nachherigem Schütteln mit verd. HCl entsteht eine *Säure*, $C_{17}H_{21}O_3N$ (Kristalle aus Bzl. + Lg., F. 152—153°), welche beim Erhitzen Chinolin abspaltet u. bei längerem Kochen mit konz. HCl Isobuttersäure liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 968—71. 10/3. [26/2.] Straßburg. Univ.-Lab.)
PRAGER.

Maurice Delacre, *Ergänzende Resultate über die Konstitution des Pinakolins und seiner Derivate*. In Fortsetzung seiner Arbeit: Untersuchungen über den Begriff der chemischen Individualität mit Rücksicht auf die Konstitution des Pinakolins (Mem. in 8° de l'Acad. de Belgique 1905, H. LAMERTIN, éditeur) berichtet Vf.: Das Chlorid von FAVORSKI, $(CH_3)_3C \cdot C_2H_5Cl_2$, das aus Pinakolin mit PCl_5 in der Kälte entsteht, hat mit aller Wahrscheinlichkeit die Konstitution $(CH_3)_3C \cdot CCl_2 \cdot CH_3$. Bei der Einw. von PCl_5 auf Pinakolin in der Wärme entsteht dasselbe bei ca. 98° sd. ungesättigte Chlorid $(CH_3)_3C \cdot CCl=CH_2$, wie bei eintägigem Erhitzen des festen FAVORSKISCHEN Chlorids mit alkoh. KOH auf 150°. Ein bei ca. 93° sd. ungesättigtes Chlorid entsteht sowohl aus dem FAVORSKISCHEN Chlorid mit KOH als Nebenprod., als auch aus dem Rückstand der Rk. zwischen Pinakolin und PCl_5 in der Wärme, so daß auch in diesem Rückstand das FAVORSKISCHE Chlorid vermutet wird. — *Pseudobutyläthylen*, wie es bei der Einw. von Na auf das ungesättigte Chlorid in Ggw. von W. erhalten wird, enthält bis zu 15% Acetylenverb. Der Kp. liegt auch nach der Reinigung durch Fällung mit alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. zwischen 40 und 45°, die Hauptmenge geht bei nochmaliger Dest. zwischen 40,9 und 42,3° über. Mit Brom und KOH bei 150° liefert der gereinigte KW-stoff die Acetylenverb., was von neuem seine unsymm. Konstitution beweist. Wenn man den reinen KW-stoff aber mit HBr behandelt und das bei ca. 130° sd. Bromhydrin mit Acetat erhitzt, so geht die unsymm. Form $(CH_3)_3C \cdot CH=CH_2$ vollständig in die symm. Form $(CH_3)_2CH=CH(CH_3)_2$ über, während aus dem rohen Pseudobutyläthylen das Tetramethyläthylen nur als Nebenprod. erhalten wurde. Auf die Rk. des rohen KW-stoffs war es von Einfluß, ob man frisch hergestellte HBr oder länger aufbewahrte S. verwendete. Schließlich hat sich noch herausgestellt, daß man mit HBr ebenso wie mit HCl die unsymm. Form stets vollständig in die symm. überführen kann, wenn man die Erhitzung mit der S. nur lange genug fortsetzt.

Der Alkohol $C_8H_{13}OH$, der durch Verseifung der über das Bromhydrin des Pseudobutyläthylens gewonnenen Acetylverb. mit gepulvertem KOH bei 200° dargestellt wird, hat die Konstitution $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ und ist eine farblose, unbewegliche Fl. von schwach aromatischem Geruch, Kp. 142,6—143,6°, deren E. zwischen —60 und —65° liegt. Mit Acetylchlorid behandelt, liefert er wieder die fl., bei 153—157° sd. charakteristisch nach Früchten riechende Acetylverb. zurück, aus der er hervorgegangen ist. Erhitzt man den reinen A. nach Sättigung mit HBr mehrmals im geschlossenen Kolben, so erhält man aus 47 g A. 70 g Rohbromid und aus diesem bei zweitägigem Erhitzen mit K-Acetat auf 200° die bei ca. 155° sd. Acetylverb. Also trat bei dieser Behandlung keine Isomerisation ein. Das Bromid des primären A. lieferte erst mit Br, dann, mit alkoh. KOH bei 150° behandelt, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Prod., das mit $AgNO_3$ einen kristallinen Nd. gab. Oxydiert man den A. mit Na-Bichromat oder anderen Mitteln, so erhält man einen bei 100—112° sd. und unangenehm nach Amylalkohol und Chloral riechenden Körper, vielleicht Aldehyd $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot COH$, und die *Säure* $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot COOH$, farblose Fl., Kp. 185—190°, E. —11°.

Aus seinen Verss. kann Vf. eine Beobachtung von IPATJEW und DECHANOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 659; C. 1904. II. 691) dahin erweitern, daß HBr

nicht nur in essigsaurer, sondern auch in wss. Lsg. mit ungesättigten C-Verbb. $\text{C}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ primäre Derivate bilden kann, entgegen der für die anderen Halogenwasserstoffsäuren geltenden Regel von MARKOWNIKOW, wonach das Halogen immer an das C-Atom mit weniger H-Atomen geht. Infolge von noch nicht aufgeklärten Einflüssen entsteht aus dem rohen Pseudobutyläthylen das primäre Bromid in hoher Ausbeute, während der gereinigte Kohlenwasserstoff in n. Rk. das sekundäre Bromid liefert, das sich in das Tetramethyläthylen überführen liefs.

Tertiärer Pinakolinalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 120° , nach der GRIGNARD-schen Rk. aus $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$ und $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ gewonnen, läfst sich über das Bromid leicht in Tetramethyläthylen, Kp. $70-73^\circ$, überführen, nicht aber so zu Pinakolin oxydieren, das man dieses anders als durch den Geruch erkennen könnte. Zur Darst. des *sekundären Pinakolinalkohols*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$, liefs Vf. auf tertiäres Butylmagnesiumbromid Acetaldehyd einwirken und erhielt in der Hauptsache ein von $116-125^\circ$ sd. Prod., das der erwartete A. sein mußte, ohne das er sich aber sicher identifizieren liefs. Sein Bromid verhielt sich gegen K-Acetat wie das Bromhydrin des Tetramethyläthylens und das oben vom Isopropylbromid aus erhaltene Bromid.

In Anbetracht dessen, das sich die Ketonformel für das Pinakolin nur aufrecht erhalten läfst, wenn man einen fortwährenden Wechsel der symm. und der unsymm. Form bei den Rkk. seines A. annimmt, kommt Vf. zu dem Schlufs, das die Konstitution des Pinakolins noch nicht aufgeklärt ist, das sie jedenfalls weder in der Ketoformel, noch in der Oxydformel ihren Ausdruck haben kann. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 7—41. 6/1.* Univ. de Gand. Lab. de recherches.) LEIMBACH.

Ph. Landrien, *Thermochemie der Hydrazone und Osazone der α -Diketone und reduzierenden Zucker*. Aus den weiter unten zusammengestellten Werten lassen sich folgende Schlufsfolgerungen ableiten. Das erste Mol. Phenylhydrazin wird von den α -Diketonen und dem α -Dialdehyd unter Entw. einer annähernd gleichen Wärmemenge fixiert, wie sie bei der Fixierung von Phenylhydrazin durch ein Monoketon auftritt. Das zweite Mol. Phenylhydrazin entwickelt etwa um die Hälfte weniger Wärme. Bei den reduzierenden Zuckern erfolgt die Aufnahme des ersten Mol. Phenylhydrazin (B. von Hydrazon) mit um so geringerer Wärmeentw., je höher das Mol.-Gew. des Zuckers ist. Die Fixierung von 2 Mol. Phenylhydrazin (B. von Osazon unter Austritt von H_2) scheint eine sehr schwach exothermische, häufig sogar eine endothermische Rk. zu sein. Diese Rk. ist nur möglich, weil ihr die sich bei der Umwandlung des überschüssigen Phenylhydrazins in Anilin und NH_3 entwickelte Wärme zu Hilfe kommt.

Diacetyl: Verbrennungswärme 503,7 Kal., Bildungswärme $+80,5$ Kal. — *Diacetylhydrazon*: Verbrennungswärme 1356,9 Kal., Bildungswärme $+0,1$ Kal.; hieraus folgt: Diacetyl + Phenylhydrazin = Hydrazon + H_2O + 19,6 Kal. — *Diacetylosazon*: Verbrennungswärme 2219 Kal., Bildungswärme $-90,1$ Kal.; hieraus folgt: Diacetylhydrazon + Phenylhydrazin = Osazon + H_2O + 8,8 Kal. — *Benzil*: Verbrennungswärme 1632,1 Kal., Bildungswärme $+33,1$ Kal. — *Benzilhydrazon*: Verbrennungswärme 2491,6 Kal., Bildungswärme $-53,6$ Kal.; hieraus folgt: Benzil + Phenylhydrazin = Hydrazon + H_2O + 13,6 Kal. — *Benzilosazon*: Verbrennungswärme 3356 Kal., Bildungswärme -146 Kal.; hieraus folgt: Benzilhydrazon + Phenylhydrazin = Osazon + H_2O + 7,6 Kal. — *Benzoinhydrazon*: Verbrennungswärme 2530,1 Kal., Bildungswärme $-23,1$ Kal.; hieraus folgt: Benzoin + Phenylhydrazin = Hydrazon + H_2O + 15,2 Kal. — *Glyoxalosazon*: Verbrennungswärme 189,3 Kal., Bildungswärme -90 Kal.; hieraus folgt: Glyoxal + 2Phenylhydrazin = Osazon + $2\text{H}_2\text{O}$ + 25 Kal. — In der folgenden Tabelle bedeutet I. die Verbrennungswärme, II. die Bildungswärme, III. die Reaktionswärme aus Zucker + Phenyl-

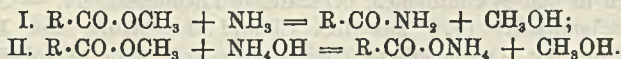
hydrazin = Hydrazon + H₂O, bezw. aus Zucker + 2Phenylhydrazin = Osazon + H₂ + 2H₂O:

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
	Kal.				Kal.		
<i>Arabinosehydrazon</i> . . .	1421	168	+ 8,6	<i>Arabinoseosazon</i> . . .	2220	73,1	+13,7
<i>Glucosehydrazon</i> . . .	1540	212,6	+10	<i>Xyloseosazon</i> . . .	2228	65,1	+9,3
<i>Galaktosehydrazon</i> . . .	1536	216,6	+ 6,7	<i>Glucoseosazon</i> . . .	2353	103,4	+ 1,2
<i>Lävulosehydrazon</i> . . .	1544?	208,6	+ 4,7	<i>Lävuloseosazon</i> . . .	2353	103,4	+ 0,5
<i>Mannosehydrazon</i> . . .	1538	214,6	+12	<i>Mannoseosazon</i> . . .	2353	103,4	+ 1,2
<i>Maltosehydrazon</i> . . .	2215	448,4	+10,3	<i>Galaktoseosazon</i> . . .	2354	102,4	- 7,5
<i>Laktosehydrazon</i> . . .	2211,5	451,9	+14,5	<i>Maltoseosazon</i> . . .	3036	331,2	- 6,9
				<i>Laktoseosazon</i> . . .	3039	228,2	- 9,2

Das Maltose- und Lävulosehydrazon wurden durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Maltose, bezw. Lävulose und Phenylhydrazin mit der 20-fachen Menge absol. A. auf dem Wasserbade und Füllen der erkalteten Lsg. mit Ä. dargestellt. Das Maltosehydrazon, C₁₈H₃₈O₁₀N₂, bildet ein weißes, sehr hygroskopisches, wenig luftbeständiges Pulver, F. 130° unter Zers., das Lävulosehydrazon ein weißes, kristallinisches Pulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 580—82. [5/3.*])

DÜSTERBEHN.

Hans Meyer, Über Säureamidbildung und Esterverseifung durch Ammoniak. Zumeist wendet man zur Darst. der Amide die Einw. von NH₃ auf Säurechloride an, diese Methode versagt bisweilen, u. man greift dann auf die Amidbildung aus den Säureestern zurück. Beim Zusammentreffen von Estern mit NH₃ werden Säureamide in der Regel gebildet, manchmal erfolgt jedoch Verseifung zum Ammoniumsalz, das sogar ausschließliches Reaktionsprod. sein kann, manchmal ist überhaupt keine Einw. wahrzunehmen. Für die Einw. können folgende zwei Rkk. in Frage kommen:



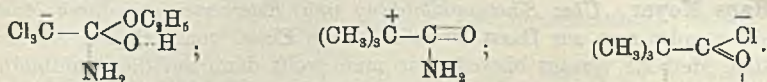
Die Entstehung des NH₄-Salzes könnte auch noch derart erklärt werden, daß primär gebildetes Amid selbst, unter den Reaktionsbedingungen unbeständig, W. anlagert. Für gewisse, unten mitgeteilte Fälle wenigstens ist diese intermediäre Amidbildung aber als ausgeschlossen nachgewiesen worden. — Will man also die NH₄-Salzbildung möglichst hintanhaltend, so muß man trachten, das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechend zu modifizieren. Am empfehlenswertesten dazu hat sich das Digerieren des Esters mit konz., wss. NH₃ in geschlossenen Gefäßen gezeigt. So geht *Benzoesäureester*, mit bei 0° gesättigtem, alkoh. NH₃ 26 Stdn. auf 125° erhitzt, zu 16,8% (E. FISCHER, DILTHEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 844; C. 1902. I. 745), bei 48-stdg. Stehenlassen mit wss., käuflichem NH₃ (D. 0,910) dagegen zu 60,8% in Benzamid über, und *Phenyl-essigester* gibt mit alkoh. NH₃ 75%, mit wss. 82% des Amids. Auch die räumliche Anordnung, die besondere Konstitution des Esters, kann die Amidbildung verhindern (sterische Beeinflussung); wss. NH₃ ist z. B. gegen β -Oxy- α -naphtoesäuremethyl-ester (III.) auch bei wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur ohne Einw. (bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° dagegen findet Zerfall statt, im wesentlichen unter B. von carbaminsäurem NH₄ und β -Naphtol) und ähnlich verhält sich β -Methylcinchoninsäuremethylester (V.). Im Gegensatz zu diesen Amididen entsteht Chinolinsäureamid (IV.) nach ENGLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1788; C. 94. II. 240) glatt

aus dem zugehörigen Ester. Ein weiterer beeinträchtigender Umstand, wenn auch von geringerem Einfluss ist die Molekulargröße des Esters, und da wurde gefunden, dass die Methylester viel rascher und vollständiger in Amide übergehen, als ihre Homologen. Endlich hat sich gezeigt, dass die Theorie von E. FISCHER und DILTHEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 844; C. 1902. I. 745) bei Trichloressigester, Dichlorbromessigester, Tribromessigester, Fluorbromessigester, Dimethylglutarsäureester nicht zutrifft, dass ihr aber vor allem durch die S. 747 u. weiter unten beschriebenen Verss. über die Einw. von NH_3 auf die Methylester der Alkylmalonsäuren der Boden entzogen wird.

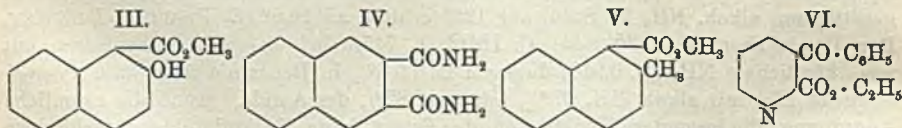
Die Säureamidbildung verläuft offenbar in 2 Phasen (vergl. MICHAEL, J. f. pr. Chem. [2] 60. 411; C. 99. II. 1097). Primär entsteht ein Additionsprod., das dann unter Alkoholabspaltung zerfällt: $\text{R} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{OAlk} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \rightarrow \text{R} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix} + \text{AlkOH}$. Das Amid

entsteht um so rascher, je geringer die Absättigung der Valenzen innerhalb der Carbonylgruppe ist, d. h. wenn mit dem C-Atom der Carbonylgruppe stark negative Komplexe verbunden sind ($\bar{\text{R}} \cdot \text{C} : \bar{\text{O}}$). Sind die Gegensätze zwischen Carbonyl-O

und -C groß ($\bar{\text{R}} \cdot \text{C} : \bar{\text{O}}$), so ist die Amidbildung erschwert. So gibt Trichloressigester leicht das Amid, Trimethyllessigester kein Amid, Trimethylacetylchlorid dagegen quantitativ das Amid:



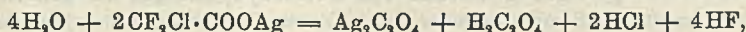
Experimenteller Teil. *Trimethylacetylchlorid*, $(\text{CH}_3)_3\text{CO} \cdot \text{Cl}$; aus Trimethyllessigsäure und Thionylchlorid; geht beim Einleiten von NH_3 in die äth. Lsg. in *Trimethylacetamid* (Kristalle aus Ä.) über. — *β -Methylcinchoninsäurechlorid*; entsteht aus der S. beim Kochen mit Thionylchlorid; fast farblose Nadeln; F. 175°; fast unlöslich in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln. — *Methylester der β -Methylcinchoninsäure* (V.), aus dem Chlorid der Säure und Methylalkohol; aus der Säure mit Diazomethan, nicht aber mit dem Alkohol und H_2SO_4 . Farblose Nadeln (aus Methylalkohol); F. 177°; wird von NH_3 bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° verseift, aber nicht in Amid übergeführt. Das *Amid* entsteht aus dem Chlorid; matte, farblose Kriställchen (aus h. A.); F. 229—230°; unl. in k. W., A. u. Bzl., sehr beständig, wird von 10%ig. KOH erst beim Kochen langsam verseift, bleibt bei 3-stdg. Erhitzen mit wss. NH_3 auf 130° unverändert (die Einw. des NH_3 bei diesem Ester führt also nicht zur intermediären Amidbildung, sondern direkt zu Verseifung). — *β -Benzoylpikolinsäureäthylester* (VI.). Wird von wss. NH_3 zum *NH_4 -Salz der Säure* (wl.) verseift (JEITELES, KIRPAL).



Einw. von NH_3 auf die Methylester der Fettsäuren. *Methylester der n-Buttersäure*. Gibt bei 12-stdg. Schütteln mit überschüssigem, wss., konz. NH_3 84% des *Amids* (geruchlose Kristalle aus Bzl., F. 115—116°). — *Methylester der Isobuttersäure*; gibt bei 12-stdg. Stehen mit überschüssigem, wss., konz. NH_3 91% des *Amids* (Kristalle aus Bzl.; F. 129—130°); aus dem Methylester der Valeriansäure war die Ausbeute 78% an Amid, aus dem Capronsäuremethylester nach

48 Stdn. 45% des Amids (aus dem Äthylester 3%), aus dem *Arachinsäuremethyl-ester* gegen 15% (aus dem Äthylester 0%). — Einw. von NH_3 auf die Methyl-ester der Alkylmalonsäuren. Aus dem Ester der *Monomethylmalonsäure* und überschüssigem, wss. NH_3 entsteht nach wenigen Minuten Amid, nach 12 Stunden 93% der Theorie. F. 216—217° (korr.). — *Dimethylester der Dimethylmalonsäure*; aus der S., Thionylchlorid u. Methylalkohol oder mittels Methylalkohol u. H_2SO_4 ; gibt bei 24-stdg. Stehen mit konz. NH_3 81% des *Diamids* (farblose Kristalle, F. 263°, korr.). — *Diäthylmalonsäuredimethylester*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, aus Diäthylmalonsäure, Thionylchlorid und Methylalkohol oder Methylalkohol u. H_2SO_4 ; farbloses, schwach riechendes Liquidum, Kp. 204—205°, verhält sich resistent gegen NH_3 . — *Methyläthylmalonsäuredimethylester*; aus Methyläthylmalonsäure, Thionylchlorid u. Methylalkohol zu 53% Ausbeute; neben ihm entsteht *Methyläthylmalonaminsäuremethyl-ester* (sll. in W.), der mit NH_3 in weiteres Diamid übergeht. (Monatshefte f. Chemie 27. 31—48. 30/1. 1906. [14/12.* 1905.] Prag. Chem. Lab. d. deutsch. Univ.)
BLOCH.

Fred. Swarts, *Über die Difluorchloressigsäure*. Die B. von *Difluorbromessigsäure* erfolgt mit sehr schlechter Ausbeute, wenn Br auf Difluoressigsäure bei 160° während 40 Tagen in Ggw. von Fe einwirkt. Das Glas des Gefäßes nimmt an der Rk. teil, das Eisenbromür verwandelt sich teilweise in Fluorür, und in erster Linie entstehen bromierte Essigsäuren. — *Difluorchloressigsäure*, $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$, bildet sich, wenn man in einem Glasballon, den man dem direkten Sonnenlicht aussetzt, über wasserfreie Difluoressigsäure Cl_2 füllt. Die Umsetzung von 12 g der S. erfordert ca. 1 Monat. Das Glas wird nicht angegriffen. F. 22,5°, Kp. 121,5°. Die S. ist flüchtiger als die anderen trisubstituierten Essigsäuren und raucht an der Luft. Sie ist stärker ionisiert als die Dichlorfluoressigsäure, $\text{CFCl}_2\cdot\text{COOH}$. Die Salze, durch Neutralisieren mit Carbonaten erhalten, sind sll. in A. und W. Aceton und Ä. fallen sie nicht aus alkoh. Lsg., Bzl. nur, wenn es in starkem Überschufs angewendet wird. *K-Difluorchloracetat*, sll., bildet leicht übersättigte Lsg., nicht zerfließlich. *Na-Salz*, hygroskopisch. *Ba-Salz*, weiße, kristalline, sich verflüssigende M. Das *Ag-Salz* ist sehr unbeständig und zerfällt unmittelbar nach seiner B. in wss. Lsg. nach folgender Gleichung:



in alkoh. Lsg. tritt Esterifikation der durch HCl freigemachten Difluorchloressigsäure ein. Dieselbe Hydrolyse erfahren auch die Salze der Alkalien und Erdalkalien, wenn man sie mit einem Überschufs von NaOH erhitzt. Die Überführung der S. in Formiate und trihalogenierte Methane gelang nicht. Wird das Cl-Atom in dem Radikal $-\text{CClF}_2$ durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so spaltet sich sofort HF ab. Die so entstandene Fluorsäure zers. sich unmittelbar bei Berührung mit W.

Vf. hat noch feststellen können, daß auch bifluorierter A. beim Chlorieren unter der Einw. direkten Sonnenlichtes Difluorchloressigsäure liefert. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 42—51. 6/1.* 1906. [10/12. 1905.] Gent. Lab. de chimie générale de l'Univ.)
LEIMBACH.

E. E. Blaise u. A. Courtot, *Über die Konstitution der Dimethylvinylessigsäuren*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1904. II. 692.) Nachzutragen ist folgendes. *Brenzerebinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp. 207°, Kp_{23} . 111°; das Ca-Salz, $(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, verliert entgegen den Angaben der Literatur bei 100° nur 2 Mol. (nicht 2,5 Mol.) Kristallwasser, den Rest gegen 130°. *Phenylhydrazid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, aus den Komponenten bei 130°, Kristalle aus Ä. + PAe., F. 105°. *Isocaprokaktan*,

F. 6°, Kp. 203—204°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 151—56. 5/3. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

J. Bougault, Über ein Antimontartrat. Bei dem Vers., die Brechweinsteinsäure, $C_4H_5O_7Sb$, nach den Angaben von GUNTZ (Ann. Chim. Phys. [6] 13. 388; C. 87. 405) darzustellen, machte Vf. die Beobachtung, daß dieser Körper keine einheitliche Verb., sondern ein Gemisch eines Antimontartrats mit dem Äthylester eines solchen ist, daß der A. also nicht nur die überschüssige Weinsäure gel., sondern auch das Reaktionsprod. mehr oder weniger esterifiziert hatte. Verwendet man indessen zum Auswaschen der überschüssigen Weinsäure Aceton anstatt A., so erhält man eine einheitliche Verb. von der Zus. $C_4H_5O_6Sb$. Der Mindergehalt von 1 Mol. H_2O ist ohne Zweifel auf eine innere Esterifizierung zwischen einer Carboxyl- und Alkoholgruppe des Weinsäuremoleküls zurückzuführen. Das vom Vf. dargestellte Salz $C_4H_5O_6Sb$ bildet kleine Blättchen, die in etwa 125 Tln. W. langsam, aber völlig l. sind; die wss. Lsg. ist beständig und trübt sich beim Kochen nicht. In Berührung mit einer zur Lsg. unzureichenden Menge W. zers. sich das Salz; der nicht gel. Teil enthält mehr Sb, als der gel. Das Salz löst sich rasch in der theoretischen Menge wss. $KHCO_3$ -Lsg., ebenso in Natriumacetatlsg.; Antimonäthyltartrat gibt unter den gleichen Bedingungen einen Nd. von $HSbO_3$. — A. ist also bei der Darst. von Antimontartrat zu vermeiden. Es ist zweifelhaft, ob die Verb. $C_4H_5O_7Sb$ in reinem Zustande überhaupt erhalten worden ist; wahrscheinlich waren alle Prodd. dieser Zus. Gemische des vom Vf. dargestellten Salzes mit esterartigen Verbb. Auf die gleiche Ursache dürfte auch der von GUNTZ bei der Best. der Lösungswärme von Sb_2O_3 in Weinsäure beobachtete Unterschied zwischen dem von ihm und dem von BERTHELOT ermittelten Wert zurückzuführen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 585—86. [5/3.*])

DÜSTERBEHN.

E. Duvillier, Über die Dimethylamino- α -buttersäure. α -Brombuttersäure reagiert bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit einer konz. wss. Dimethylaminlsg. unter B. von Dimethylamino- α -buttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N(CH_3)_2) \cdot COOH$. Zur Isolierung der S. kocht man die Reaktionmasse mit überschüssigem Barytwasser, solange sich noch Dimethylamin entwickelt, fällt das Ba genau durch H_2SO_4 aus, digeriert das Filtrat mit einem geringen Überschuss von Silberoxyd, entfernt das gel. Ag durch H_2S und dampft zur Sirupkonsistenz ein. Diesen Rückstand behandelt man etwa 8 Stunden lang bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur mit frisch gefälltem Cuprihydrat, dampft die Lsg. bei gelinder Wärme ein u. läßt das Kupfersalz über H_2SO_4 kristallisieren. Die durch Zers. des Kupfersalzes mittels H_2S gewonnene, reine Dimethylamino- α -buttersäure kristallisiert über H_2SO_4 in aus feinen Nadeln zusammengesetzten hygroskopischen Krusten, ll. in W. u. A. $C_6H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, zu Warzen vereinigte Blättchen, l. bei 18° in 17,93 Tln. W., ll. in A., wl. in absol. Ä. $(C_6H_{13}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, dunkel orangefarbene, klinorhombische Kristalle aus W., l. bei 12° in 0,85 Tln. W., ll. in A. $C_6H_{13}O_2N \cdot HCl$, aus Nadeln bestehende Kristallmasse, sll. in W. und A. $(C_6H_{13}O_2N)_2Cu \cdot 2H_2O$, dunkelblaue Blättchen, die erst oberhalb 100° wasserfrei werden, l. bei 13° in 3,45 Tln. W., bei 14° in 2,07 Tln. A.; in der Siedehitze tritt eine teilweise Reduktion der wss. Lsg. ein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 156—59. 5/3.)

DÜSTERBEHN.

Rudolf Ofner, Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker. (III. Abhandlung.) Äthylphenylhydrazin reagiert mit Glucose in essigsaurer Lsg. unter Osazonbildung viel leichter und in viel kürzerer Zeit als Methylphenylhydrazin (Monatshefte f. Chemie 25. 1153; 26. 1165; C. 1905. I. 355; II. 1668). Die Ausbeute, ca. 60%, aus Glucose ist hier ebensogut wie die aus Fruk-

tose. Aus neutraler Lsg. der Glucose erhält man dagegen das Glucoseäthylphenylhydrazon, welches sich aus äthylalkoh. Lsg. mit 1 Mol. Kristallalkohol, aus methylalkoh. Lsg. nur mit $\frac{1}{2}$ Mol. Methylalkohol abscheidet. — Die Darst. dieses Osazons aus Glucose ist ein weiterer Beweis für die Unrichtigkeit des von NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 959; C. 1902. I. 860) ausgesprochenen Satzes, sek. asymmetrische Hydrazine könnten nur mit Ketosen, nicht mit Aldosen Osazone bilden.

Glucoseäthylphenylhydrazon, $C_{14}H_{23}O_5N_2$; aus Glucose, 90%igem A. und frisch gereinigtem Äthylphenylhydrazin bei zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß. Weifse, bei Luftabschluß ziemlich haltbare Nadeln aus absol. A. mit 1 Mol. Kristallalkohol; sintern bei 80°, sind bei 110° geschmolzen; F. der bei 100° getrockneten, alkoholfreien Verb. 116—118°; beständigere Tafelchen mit $\frac{1}{2}$ Mol. CH_3OH in methylalkoh. Lsg. dargestellt und aus wenig Methylalkohol kristallisiert vom F. 112—116°. — *Glucoseäthylphenylosazon*, $C_{22}H_{30}O_4N_4$; man löst 3,6 g Fruktose in 15 ccm W., gibt 8,2 g Äthylphenylhydrazin, 8 ccm 50%ige Essigsäure u. 2 ccm A. zu und schüttelt, oder man löst 1,8 g Glucose in 12 ccm W., versetzt mit 4,2 g Äthylphenylhydrazin, 4 ccm Eg. und 3 ccm A., läßt in geschlossenem Kolben ca. 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, setzt das 10-fache Volumen W. zu und schüttelt, oder man erwärmt das Reaktionsgemisch 3—5 Minuten auf dem Wasserbade. Citronengelbe Nadeln (aus Essigester), F. 143°. (Monatshefte f. Chemie 27. 75—80. 30/1. 1906. [14/12.* 1905.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

Berthelot, *Die Kohlenstoffsuboxyde*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die bisher dargestellten, zum Teil von ihm näher untersuchten Kohlenstoffsuboxyde (vgl. Ann. Chim. Phys. [5] 10. 72 u. [6] 24. 126; C. 91. I. 779), begrüßt dann die Entdeckung des neuen Suboxyds C_2O_2 von DIELS u. WOLF (S. 1005), welches seiner Bildungsweise nach ein *Malonsäureanhydrid* sei, u. bemerkt dazu, daß es nicht zugänglich sei, dieser Verb. allein den Namen „Kohlenstoffsuboxyd“ beizulegen, da dieser Ausdruck die Bezeichnung für eine ganze Familie von bereits bekannten und zukünftigen Verbb. sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 533—37. [5/3.*]) DÜSTERBEHN.

E. H. Büchner, *Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel*. Vf. hat verschiedene anorganische und organische Substanzen sowohl fl. als feste auf ihre Löslichkeit in fl. CO_2 geprüft u. teilt die untersuchten Systeme in 3 Gruppen: a) Vollständige Mischbarkeit in fl. Zustände, und eine Löslichkeitslinie, welche über ihre ganze Breite unter der kritischen Linie läuft, zeigt sich bei p-Dichlorbenzol, Essigsäure(?), Kampfer(?), Äthylalkohol(?), CS_2 (KUENEN), Äther, Amylen, Acetylen, Benzol, p-Xylol. b) Die Löslichkeitslinie schneidet die kritische: es gibt eine kritische Temperatur einer gesättigten Lsg. bei Naphtalin, Phenanthren, Jodoform, p-Dibrombenzol, Borneol, substituierten Phenolen (außer Nitrophenol), p-Chlor-(Brom-)nitrobenzol, 1,2,3- u. 1,3,2-Dichlornitrobenzol, Phtal- u. Bernsteinsäureanhydrid, α -Naphthylamin, Harnstoff, Benzamid u. fast allen anorganischen Substanzen, Gase ausgenommen. c) Beschränkte Löslichkeit der Fl. findet sich bei: Propyl-, Butyl-, Isobutylalkohol, Bromoform, alles Systeme, bei welchen die Löslichkeit bei Erwärmung zunimmt; ferner bei Urethan, Thymol, o-Nitrophenol, Nitrobenzol, den unter b) nicht genannten Mono- u. Dichlornitrobenzolen, o-Bromnitrobenzol, wo die gegenseitige Löslichkeit bei Erhitzung abnimmt. Es scheinen also die flüchtigen Substanzen in allen Verhältnissen in fl. CO_2 l. zu sein (Alkohole und W. ausgenommen); nicht oder wenig flüchtige aber sind im allgemeinen fast unl. Der Lage des F. entsprechend, bleibt entweder neben der Lsg. in CO_2 die feste Substanz bestehen, oder es bildet sich eine zweite fl. Schicht. Jenes geschieht im allgemeinen bei Verbb. mit FF., höher als ca. 60°; bei solchen Systemen finden wir dann auch die

von SMITS entdeckte Erscheinung einer kritischen Temperatur bei einer gesättigten Lsg. (Typus: Ätheranthrachinon).

2. Der bis jetzt als selten betrachtete Entmischungstypus mit einem unteren kritischen Punkte wurde bei der CO_2 sehr oft beobachtet. — 3. Es wurden verschiedene Beispiele gefunden, bei denen ein unterer kritischer Punkt bei unterkühlten Fl. auftrat. — 4. Die fl. CO_2 unterscheidet sich stark von anderen kondensierten Gasen, wie SO_2 und NH_3 , welche anorganische Salze leicht lösen, oder wie HCl , HBr , HJ , H_2S , in denen viele organische Körper reichlich l. sind. Es steht, im Gegenteil, dem fl. Cyan näher, das ebenfalls nur ein sehr geringes Lösungsvermögen zeigt.

Aus den Einzelresultaten der Unters. sei folgendes mitgeteilt: Carbonate wie CaCO_3 und Na_2CO_3 , Halogensalze wie KBr , KJ und HgJ_2 waren in CO_2 unl. die Löslichkeit von Jod beträgt noch nicht 5%. C_6H_6 und CO_2 , von denen DEWAR (1880) behauptet hat, dafs sie zwei fl. Schichten bilden, mischen sich wahrscheinlich in allen Verhältnissen. p-Xylol, Amylen und Pentan zeigen ebenfalls nur eine fl. Phase: 38% C_6H_{10} in CO_2 -Lsg. kritische Temperatur T_k 103°, 31,5% C_6H_{12} in CO_2 -Lsg. T_k 85°, 47,5% 100°, 80% 160°. Die Lsg. mit 31,5 u. 47,5% C_6H_{12} wird bei -75° ganz fest, die Lsg. mit 80% C_6H_{12} ist noch bei -90° fl. Phenanthren ist praktisch unl. Eine Lsg. mit 1% Naphtalin, T_k 33,5°, war schon unter 0° gesättigt. Die erste kritische Temperatur der gesättigten Lsg. liegt bei 34,5°, der zweite kritische Punkt niedriger als 64° u. bei kleinerer Konzentration als 54%. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in CO_2 -Lsg. entmischt sich nicht im Temperaturgebiet von -60 bis +200°, eine Lsg. mit 36,5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ entmischt sich bei -24°, mit 57,5% bei -30°, Isobutylalkohol zeigt Entmischung in 51,5%ig. Lsg. bei -22°, Butylalkohol in 29,4%ig. Lsg. bei -19°, in 38,3%ig. Lsg. bei -17°, in 44,5%ig. Lsg. bei -20°, der obere kritische Punkt liegt etwa bei -18° mit ca. 35%ig. A. Aus den Vers. ergibt sich die Analogie der fl. CO_2 mit CS_2 .

Lävulinsäure zeigt schon bei Zimmertemperatur zwei fl. Schichten, Essigsäure löst sich schon bei -18° zu 21%. Salol ist nur beschränkt l., T_k der einen Schicht 33°. Urethan (F. 54°) zeigt einen unteren kritischen Punkt. Eine Lsg. mit 4% Urethan ist bei 23,5° gesättigt u. teilt sich bei 30,5° in zwei Schichten, von denen sich die obere bei 37° wieder ganz in Dampf verwandelt, während die untere, die fl. Urethan mit gelöstem CO_2 ist, bis zu ihrer gewöhnlichen kritischen Temperatur bestehen bleibt. Bei 25° zeigt das System mit 24% Urethan einen Quadrupelpunkt, an dem festes u. geschmolzenes Urethan unter fl. CO_2 u. ihrem Dampf existieren. Harnstoff und Benzamid sind unl., p-Toluidin hat einen Quadrupelpunkt bei 32°, Diphenylamin und α -Naphtylamin sind swl. Das System Bromoform- CO_2 , das seinen Quadrupelpunkt bei -5° hat, ist mit 3,7% CHBr_3 bei -32° gesättigt und hat dann T_k 36°; mit 4,9% bei -30°, T_k 37°; mit 35,2-67,7% bei -5°; mit 92,1% bei -3,5° gesättigt. Es ist wahrscheinlich, dafs sich die gegenseitige Löslichkeit bei Temperatursteigerung vergrößert. Jodoform ist unl. Die Löslichkeitskurve für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, deren eigentümlicher Verlauf aus den nachfolgenden Daten hervorgeht, bleibt ganz unter der kritischen Linie: mit 1,2% gesättigt bei -33°, T_k 34°, mit 8,5% bei 5°, $T_k > 70^\circ$, mit 34,3% bei +22°. Die Löslichkeit von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ist viel kleiner als die von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, entsprechend der Regel von CARNELLEY und HENRY, dafs die Reihe der Löslichkeiten = der Reihe der FF. Eine kritische Temperatur der mit 1,5% gesättigten Lsg. tritt bei 33° auf.

Für o-Chlornitrobenzol liegt der Quadrupelpunkt bei 7° mit 11%ig. fl. Phase, die Löslichkeit der zweiten $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{Cl}$ -reicheren Fl. in der ersten nimmt bei höherer Temperatur ab. Bei 2° ist alle feste Substanz in Lsg. gegangen. Bei 23° trennt sich die eine Fl. in 2 Schichten. Mit dem System des ähnlich wie die o-Verb. sich verhaltenden m-Chlornitrobenzols, konnte Vf. einen unteren kritischen Punkt meta-

stabiler Fl. konstatieren. Ein Gemisch mit 38% $C_6H_4NO_2Cl$ über 18° erwärmt, löst aus 3 Phasen bei $10,5^\circ$ eine einzige homogene, fl. Phase entstehen, welche erst unter 0° plötzlich auskristallisiert, sich aber, falls man sie vor dem Auskristallisieren wieder erwärmt, bei $10,5^\circ$ wieder in zwei Schichten zu trennen beginnt. p-Chlornitrobenzol zeigt wieder eine gesättigte Lsg. mit einer kritischen Temperatur 37° . Die Löslichkeitskurve ist entsprechend dem höheren F. wieder aufgerückt. Wenn es auch in diesem System keine nebeneinander bestehenden Fl. gibt, so ist die p-Verb. wahrscheinlich doch zu derselben Klasse zu rechnen, wie die o- und m-Verb. o-Bromnitrobenzol zeigt einen Quadrupelpunkt bei 17° , bei Temperaturen unter 0° mischen sich auch hier die Fl. vollständig. T_k der ersten Fl. (Lsg. in CO_2) $33,5^\circ$. p-Bromnitrobenzol ist unl. Die 6 Dichlornitrobenzole zeigen im allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Monochlorderivate. Der Quadrupelpunkt liegt bei dieser Klasse von Verbb. ca. 27° unter dem F. Bei $1,4-C_6H_4ClNO_2$ und $1,3,2-C_6H_3Cl_2NO_2$ erreicht die Lsg. die kritische Temperatur, bevor sie zu dem Quadrupelpunkt gelangen kann. Also wird dieser unmöglich. Wenn $1,2,3-C_6H_3NO_2Cl$ eine Ausnahme macht, so hängt dies vielleicht mit der kleineren Löslichkeit zusammen. Die Fl. der Systeme $1,2,4$ - u. $1,4,2-C_6H_3Cl_2NO_2 + CO_2$ lassen sich wieder unterkühlen und mischen sich unter 0° vollständig. Nitrobenzol selbst zeigt ebenfalls beschränkte Mischbarkeit, bei 30° bildet eine Lsg. mit 28% $C_6H_5NO_2$ zwei Schichten und einen unteren kritischen Punkt. Borneol ist swl., ein 3%ig. System wird aber bei 70° vollständig homogen. Thymol mit einem Quadrupelpunkt bei 28° ist beschränkt l., ebenso m-Chlorphenol. Das o-Nitrophenol + CO_2 -System ist in 1,9%ig. Lsg. bei -52° gesättigt, T_k 39° ; in 4,2%ig. Lsg. bei $-8,5^\circ$; in 8,4%ig. Lsg. bei $+11,5^\circ$, Entmischungstemperatur $32,5^\circ$; in 21,2%ig. Lsg. bei 14° , Entmischungstemperatur 25° ; in 33,8%ig. Lsg. bei 15° , Entmischungstemperatur 26° ; in 60,7%ig. Lsg. bei 20° gesättigt. Die Löslichkeitskurve zeigt die von ALEXANDEJEV beim System Salicylsäure-Wasser aufgefundene Eigentümlichkeit, in dem Konzentrationsgebiet, wo später Entmischung auftritt, fast horizontal zu verlaufen. (Z. f. physik. Ch. 54. 665—88. 13/3. 1906. [Okt. 1905.] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

J. Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Silicium. X. Teil. Siliciumthiocyanat. Siliciumthiocyanat*, $Si(SCN)_4$, entsteht am besten durch langes Digerieren von Bleithiocyanat und Siliciumtetrachlorid in Bzl. Das Bleisalz reagiert hierbei nur mit einer Thiocyangruppe, u. als Nebenprod. entsteht die gelbe kristallinische Verb. $PbCl(SCN)$, während das Siliciumthiocyanat in Lsg. bleibt. Letztere Verb. bildet weiße Kristalle, die sich mit Feuchtigkeit unter Gelbfärbung zers. F. $143,8^\circ$ (korr.), Kp. $314,2^\circ$ (korr.). Nach den Rkk. der Verb. kommt der Thiocyangruppe die angegebene Konstitution zu, während sich früher beim Phosphortrithiocyanat eine Art Tautomerie ergeben hatte. (Proceedings Chem. Soc. 22. 17—18. 29/1. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

Ernst Schmidt, *Über Xanthinbasen*. Durch die Publikation von BERGELL u. RICHTER über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und diuretischer Wrkg. in der Puringruppe (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 1. 655; C. 1905. II. 346) veranlaßt, teilt Vf. die Ergebnisse seiner in Gemeinschaft mit W. Schwabe ausgeführten Arbeit über Alkyltheophylline mit, sich die Publikation der Gesamtunterss. vorbehaltend. Die Alkyltheophylline wurden zum geringen Teil durch Einw. von Jodalkyl auf Theophyllinsilber, zum größeren Teil durch Alkylierung von Theophyllinkalium in Ggw. von A. dargestellt. — *Äthyltheophyllin*, $C_7H_7(C_2H_5)O_2N_4$, weiße Nadeln, F. 154° , ll. in h., etwas schwerer in k. W. $C_6H_3O_3N_4 \cdot HCl + 2H_2O$, weiße Nadeln, in Ggw. von W. ebenso wie das Hydrobromid und Sulfat in die

Komponenten zerfallend. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot HBr$, weiße Nadeln. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot H_2SO_4$, weiße Nadeln. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$, gelbe Nadeln, F. 224°. $(C_9H_{12}O_2N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, rotgelbe Tafeln, F. gegen 274°. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot HgCl_2$, weiße Nadeln. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot Hg(CN)_2$, farblose Nadeln. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot AgNO_3$, durchsichtige, rhombische Tafeln. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot CH_3J$, bläsigelbe Nadeln, F. 182°. $C_9H_{12}O_2N_4 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 190°. $(C_9H_{12}O_2N_4 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, dunkel rotgelbe Nadeln, F. gegen 250°. Ein Jodäthylat liefs sich nicht darstellen.

Isopropyltheophyllin, $C_7H_7(C_3H_7)O_2N_4$, Nadeln, F. 99—100°, ll. in W. — *Isopropyltheophyllin*, Nadeln, F. 140°, ll. in W. — *Benzyltheophyllin*, $C_7H_7(C_6H_5)O_2N_4$, weiße, dem Kaffein sehr ähnliche Nadeln, F. 158°, swl. in W. $C_{14}H_{14}O_2N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 104°, zerfällt wie das Pt-Salz in verd. Lsg. in seine Komponenten. $(C_{14}H_{14}O_2N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, rotgelbe Nadeln, F. gegen 250°. (Apoth.-Ztg. 21. 213—14. 17/3. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Gilbert Thomas Morgan u. William Ord Wootton, *Ein Beitrag zum Studium der beständigen Diazoverbindungen. Vorläufige Notiz. p-Aminobenzamid*, von dem früher (J. Chem. Soc. London 87. 938; C. 1905. II. 467) ein beständiges Diazocarbonat und ein entsprechendes Nitril beschrieben worden sind, liefert auch ein *Diazoniumpikrat*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_3$, das bei Ggw. von HCl gefällt wird. Dasselbe ist unl. in W. und kristallisiert aus A. in gelben Nadeln, die sich bei 132° zers. Es explodiert nicht auf Schlag. Die alkal. Lsg. liefert mit β -Naphтол einen Nd. von *Benzoyl-p-aminobenzolazo- β -naphтол*. Quecksilberacetamid liefert mit den Diazoniumlsgg. beständige, wl. Additionsprodd., wie z. B. $C_6H_5 \cdot N_2Cl$, $Hg(NHCO \cdot CH_3)_2$ aus Benzoldiazoniumchlorid. Ähnliche Verb. liefern die substituierten Aniline und ihre Homologen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 23. 29/2. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) POSNER.

H. W. Bresler, W. H. Friedemann und J. Mai, *Über die Einwirkung von Diazohydraten auf Oximinoverbindungen*. Die in früheren Abhandlungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3418; 25. 1685; 32. 1546; C. 92. I. 169; II. 109; 99. II. 101) beschriebene Rk. wurde weiter untersucht, und es ergaben sich folgende Erfahrungen: 1. Die Einführung positiver Gruppen in die Oxime übt einen günstigen Einfluss auf den Verlauf der Rk. aus. — 2. Negative Radikale schwächen die Reaktionsfähigkeit der Oxime u. können dieselbe ganz aufheben. — 3. Beständige Verb. erhält man nur bei den niederen Gliedern der homologen Reihen.

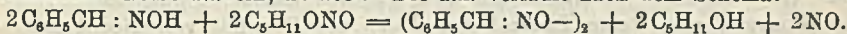
Dargestellt wurden folgende Verb.: *3-Methylbenzoldiazobisacetoxim*, $C_{13}H_{20}O_2N_4$. B. aus Acetoxim und diazotiertem m-Toluidin in Ggw. von NaOH (das Rohprod. wird durch Lg. von Nebenprodd. befreit). Gelbliche Nadeln aus A., F. 125°, ll. in Ä., Bzl., schwerer in A. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. blau. — *2-Methylbenzoldiazobisacetoxim*, $C_{13}H_{20}O_2N_4$. B. analog voriger Verb. aus o-Toluidin. Gelbe Nadeln (aus Ä.), F. 89°, l. in Ä., Bzl., Lg. Eisenrk. grünblau. Die Verb. ist sehr zersetzlich. — *2,5-Dimethylbenzoldiazobisacetoxim*, $C_{14}H_{22}O_2N_4$, aus diazotiertem Amino-p-xylol und Acetoxim. Gelbliche Nadeln, F. 99°, ll., sehr zersetzlich; Eisenrk. blaugrün. — *2,4-Dimethylbenzoldiazobisacetoxim*, $C_{14}H_{22}O_2N_4$, Blättchen (aus A. + Ä.), F. 87°. — *Pseudocumoldiazobisacetoxim*, $C_{15}H_{24}O_2N_4$, bräunliche Nadeln (aus Lg.), F. 98°. — *4-Methoxybenzoldiazobisacetoxim*, $C_{13}H_{20}O_2N_4$, aus diazotiertem p-Anisidin und Acetoxim; Kristalle (aus Methylalkohol), F. 125°, Eisenrk. grünblau, dann violett. — *4-Äthoxybenzoldiazobisacetoxim*, $C_{14}H_{22}O_2N_4$, fast farbloses Kristallpulver (aus A.), F. 125—127°. — *p-Carboxybenzoldiazobisacetoxim*, $C_{13}H_{18}O_4N_4$, aus diazotierter p-Aminobenzoesäure und Acetoxim. Weißgelbes Pulver, ll. in h. A., Bzl., unl. in Lg., Ä.; die Lsg. des NH_4 -Salzes gibt mit $FeCl_3$ einen schwarzen, mit Cu-Acetat einen grünschwarzen, mit Sublimat einen gelben Nd. Das Ag-Salz,

Ag·C₁₃H₁₇O₄N₄, verpufft beim Erhitzen. — *Benzoldiazobismethyläthylketoxim*, C₁₄H₂₂O₃N₄, aus Diazobenzol und Methyläthylketoxim. Kristalle aus 75%ig. A., F. 95°. Eisenrk. blaugrün. — *Benzoldiazobisdäthylketoxim*, C₁₆H₂₆O₃N₄, Kristalle, F. 55°, Eisenrk. grünblau, dann grün. — *p-Toluoldiazobispropionaldoxim*, C₁₃H₂₀O₃N₄, aus diazotiertem p-Toluidin und Propionaldoxim. Farblose Kristalle (aus Lg.), beginnt bei 74° zu schm. und zers. sich dann bald; ll. in Bzl., Ä. — *Benzoldiazobis-4-dimethylaminobenzaldoxim*, C₂₄H₃₈O₃N₆, aus Diazobenzol und Dimethylaminobenzaldoxim. Schwach gelbe Nadeln (aus Chlf. + CH₃·OH), F. 183—185°, swl. — *p-Toluoldiazobisdimethylaminobenzaldoxim*, C₂₆H₄₀O₃N₆, gelbe Nadeln (aus Chlf. + CH₃·OH), F. 167°. — *4-Methoxybenzoldiazobis-4-dimethylaminobenzaldoxim*, C₂₅H₃₀O₃N₆, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 162°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 876—83. 3/10. [20/2.] Bern.)

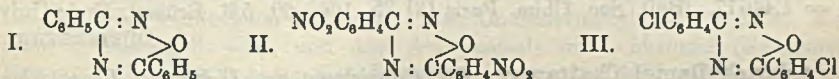
PRAGER.

Hartwig Franzen und F. Zimmermann, Über die Einwirkung von Amylnitrit auf Oxime. (Vorläufige Mitteilung.) (Vergl. MINUNNI u. CIUSA, S. 233.) Benzaldoxim liefert in Ä.- oder Bzl.-Lsg. mit Amylnitrit unter Kühlung *Azobenzonylhyperoxyd*, in der Wärme dagegen *Dibenzonylazoxim*, indem wohl auch in diesem letzteren Falle zunächst *Azobenzonylhyperoxyd* entsteht und sich unter Wasserabspaltung umlagert.

Zur Darst. von *Azobenzonylhyperoxyd*, C₁₄H₁₂O₂N₂ = (C₆H₅CH : NO—)₂, wurden 10 g Benzaldoxim in Ä. unter Kühlung mit W. der Einw. von 15 g Amylnitrit überlassen. Gelbe Nadeln, F. 105°. Die Rk. verläuft nach dem Schema:



Dieselbe Verb. entsteht auch bei Einw. von Äthylnitrit, während beim 4-stdg. Kochen von Benzaldoxim (10 g) in Bzl. mit Amylnitrit (10 g) am Rückfluskühler das *Dibenzonylazoxim*, C₁₄H₁₀ON₂ (Formel I.), F. 108°, entstand. Analog wurden aus m-Nitrobenzaldoxim mit Amylnitrit a) in der Kälte das *m-Nitrozobenzonylhyperoxyd*, C₁₄H₁₀O₂N₂ = (NO₂C₆H₄CH : NO—)₂, gelblichweißer Körper, F. 124°, unl. in A., Ä., Lg. und Bzl., und b) bei 2-stünd. Kochen das *m-Nitrodibenzonylazoxim*, C₁₄H₈O₂N₄ (Formel II.), aus Xylol gelblichweiße Nadeln, F. 184°, unl. in W., A., Ä., Lg., ll. in h. Xylol. — Das bei längerem Sieden von m-Chlorbenzaldoxim (10 g) in Bzl. mit 15 g Amylnitrit am Rückfluskühler erhaltene *m-Chlordibenzonylazoxim*, C₁₄H₈ON₂Cl₂ (Formel III.) bildet einen weißen Nd., F. 115°. —



Bei Einw. von Amylnitrit (und ebenso Äthylnitrit) auf Anisaldoxim in Ä. unter Kühlung mit W. entsteht das *p-Methoxyazobenzonylhyperoxyd*, C₁₆H₁₆O₄N₂ = (CH₃OC₆H₄CH : NO—)₂, braune, glänzende Blättchen, F. 119,5°. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 253—56. 24/2. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

A. Vial, Über einige Salze der o-Benzolsulfosäure. Die im folgenden beschriebenen Salze sind entweder aus der freien S. und dem betreffenden Carbonat oder durch Umsetzung des Ba-Salzes mit dem betreffenden Sulfat dargestellt worden. — (C₆H₅O₄S)₂Ba·H₂O, weiß, durchscheinende Tafeln oder aus Nadeln zusammengesetzte Kristallmassen, l. in W. von 15° zu 10%, in W. von 100° zu 60%. — (C₆H₅O₄S)₂Sr·3H₂O, weiß, orthorhombische Kristalle, a : b : c = 2,026 : 1 : 0,6923, l. in W., oder kleine, weiß, tannennadelähnliche Kristalle. — (C₆H₅O₄S)₂Ca·3H₂O, weiß, aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Kristallmasse, l. in W. mit gelber Farbe. — (C₆H₅O₄S)₂Pb·H₂O, weiß, aus feinen Nadeln zusammengesetzte, wattenähnliche Kristallmasse, l. in W. — C₆H₅O₄S·Ag, weiß, am Licht sich schwärzende

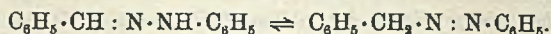
Kristallmasse, ll. in W. — $(C_6H_5O_4S)_2Cu \cdot 2,5H_2O$, gelblichgrüne, monokline Prismen, $a:b:c = 1,9335:1:1,7312$, $zx = 90^\circ 46'$. — $(C_6H_5O_4S)_2Cd \cdot 2H_2O$, weisse, tannennadelähnliche Kristalle, l. in W. — $(C_6H_5O_4S)_2Fe \cdot 2H_2O$, schwarze, durchscheinende Blättchen, l. in W. mit schwach grünlicher Farbe. — $(C_6H_5O_4S)_6Al_3 \cdot 14H_2O$, schwach grauweiße, aus feinen Nadeln zusammengesetzte Kristallmasse, l. in Wasser. — $(C_6H_5O_4S)_6Cr_2 \cdot 7H_2O$, grüne, körnige M., ll. in W. — $(C_6H_5O_4S)_2Ni \cdot 3H_2O$, smaragdgrüne, triklone, in W. ll. Kristalle, $a:b:c = 1,0098:1:0,6991$, $xy = 98^\circ 20'$, $yz = 86^\circ 38'$, $zx = 93^\circ 40'$. — $(C_6H_5O_4S)_2Co \cdot 4H_2O$, hyacinthenfarbene, monokline Tafeln, $a:b:c = 1,1641:1:0,5388$, $zx = 94^\circ 30'$. — $(C_6H_5O_4S)_2Mn \cdot 5,5H_2O$, schwach rosa gefärbte, triklone Kristalle. — $(C_6H_5O_4S)_2Zn \cdot 5,5H_2O$, grofse, weisse, triklone Kristalle. — $(C_6H_5O_4S)_2Mg \cdot 5,5H_2O$, weisse, in W. ll. Tafeln. — $C_6H_5O_4S \cdot Na \cdot 1,5H_2O$, weisse, orthorhombische Tafeln. — $C_6H_5O_4S \cdot Na \cdot 0,5H_2O$, weisse, fächerförmig gruppierte Nadeln. — $C_6H_5O_4S \cdot K$, weisse Blättchen oder zu Büscheln vereinigte Nadeln. — $C_6H_5O_4S \cdot NH_4$, monokline Tafeln. — $C_6H_5O_4S \cdot Li \cdot H_2O$, weisse, anscheinend monokline Tafeln. — Die kristallographischen Bestat. sind von PROST ausgeführt worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 159—65. 5/3. Lyon. Chem. Inst. Lab. von BARRAL.)

DÜSTERBEHN.

Henri Wuyts, *Einwirkung der organischen Disulfide auf die Halogenorganomagnesiumverbindungen. Methode zur Synthese der gemischten Sulfide.* Die organischen Disulfide, ausgenommen diejenigen mit sehr hohem Mol.-Gew., reagieren mit den Organomagnesiumverb. unter B. eines Gemisches von Thiol und Monosulfid. Geht man von Disulfiden mit zwei gleichen Radikalen und einer Organomagnesiumverb. aus, deren Radikal von denen des Disulfids verschieden ist, so erhält man gemischte Sulfide: $R \cdot S \cdot S \cdot R' + R' \cdot Mg \cdot X = R \cdot S \cdot R' + R \cdot S \cdot Mg \cdot X$. Aus 3 Mol. C_6H_5MgBr (32,7 g C_6H_5Br , 7,3 g Mg und 65 g Ä.) und 1 Mol. Phenyl-disulfid (21,8 g) erhält man auf diese Weise 10,3 g *Thiophenol*, Kp. 163—169° (korr.), $D_{15}^{20} = 1,081$, u. 12,3 g *Äthylphenylsulfid*, Kp. 204,5—205,5° (korr.), $D_{15}^{20} = 1,024$, aus 2 Mol. α -Naphthylmagnesiumbromid und 1 Mol. Phenyl-disulfid 9,3 g Thiophenol und 18 g *Phenyl- α -naphthylsulfid*, Kp.₄₃ 255—256°, $D_{15}^{20} = 1,167$, erstarrt bei 0° und kristallisiert dann aus A., F. 41,5°. Aus 3 Mol. Isobutylmagnesiumchlorid (27,8 g C_4H_9Cl , 7,3 g Mg, 35 g Ä.) und 12,2 g Äthyldisulfid, verd. mit dem gleichen Volumen Ä., entstanden Äthylmerkaptan u. 6 g *Äthylisobutylsulfid*, bewegliche Fl. von kräftigem, nicht unangenehmem Geruch, Kp. 132—134° (korr.), $D_{15}^{20} = 0,8337$, $n_D^{16} = 1,44677$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 166—69. 5/3. Brüssel. Freie Univ.)

DÜSTERBEHN.

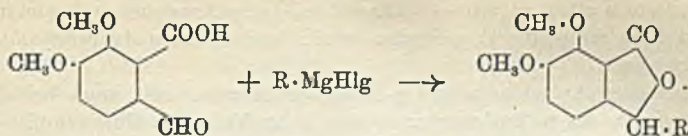
Frederick Daniel Chattaway, *Die Einwirkung des Lichts auf Benzaldehydphenylhydrazon.* Vf. hat die von FISCHER (LIEBIGS Ann. 190. 135) beobachtete Rötung der beständigen α -Modifikation des Benzaldehydphenylhydrazons näher untersucht und findet, dafs die Ggw. oder Abwesenheit von Luft ohne Wrkg. ist. Der Farbenwechsel beruht wahrscheinlich auf einer umkehrbaren Umlagerung der Hydrazinokongfiguration in die Azokongfiguration:



Wenn die Färbung ihr Maximum erreicht hat, gleicht sie der des Azobenzols. Die gegebene Erklärung wird durch die Tatsache gestützt, dafs Benzaldehyddiphenylhydrazon und Benzaldehydbenzylphenylhydrazon, bei denen der genannte Umlagerungstypus ausgeschlossen ist, am Licht keine Farbenveränderung erleiden. Vf. spricht schliesslich die Ansicht aus, dafs das Ausbleichen organischer Farbstoffe am Sonnenlicht möglicherweise auf einer ähnlichen umkehrbaren Umlagerung beruht. (Proceedings Chem. Soc. 22. 36—37. 9/2. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!)

POSNER.

E. Mermod u. H. Simonis, *Über einige Alkylmekonine*. Wie Vff. vor kurzem in Gemeinschaft mit MARBEN (S. 236) nachwiesen, reagiert die *Opiansäure* mit *Alkylmagnesiumsalzen* unter B. von *Alkylmekoninen*:



Die Ausbeuten bei den früheren Verss. waren — hauptsächlich wegen der Unlöslichkeit der getrockneten Opiansäure in Äther. — meist recht gering, sie ließen sich aber um 50% erhöhen, sobald das Gemisch während der ganzen Dauer der Umsetzung durchgerührt wurde. Zur Ausführung derartiger Rkk., wie auch zur *Darst. der Alkylmagnesiumsalze*, empfehlen Vff. daher einen App., bei welchem das Kugelrohr des Kühlers an beiden Enden so weit ausgezogen ist, daß für den hindurchgeführten Rührer nur ein ganz geringer Spielraum bleibt. In das Kühlrohr ist unten ein Loch eingeblasen und oben ein seitliches Trichterrohr eingesetzt; der Rührer wird durch eine MAMLOCKSche Turbine bewegt, an welche er mit einem Stückchen Gummischlauch angeschlossen ist. Die nach erfolgter Auflösung des Mg durch die seitliche Allonge allmählich zugegebene äth. Suspension der Opiansäure fließt durch das untere Loch im Kühlrohr in die GRIGNARDSche Lsg. ein; auf gleichem Wege wird nach beendeter Umsetzung auch das zur Zers. der entstandenen Mg-Doppelpverb. erforderliche Eiswasser + verd. Säure hinzugefügt. — Das *Äthylmekonin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$, wurde so zu 86% der Theorie erhalten; monokline Prismen aus A.; F. 98°; die in der früheren Abhandlung erwähnte, bei 48° schm. Verb. ist lediglich ein in A. ll. Nebenprod. — Das *n-Propylmekonin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$, wurde zu 70% der Theorie gewonnen; Nadeln aus A.; F. 76°. — Die Ausbeute an dem aus verd. A. in Nadeln vom F. 61,5° kristallisierenden *i-Propylmekonin* war etwas geringer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 897—99. 10/3. [26/2.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

D. Vorländer, *Über kristallinisch-flüssige Substanzen*. Das Vorkommen einer doppelbrechenden fl. Phase beim Schmelzen (vergl. O. LEHMANN, *Flüssige Kristalle*, Leipzig 1904; R. SCHENCK, *Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle*, Leipzig 1905) wurde beim Silberjodid, den Cholesterinacylen (REINITZER, *Monatshefte f. Chemie* 9. 435), und dem Azoxyanisol- und -phenetol (GATTERMANN, RITSCHKE, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 23. 1738) sowie später beim *p*-Azoxybenzoesäureäthylester (VORLÄNDER, MEYER, LIEBIGS *Ann.* 320. 122; C. 1902. I. 722; MEYER, DAHLEM, LIEBIGS *Ann.* 326. 331; C. 1904. I. 1130; LEHMANN, l. c.) beobachtet. — Die Azoxyanisole und Azoxybenzoesäureester zeigen eine teilweise Analogie, indem das Auftreten einer kristallinisch-fl. Phase durch die Azoxygruppe u. die *p*-Stellung der Substituenten hervorgerufen wird. — Die *o*- und *m*-Verbb. zeigen diese Erscheinung nicht. Während aber bei den bisher untersuchten Äthern des *p*-Azoxyphenols (s. o., sowie RISING, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 37. 43; C. 1904. I. 653) — *n*-Propyläther (1. F. 116°; 2. F. 122°) — stets ein doppelter F. gefunden wurde, bleibt bei den *p*-Azoxybenzoesäureestern diese Erscheinung auf den Äthylester beschränkt. — *FF. der p*-Azoxybenzoesäureester: *Methyl*: 203°; *n-Propyl*: 103°; *Iso-propyl*: 96°; *n-Butyl*: 105°; *Isoamyl*: 122°; *Allyl*: 88—89°; *Benzyl*: 147°.

In der Erwägung, daß die B. des kristallinisch-fl. Zustandes durch dieselben Atomgruppen hervorgerufen oder begünstigt werden könnte, welche auch andere physikalische Eigenschaften, wie Lichtbrechung, Farbe etc., beeinflussen, hat der Vff. die Ester der *p*-Azoxymzimsäure, das *p*-Azoxybenzalacetophenon, die Acylverb.

des *p*-Oxybenzalazins und die *p*-Acetyloxyzimtsäure auf obige Eigenschaft hin untersucht. Die *p*-Azoxyzimtsäureester zeigten mit Ausnahme der Benzylester einen doppelten F. und sind im Gegensatz zu dem sehr schwach gelb gefärbten Azoxybenzoesäureestern citronengelb. — Während bei dem *p*-Azoxybenzophenon u. *p*-Azoxybenzonitril kein doppelter F. gefunden wird, besitzt das *p*-Azoxybenzalacetophenon diese Eigenschaft.

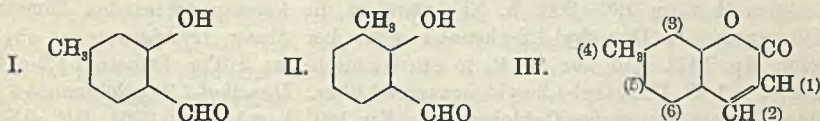
Wie bei dem Anisaldazin und *p*-Äthoxybenzalazin, tritt auch bei der *Acetyl- und Benzoylverb. des p*-Oxybenzalazins eine kristallinisch-fl. Phase auf. — *p*-Oxybenzalazin, F. ca. 268° unter Zers. — Das *p*-Acetoxybenzalazin wurde aus dem Azin und Acetanhydrid in alkal. Lsg. oder aus Acetyl-*p*-oxybenzaldehyd und Hydrazin erhalten; gelbliche Tafeln aus Bzl.; 1. F. 185°; 2. F. 192°. — Das *p*-Benzoyloxybenzalazin, aus dem Azin und Benzoylchlorid in alkal. Lsg.; Nadeln aus Bzl. oder Bzl. + Chlf.; 1. F. 227°; 2. F. ca. 290°. — *p*-Benzosulforyloxybenzalazin, F. 167°. — *p*-Carboxäthylloxybenzalazin, F. 170°. — Das aus Salicylaldehyd dargestellte *o*-Methoxybenzalazin (F. 143°) und *o*-Acetoxybenzalazin (F. ca. 190°), sowie die entsprechenden *m*-Verbb. zeigen nicht die Eigenschaften des doppelten F. — Das Anisaldazin verliert diese Eigenschaft durch Einführung O-haltiger Reste (Azin aus Piperonal, F. 203°, aus Vanillin, F. 176°, aus Acetylvanillin, F. 158°) oder beim Ersatz von OCH₃ durch NH₂, N(CH₃)₂ u. NO₂ (*p*-Aminobenzalazin, F. ca. 248° [vergl. dazu WALTHER, KAUSCH, J. f. pr. Chem. [2] 56. 113; C. 97. II. 938], *p*-Dimethylaminobenzalazin, F. 250—253° unter Zers., *p*-Nitrobenzalazin, F. ca. 300° unter Zers.). — Die *p*-Acetylcumarsäure (F. ca. 195°) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus W. zwischen 200 u. 205° zu einer trüben Fl.; beim Erkalten der über dem F. erhitzten, klaren Fl. verwandelt sich ein Teil in die anisotrope, doppelbrechende Fl., ein Teil erstarrt kristallinisch. — Im Gegensatz zu der *p*-Methoxyzimtsäure zeigen ihr Methyl- und Äthylester (LIEBIGS Ann. 294. 295) keine kristallinisch-fl. Phase. — Das gelbe *p*-Oxybenzalazin wird durch Einführung der Acyle und Alkyle fast entfärbt; die B. der anisotropen Fl. geht hier parallel mit der Entfärbung. — Der Einfluss der Oxalkyle und Oxacycle mit dem der ungesättigten Gruppen N₂O, C:C·CO, C:N·N:C entspricht nach den vorliegenden Unterss. der durch den Eintritt von Oxyalkyl etc. bewirkten gänzlichen Umgestaltung ungesättigter Verbb. im chemischen Verhalten und in der Färbung.

Die *p*-Azoxyzimtsäure (MARIE, C. 1905. II. 44) wurde durch Erwärmen einer Lsg. von 10 g *p*-Nitrozimtsäure, 12 g As₂O₃ u. 17 g NaOH in 150 ccm W. auf 70° u. Zers. des in NaOH wl. Na-Salzes mit HCl erhalten. Orangegelbes Pulver, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Ihre Ester wurden aus dem trocknen Ag-Salz (vergl. dazu LIEBIGS Ann. 326. 334; C. 1904. I. 1130) mit J oder Br-Alkylen und der 3—6fachen Menge Bzl. auf dem Wasserbade erhalten. Sie kristallisieren aus Aceton oder Eg. meist in goldgelben Nadeln, färben sich mit konz. H₂SO₄ orangerot. — *Methylester*, 1. F. 219—221°; 2. F. 254—257°. — *Äthylester*, 1. F. 141°; 2. F. 247—249°. — *n*-Propylester, prismatische Tafeln, 1. F. 123°; 2. F. 240—243°. — *Isopropylester*, 1. F. 148—150°; 2. F. 184°. — *n*-Butylester, 1. F. 110—111°; 2. F. 214°. — *Isoamylester*, 1. F. 114°; 2. F. 184—186°. — *n*-Oktylester, 1. F. 94°; 2. F. 175°. — *Cetylester*, 1. F. 105°; 2. F. 139—141°. — *Allylester*, 1. F. 124°; 2. F. 234 bis 237°. — *Benzylester*, F. 174—175°. — *Essigesterverb.*, Aryl·COOCH₂·CO₂·C₆H₅ (aus dem Ag-Salz und Bromessigester), 1. F. 146—148°; 2. F. 233—235°. — *Acetophenonverb.*, Aryl·COOCH₂·CO·C₆H₅ (aus dem Ag-Salz u. Bromacetophenon), 1. F. 229—231°; 2. F. 238°. — Die kristallinisch-fl. Phase (vergl. dazu LEHMANN, S. 428 und 672) dieser Ester ist durch große Zähigkeit, Lichtbrechung und bedeutendes Temperaturintervall ausgezeichnet. — Bei 6—8-stdg. Kochen von 9 g *p*-Nitrobenzalacetophenon mit einer wss. Lsg. von 5,5 g As₂O₃ u. 6,5 g NaOH wurde das *p*-Azoxybenzalacetophenon, C₃₀H₃₁N₂O₃, erhalten; orangegelbe, zugespitzte Blättchen aus Bzl.,

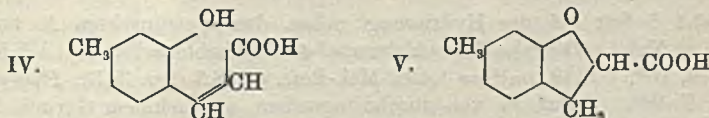
1. F. 211°; 2. F. 213°; wl. in A., l. in konz. H₂SO₄ mit blutroter Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 803—10. 4/3. [6/2.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

K. Fries und W. Klostermann, Über Cumarine aus m-Kresol. Alkylgruppen üben in ähnlicher Weise einen fördernden Einfluss auf die Cumarinbildung aus, wie dies für die Amino- u. Hydroxylreste schon durch v. PECHMANN nachgewiesen worden ist. — Die von den Vf. aus m-Kresol, Äpfelsäure, Acetessigester u. Methylacetessigester synthetisierten Methylcumarine zeigten im Verhalten gegen Alkoholate u. wss. Alkalien wesentliche Unterschiede, deren Ursachen jedoch noch nicht klar zu erkennen waren; die B. der Cumarinsäuren scheint durch den Eintritt von Methylgruppen in den Pyronring erschwert zu werden. Andererseits ging das Dimethylderivat rascher in die zugehörige Cumarsäure über als das Monomethylcumarin, während das Trimethylderivat überhaupt keine nachweisbaren Mengen einer Cumarsäure lieferte.

Bei der Darst. des *m-Homosalicylaldehyds aus m-Kresol* nach TIEMANN und SCHOTTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 770) erhält man ein Gemisch zweier isomerer Aldehyde; die hieraus leicht isolierbare Komponente der Formel I. schm., aus Bzn. umkristallisiert, bei 61°; F. des Hydrazons 161°. — Der gleichzeitig entstandene Aldehyd der Formel II. liefs sich nicht völlig reinigen; sein Hydrazon besafs die FF. 172°, bezw. 135° (vgl. ANSELMINO, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 4103; 38. 3992; C. 1903. I. 148; 1906. I. 234). — A. SCHMIDT (Dissertat., Rostock 1897), der den Aldehyd aus m-Kresol für einheitlich hielt, hat deshalb bei der Kondensation mit Na-Acetat nur ein Gemisch von Isomeren gewinnen können; das wirkliche *4-Methylcumarin* (III.) liefs sich aus dem gereinigten Aldehyd I. mit Na-Acetat, sowie aus

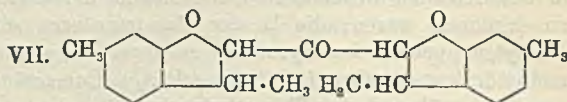
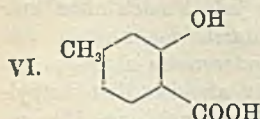


m-Kresol mit Äpfelsäure bei Ggw. von konz. H₂SO₄ darstellen. In letzterem Fall entsteht es zu ca. 40% der Theorie, wenn man bis zu lebhafter CO-Entw. anwärmt, nach beendigter Gasentbindung in Eiswasser gießt und aus verd. A. umlöst. Oft zu Täfelchen verbreiterte Nadeln; F. 128° [nach CHUIT u. BOLSING (S. 933): 126°]; sl. in Chlf., Bzl., A., Eg.; ll. in Ä., etwas schwerer in Bzn.; zeigt starken Cumaringeruch; l. in verd. NaOH bei kurzem Kochen mit gelblicher Farbe; nach 3-stdg. Kochen mit 33%ig. KOH ist fast ausschliesslich *4-Methylcumarsäure* (IV.) und — worauf die schwache Fluoreszenz des Filtrates hindeutet — nur sehr wenig *4-Methylcumarsäure* (V.) entstanden. — Trägt man es in mit wenig W. geschm. Ätznatron



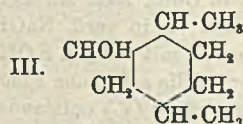
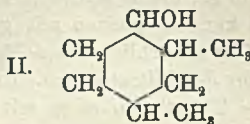
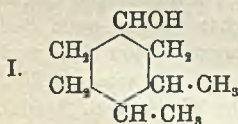
ein, so wird es zu *4-Methylsalicylsäure* (VI.) aufgespalten, die bei 177° schm.; mehrstündiges Kochen mit NaOC₂H₅-Lsg. führt das Cumarin in *4-Methylcumarsäureester* über (F. 105°), der schon durch k., 10%ig. NaOH zur *4-Methylcumarsäure* verseift wird. Nadeln aus A., die sich bei 195° zers.; sl. in Ä., Eg.; ll. in A., schwerer in Bzl., Bzn., Chlf.; die alkal. Lsgg. fluoreszieren grün. — *2,4-Dimethylcumarin*, C₁₁H₁₀O₂, gewinnt man zu 71% der Theorie, wenn man konz. H₂SO₄ langsam zu einem Gemisch von m-Kresol mit Acetessigester hinzutropfen läßt und nach 4 Tagen auf Eis gießt. Derbe Nadeln aus A.; F. 132°; zll. in A., Eg., Chlf.,

Bzl., schwerer in Ä., Bzn.; wl. in W.; wird auch von Ätzalkalien erst beim Kochen gel.; bei der Natronschmelze bildet sich die schon erwähnte Methylsalicylsäure. — Durch 5-stdg. Kochen mit 33%ig. KOH läßt sich der größte Teil des Cumarins in 2,4-Dimethylcumarsäure, $C_{11}H_{10}O_3$, umwandeln. Nadeln aus W.; F. 142° unter Zers.; all. in A., Ä., zwl. in W., noch schwerer in Bzl. und Bzn.; durch 2-stdg. Einw. von k., konz. HCl wird die S. wieder vollständig zum Dimethyleumarin anhydriert; mit Natriumäthylat reagiert letzteres in komplizierter Weise unter B. einer Verb. $C_{21}H_{20}O_3$, in welcher Vff. das *Bisdimethylhydrocumaronketon* (VII.) vermuten. —



1,2,4-Trimethylcumarin, $C_{12}H_{10}O_2$, aus m-Kresol und Methylacetessigester bei Ggw. von konz. H_2SO_4 ; Nadeln aus A.; F. 114°; all. in Chlf., Eg., Bzl., etwas schwerer in Ä. und A., wl. in Bzn. Die zu 40% der Theorie gewonnene Substanz zeigte den typischen Cumaringeruch nicht mehr und wurde von 33%ig. KOH nur sehr langsam aufgenommen; aus den nach stundenlangem Kochen mit KOH oder $NaOC_2H_5$ erzielten Lsgg. konnte mittels CO_2 das Trimethylcumarin unverändert wieder ausgefällt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 871—75. 10/3. [28/2.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Synthese der drei sekundären Dimethylcyklohexanole*. Durch Überleiten von 1,2,4-, 1,3,4- und 1,4,2-Xylenol in Ggw. von überschüssigem H über 190—200° h. Ni entstehen die korrespondierenden Dimethylcyklohexanole. — Dimethyl-1,2-phenol-4 geht bei dieser Hydrierung zu $\frac{2}{3}$ in o-Xylol, Kp. 141°, und nur zu $\frac{1}{3}$ in ein Gemisch aus 3 Tln. Dimethyl-1,2-cyklohexanol-4 u. 1 Tl. Dimethyl-1,2-cyklohexanon-4 über. *Dimethyl-1,2-cyklohexanol-4* (I.), farblose Fl. vom Geruch des Cyklohexanols, Kp. 189° (korr.), D_4^0 . 0,9261, D^{10} . 0,9073, n_D^{18} = 1,458, Mol.-Refr. = 38,1 (ber. 38,3); *Phenylurethan*, Nadeln oder rhombische Blättchen, F. 119°. Durch Oxydation mittels Chromsäuregemisch oder Dehydrierung über Cu bei 300° liefert dieser A. das *Dimethyl-1,2-cyklohexanon-4*, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 187° (korr.), bildet eine kristallinische Bisulfiterb. und ein schlecht kristallisierendes *Semicarbazon* vom F. 175° unter Zers. — Dimethyl-



1,3-phenol-4 liefert bei der Hydrierung neben dem gewünschten A. nur wenig Keton u. m-Xylol. *Dimethyl-1,3-cyklohexanol-4* (II.), farblose Fl., Kp. 176,5° (korr.), D_4^0 . 0,9235, D^{10} . 0,9119, n_D^{18} = 1,458, Mol.-Refr. = 38,3 (ber. 38,3); *Phenylurethan*, Prismen, F. 96°. *Acetat*, Fl. von durchdringendem, angenehmem Geruch, Kp. 198° (korr.), D^{14} . 0,9405, n_D^{14} = 1,442, Mol.-Refr. = 47,3 (ber. 47,1). Durch Einw. von $ZnCl_2$ geht der A. in ein anscheinend mit dem aus Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3 erhaltenen Äthylen-KW-stoff (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 21; C. 1905. II. 483) identisches *Dimethyl-1,3-cyklohexen-4*, farblose Fl., Kp. 124°, D_4^0 . 0,8210, D^{12} . 0,8122, n_D^{13} = 1,451, Mol.-Refr. = 36,5 (ber. 36,4), über. Bei der Oxydation mittels Chromsäuregemisch oder der Dehydrierung über Cu bei 300° liefert der A. das *Dimethyl-1,3-cyklohexanon-4*, farblose Fl., Kp. 176,5° (korr.), D_4^0 . 0,9210, D^{14} . 0,9124, n_D^{16} = 1,446, Mol.-Refr. = 36,8 (ber. 37,0), bildet eine kristallinische Bisulfiterb. und ein in rhombischen Blättchen kristallisierendes *Semicarbazon*, F. 190° unter Zers.

Das Dimethyl-1,4-phenol-2 endlich liefert bei der Hydrierung 90% A. u. 10% Keton ohne Abspaltung von Xylol. *Dimethyl-1,4-cyklohexanol-2* (III.), farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 178,5° (korr.), D_4^{20} , 0,9218, D_{16}^{20} , 0,9073, $n_D^{20} = 1,455$, Mol.-Refr. = 38,28 (ber. 38,34); *Phenylurethan*, Prismen, F. 115°. *Dimethyl-1,4-cyklohexanon-2*, gewonnen wie das vorhergehende Keton, farblose Fl., Kp. 176° (korr.), verbindet sich leicht mit Bisulfit, bildet ein in rhombischen Blättchen kristallisierendes *Semicarbazon*, F. 155° unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 553—55. [5/3.*]) DÜSTERBEHN.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 76. Abhandlung. *Neue Verbindungen aus β -Terpineol* (mitbearbeitet von Ernst Schmitz). An das β -Terpineol (Vf. bezeichnet als solches das Terpeneol vom F. 32° im Gegensatz zu dem bei 35° schm. α -Terpineol) lassen sich sowohl NOCl als auch N_2O_4 und N_2O_5 anlagern. Es ist das bemerkenswert, weil gut charakterisierte Additionsprodd. der betreffenden Stickstoffverb. vom Dialkyläthylentypus $R \cdot C(CH_3) : CH_2$, bisher nicht bekannt waren; es hat sich aber auch kein Anhalt dafür ergeben, daß vor der Addition etwa Bindungsverschiebung stattgefunden hätte. *β -Terpineolnitroschlorid*, $C_{10}H_{17}OH \cdot NOCl$. Darst. nach LIEBIGS Ann. 253. 251; Kristalle (aus w. 90%_{ig} A.), F. 103°. — *β -Terpineolnitrosat*, $C_{10}H_{17}OH \cdot N_2O_4$. Seideglänzende Nadelchen (aus verd. A.), F. gegen 125° (Zers.). — *β -Terpineolnitrosit*, $C_{10}H_{17}OH \cdot N_2O_5$. B. Man schichtet eine Lsg. von 5 g β -Terpineol in 100 ccm Lg. über verd. H_2SO_4 und gibt unter starker Kühlung mittels Tropftrichters tropfenweise gesättigte $NaNO_2$ -Lsg. hinzu; wenn keine Stickoxyde mehr absorbiert werden, hebt man die Lg.-Schicht ab, wäscht sie mit W. und behandelt sie so lange mit Wasserdampf, bis die Farbe des öligen Reaktionsprod. in Blau übergeht. Man nimmt dann nach dem Erkalten mit Ä. auf und läßt die Lsg. in kaltem Raume eindunsten. Farblose oder schwach bläuliche Nadelchen (aus Aceton + W.), F. etwa 78°. Verhält sich bei Umsetzungen ähnlich wie das Nitrosat.

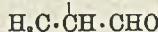
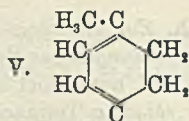
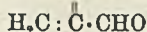
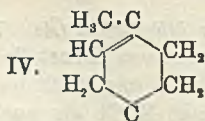
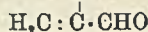
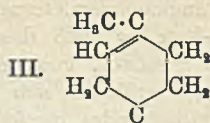
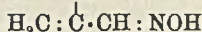
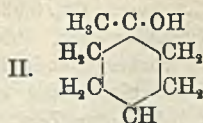
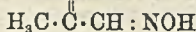
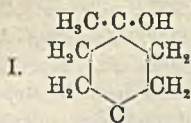
Bei der Einw. von Basen auf β -Terpineolnitroschlorid entstehen Nitrolamine; diese zeigen aber, und besonders das Piperidid, viel größere Neigung, im amorphen Zustande zu verharren, als die entsprechenden Verb. aus α -Terpineolnitroschlorid. *β -Terpineolnitrolanilid*, farblose Prismen (aus verd. Methylalkohol), F. 148—149°.

Trägt man eine methylalkoh. Lsg. von β -Terpineolnitroschlorid in eine methylalkoh. Lsg. von Na-Methylat ein, oder erwärmt man das Nitroschlorid bei Ggw. von A. kurze Zeit mit 1 Mol. Dimethylanilin, oder läßt man es mit A. überschichtet 10—14 Tage lang stehen, so wird HCl abgespalten, u. es scheint sich ein Oxyxim zu bilden, denn die entstehende Verb. wird beim Kochen mit Säuren im Sinne der Gleichung: $C_{10}H_{16}(OH) : NOH + H_2O = NH_2OH + H_2O + C_{10}H_{14}O$ unter B. von Hydroxylamin zerlegt. Merkwürdigerweise gelangt man dabei zu verschiedenen Prodd., je nachdem man das Oxyxim mit schwachen Säuren, wie Oxalsäure, oder mit stärkeren, wie H_2SO_4 , zerlegt; im ersten Falle gelangt man zu einem Aldehyd, $C_{10}H_{14}O$, im anderen zu einem Keton, $C_{10}H_{14}O$.

Aldehyd, $C_{10}H_{14}O$. Die aus dem Oxyxim durch Oxalsäure abgeschiedene und mit Wasserdampf übergetriebene Verb. liefert eine *Semicarbazon*, Blättchen (aus Methylalkohol), F. 209°, aus dem sie durch Erhitzen mit Oxalsäure regeneriert werden kann; sie hat, so gereinigt, Kp_{11} , 96°, D^{20} , 0,97, $n_D^{20} = 1,4952$. Die Aldehydnatur der Verb. geht daraus hervor, daß sie beim Erwärmen mit Silberlösung leicht einen schönen Silberspiegel gibt; dabei entsteht eine *Säure* $C_{10}H_{14}O_2$, atlasglänzende Blättchen (aus verd. Methylalkohol), F. 74°.

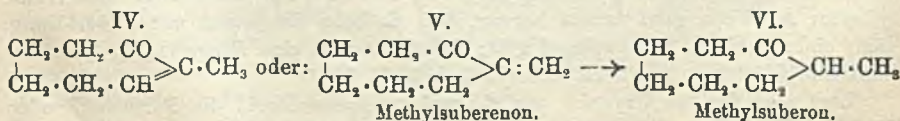
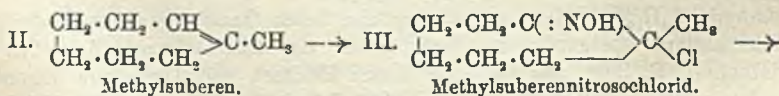
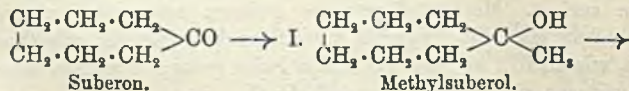
Legt man für das Oxyxim aus β -Terpineolnitroschlorid die Formeln I. oder II. zugrunde, so kann man, da während der Einw. der S. Bindungsverschiebungen möglich sind, dem Aldehyd $C_{10}H_{14}O$, dem ersten durch ein NOCl-Additions-

prod. hindurch synthetisch erhaltenen Aldehyd der Terpenreihe, eine der Formeln III.—V. zuschreiben.



Keton, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Die aus dem Oxyoxim durch Erwärmen mit 10%ig. H_2SO_4 abgeschiedene und durch das *Semicarbazon*, Kristalle aus Methylalkohol, F. 218°, gereinigte Verb. riecht eigenartig, stark an Menthon erinnernd, und zeigt Kp. 218 bis 220°, $\text{K}_{\text{P}13}$, 93°, D^{20} 1,001, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4937$; sie gibt mit NH_2OH neben fl. Prodd. ein festes *Oxim*, Kristalle aus Methylalkohol, F. 124—125°, aus dem ebenso wie aus den fl. Prodd. beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 die Ausgangsverb., wiewohl nicht quantitativ, regeneriert wird. Auffallend ist die hohe D. des dem Carvon isomeren, stark ungesättigten Charakter zeigenden Ketons, die ebenso wie die Molekularrefraktion darauf hindeutet, dass man es mit einem bicyclischen System zu tun hat. Seine B. aus β -Terpineolnitroschlorid kann wohl nur durch das Eintreten von Atom- oder Bindungsverschiebungen erklärt werden; die Annahme, dass immer zuerst der Aldehyd, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, entsteht, der sich dann umlagert, scheint, zumal sich das Keton aus der Muttersubstanz viel reichlicher bildet als der Aldehyd, nicht zulässig zu sein. (LIEBIGS Ann. 345. 127—38. 8/3. 1906. [18/12. 1905.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 77. Abhandlung. *Über neue heptacyclische Verbindungen*. Im Hinblick darauf, dass das Tetrahydrocarvon etwa ein Trimethylsuberon [Trimethyl-(1,4,4)-cykloheptanon-(2)] vorstellt, ist es nicht ohne Interesse, auch die einfachsten Homologen dieser Reihe kennen zu lernen. Ein Weg zur Gewinnung substituierter cyclischer Heptanone und Heptanone ist unter Hinzuziehung der GRIGNARDSchen Rk. in folgender Weise vorgezeichnet:

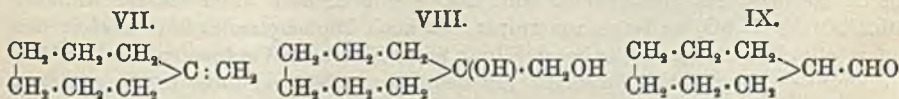


Das aus Suberon mittels $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ dargestellte *Methyl-1-suberol* (I.) ist eine

dicke, unangenehm, durchdringend und auffallend nach Fenchylalkohol riechende Fl.; Kp. 183—185°, D²². 0,9285, n_D²² = 1,4677. Beim Erwärmen mit Bisulfat im H-Strome spaltet Methylsuberol leicht H₂O ab u. geht in *Δ*¹-Methylsuberen [*Δ*¹-Methyl-(1)-cyklohepten] (II.) über, Kp. 137,5—138,5°, D^{19,5}. 0,824, n_D^{19,5}. 1,4581, das durch verd. KMnO₄-Lsg. in der Kälte zu *ε*-Acetylcapronsäure, CH₃·CO·(CH₂)₅·CO₂H, oxydiert wird. Letztere liefert ein Semicarbazon vom F. 113—114° u. wird durch Na-Hypobromit zu n-Pimelinsäure abgebaut. Das Nitrosat, C₈H₁₄·N₂O₄, F. 97 bis 98° (Zers.) und Nitrosochlorid, C₈H₁₄·NOCl (III.), F. 106°, des Methylsuberens bilden sich leicht, und beide scheiden sich unter richtigen Bedingungen auch glatt aus. Beim Umsetzen mit Piperidin in alkoh. Lsg. liefert das Nitrosochlorid ein Nitrolamin, C₈H₁₄NO·NC₆H₁₀, das erst nach einiger Zeit kristallinisch wird u. dann bei 107° schm. Löst man Na-Methylatlg. auf das Methylsuberennitrosochlorid oder -nitrosat einwirken, so wird das Säureradikal (NO₂ oder Cl) durch OCH₃ ersetzt, und man erhält das *Methylsuberanmethoxyloxim*, Tafeln (aus Lg.), F. 74—75°, das beim Kochen mit SS. ein dem Suberon nicht unähnlich, aber ausgesprochen nach bitteren Mandeln riechendes Keton gibt. Die HCl-Abspaltung aus dem Methylsuberennitrosochlorid gelingt indessen mit Hilfe tertiärer Basen (Dimethylanilin); das aus dem Reaktionsprod. durch H₂SO₄ abgeschiedene, durch das Semicarbazon, F. 162—163° gereinigte *Methylsuberenon* (IV. oder V.) siedet hauptsächlich zwischen 200 u. 205° und zeigt D²¹. 0,9695 und n_D²¹ = 1,4867. Der daraus durch Reduktion mittels Na und Alkohol erhaltliche gesättigte Alkohol wird durch Oxydation mit Chromsäure in das *Methylsuberon* [*Methyl-(1)-cykloheptanon-(2)*] (VI.) übergeführt, das vorläufig nur in Form seines bei 129—131° schm. Semicarbazons nachgewiesen wurde.

Über Methencykloheptamethylen (Methensuberen). Die durch H₂O-Abspaltung aus dem *Suberollessigester* (LIEBIGS Ann. 314. 156; C. 1901. I. 390), der durch Kondensation von Suberon mit Bromessigester statt durch Zn auch durch Mg unter Zusatz von etwas Jod zu erhalten ist, und nachfolgende Verseifung entstehende *Suberenessigsäure* enthält bereits eine semicyclische Doppelbindung, denn sie wird in alkal. Lsg. durch 1%ige KMnO₄-Lsg. zu Suberon oxydiert. Das durch CO₂-Abspaltung aus ihr erhaltliche *Methensuberen* (VII.) ist dem Methylsuberen (II.) sehr ähnlich, beide KW-stoffe verhalten sich aber chemisch ganz verschieden. Das Methensuberen neigt nicht, wie das β-Phellandren, zur Autoxydation, beim Schütteln mit Sauerstoff bei Ggw. von W. nimmt es nur wenig Sauerstoff auf.

Oxydiert man Methensuberen mit 1%ig. KMnO₄-Lsg. unter guter Kühlung, so entsteht neben Suberon der *Glykol* (VIII.) aus Methylsuberen, farblose Kristallmasse, F. 50—51°, Kp₁₆. 135—140°; dieser Glykol spaltet in Berührung mit verd. SS. sofort H₂O ab und geht in den noch unbekanntem, gesättigten *Suberanaldehyd* (IX.),

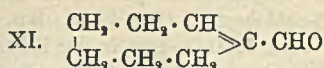
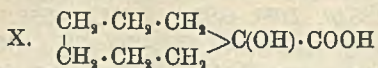


ein intensiv nach Benzaldehyd riechendes Öl, über; *Semicarbazon*, F. 153—154°; *Oxim*, zähe, farblose M., Kp₁₁. 110—120°. Der aus dem Oxim regenerierte Aldehyd wird durch Ag₂O zu Heptamethylencarbonsäure oxydiert.

Neben dem Glykol entsteht aus Methensuberen bei der Oxydation mit KMnO₄ eine *Oxysuberancarbonsäure* (X.), die, durch ihr aus A. gut kristallisierendes Na-Salz gereinigt, in wasserfreiem Zustande bei 78° schm., beim Erwärmen mit PbO₂ und verd. H₂SO₄ Suberon liefert und identisch ist mit der aus Suberonecyanhydrin und Bromcykloheptancarbonsäure entstehenden.

Methensuberen gibt unter den gleichen Bedingungen wie Methylsuberen bei

Einw. von Äthylnitrit und HCl ein Nitrosochlorid, jedoch in viel schlechterer Ausbeute; mit Na-Methylatlsg. setzt sich letzteres glatt zu einem öligen Oxim um, das beim Zerlegen mittels H_2SO_4 den benzaldehydartig riechenden *Suberenaldehyd* (XI.)



gibt; *Semicarbazon*, Nadelchen (aus Methylalkohol), F. 203—204°. Um den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu führen, wurde der Aldehyd durch Kochen mit frisch dargestelltem Ag_2O in die bereits bekannte zugehörige *Suberencarbonsäure*, perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Methylalkohol), F. 50—51°, übergeführt. (LIEBIGS Ann. 345. 139—54. 8/3. 1906. [18/12. 1905.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

H. von Soden und W. Treff, *Über die Darstellung des reinen Nerols*. In Ergänzung ihrer früheren Angaben (Chem.-Ztg. 27. 897; C. 1903. II. 877) teilen Vff. mit, daß die Trennung des Nerols (vergl. HESSE, ZEITSCHSEL, J. f. pr. Chem. [2] 66. 502; C. 1903. I. 516; v. SODEN, ZEITSCHSEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 265; C. 1903. I. 585; HEINE & Co., D. R.-P. 150495, 155287, 165894—165896; C. 1904. II. 69. 1677; 1906. I. 423—424) vom Geraniol — nach Entfernen der Hauptmenge des letzteren mittels $CaCl_2$ — am besten mit Hilfe der *Diphenylurethane* gelingt, die in PAc. und Methylalkohol sehr bedeutende Löslichkeitsunterschiede aufweisen. Aus diesen Harnstoffderivaten können die Alkohole mit guter Ausbeute regeneriert und dann in bereits bekannter Weise weiter gereinigt werden. — Als neues *V. des Nerols* erwähnen Vff. das gewöhnliche *linksdrehende Linaloeöl* (im rechtsdrehenden Linaloeöl ist Nerol nach SCHIMMEL & Co. [Geschäftsber., Oktober 1905. 46; C. 1905. II. 1347] wahrscheinlich ebenfalls vorhanden); aus diesem ließen sich ca. 1% primäre Alkohole abscheiden, in welchen das Verhältnis von Nerol zu Geraniol = 3:7 war. — Als Ausgangsmaterial benutzten Vff. das Petitgrain-Öl; 100 g hieraus nach v. SODEN u. ZEITSCHSEL gewonnenes Rohnerol wurden nach der von H. u. E. ERDMANN (J. f. pr. Chem. [2] 56. 8; C. 1897. II. 706) zur Darstellung von Geranyldiphenylurethan ausgearbeiteten Methode mit 150 g Diphenylharnstoffchlorid und 135 g Pyridin 4 Stdn. im Wasserbade erhitzt; dann wurde die braunrote M. in $\frac{1}{2}$ l Ä. gel. u. mit starker, wss. Weinsäurelsg. durchgeschüttelt, bis die Hauptmenge der Base, sowie eines bei der Rk. gebildeten roten Farbstoffs entfernt war. Die kristallinischen Urethane wurden nunmehr so lange mit direktem Dampf behandelt, bis kein Öl mehr, sondern nur noch durch Zers. von überschüssigem Harnstoffchlorid entstandenes festes Diphenylamin überging. Die zurückgebliebenen, beim Erkalten erstarrenden Urethane enthielten noch viel Diphenylamin; zu ihrer gut getrockneten äth. Lsg. wurde deshalb unter starker Kühlung äth., 20%ig. H_2SO_4 so lange zugetropft, als noch Diphenylaminsulfat ausfiel; das sofort mittels Soda von S. befreite Filtrat hinterließ beim Verdunsten des Ä. 170 g Geranyl- + Neryldiphenylurethan. Mit dem Harnstoffchlorid nicht in Rk. getreten, bezw. in anderer Richtung verändert, waren ca. 20% Terpenalkohole; sie wurden als öliges Gemisch aus dem pyridinhaltigen Kondensat zurückgewonnen und bestanden etwa zur Hälfte aus Nerol und Geraniol, die durch Umwandlung in den sauren Phtalsäureester von den indifferenten Beimischungen (*Terpenen*, sowie *Linalool* und *Terpineol*) befreit wurden. Die Entstehung der tertiären Alkohole ist auf eine partielle Umlagerung der primären Terpenalkohole in der Pyridinschmelze zurückzuführen. — Die *Zerlegung des Urethangemisches* kann mit bei 30—40° sd. PAc. — vielleicht noch besser mit Methylalkohol — ziemlich schnell erreicht werden. 1 Tl. Urethan l. sich in ca. 1—3 Tln. sd. PAc. oder Holzgeist; in der Kälte sind die Löslichkeitsunterschiede dagegen sehr bedeutend: *Neryldiphenyl-*

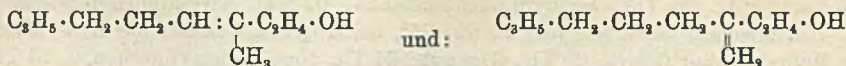
urethan (Nadeln; F. 52—53°) braucht bei 0° 13—14 Tle. PAe., bezw. 120 Tle. Methylalkohol, *Geranyldiphenylurethan* (Nadeln; F. 81—82°) bei 0° 100—110, bezw. 1500 bis 2000 Tle. zur Lsg. — 100 Tle. Urethangemisch gaben bei fraktionierter Kristallisation aus PAe. 24 Tle. Geranyldiphenylurethan, 63 Tle. Neryldiphenylurethan u. 6¼ Tle. Gemisch derselben vom F. 60—75°, bei 6¾ Tln. Verlust; die Anwendung von Methylalkohol lieferte 20 Tle. Geranyl-, 64 Tle. Neryldiphenylurethan u. 16 Tle. Gemisch. — Aus diesen Ergebnissen folgt, daß mit CaCl₂ möglichst geraniolfrei gemachtes Nerol noch 25—30% Geraniol enthält.

Behufs Verseifung wurde das Neryldiphenylurethan in der 3-fachen Menge A. gel. u. mit dem 3-fachen Gewicht 20%ig. alkoh. KOH 5 Stdn. erhitzt; beim Destillieren des Prod. mit Wasserdampf blieb die Hauptmenge des abgespaltenen Diphenylamins zurück; das übergegangene Nerol wurde in das saure Phtalat umgewandelt und aus diesem durch Verseifen mit alkoh. KOH regeneriert. Das schliesslich noch wiederholt im Vakuum fraktionierte Nerol ist ein farbloses, bei geeigneter Verdünnung sehr fein und frisch nach Rosen riechendes Öl; Kp₂₅. 125°, Kp₇₆₆. 224 bis 225°; D¹⁵. 0,8813; optisch inaktiv. — Das als nennenswerter Bestandteil des natürlichen Rosenöles (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1094; C. 1904. I. 1265) für die Riechstoffindustrie wichtige Nerol läßt sich — wie schon bekannt ist (vergl. die citierten Patente von HEINE & Co.) — durch Umlagerung von Linalool mit Essigsäureanhydrid oder ähnlich wirkenden Substanzen künstlich darstellen, wird aber auch hierbei nur im Gemisch mit Geraniol erhalten. — Da die in Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 267 beschriebenen Nerolderivate mit geraniolhaltigem Ausgangsmaterial dargestellt waren, wurden die betreffenden Verss. jetzt mit reinem Nerol wiederholt. — Das *Formylderivat* war überhaupt nicht ganz rein zu gewinnen, da die Einw. der Ameisensäure leicht zur B. von Terpenen, sowie cyclischen, terpineolartig riechenden Nebenprodd. und harzigen Stoffen führt. — Völlig reines *Nerylacetat* zeigt folgende Konstanten: Kp₂₅. 93—94°, Kp₂₅. 134°; D¹⁵. 0,916. — Mit Carbanil entsteht aus dem Nerol nur ein öliges *Phenylcarbaminat*; auch der *saure Phtalsäureester* bildet — im Gegensatz zu dem kristallisierten Geranylphtalat — ein dickflüssiges Öl. — Sehr charakteristisch und für den Nachweis selbst kleiner Mengen Nerol geeignet, ist das in gut gekühltem, wasserfreiem Chlf. zu bereite *Neroltetrabromid*, C₁₀H₁₈OBr₄; Nadeln aus wenig Essigester + viel PAe.; F. 118 bis 119°; unterscheidet sich vom Geranioltetrabromid (vergl. weiter unten) durch besseres Kristallisationsvermögen und geringere Löslichkeit in Ä. u. Essigester. — Die vorsichtige *Oxydation des Nerols* mit stark verd., wss. CrO₃-Lsg. führt zu einem nach Citral riechenden Aldehyd (Öl; D¹⁵. 0,892. — Ausbeute 33%), der, seinem Verhalten gegen Cyanessigsäure und Semicarbazid entsprechend, als Gemisch von viel *Citral b* mit etwas *Citral a* (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3329; 33. 882; C. 99. I. 355; 1900. I. 1023) aufgefaßt werden könnte, vielleicht aber auch einen neuen, vom Citral geruchlich kaum verschiedenen Aldehyd darstellt, der erst durch Umlagerung die beiden Citrale liefert.

Die Verseifung des Geranyldiphenylurethans mit alkoh. KOH ergab 90% der Theorie reines *Geraniol*; Kp₂₅. 94°, Kp₂₅. 129—130°, Kp₇₆₆. 229—230°; D¹⁵. 0,8825; optisch inaktiv. — *Tetrabromid*, C₁₀H₁₈OBr₄; zu Warzen vereinigte Nadelchen aus wenig Ä. + viel PAe.; F. 70—71°; ll. in Ä., wl. in PAe.

Mit Hilfe der beschriebenen Methoden gelang der Nachweis, daß kleine Mengen Nerol in zahlreichen äth. Ölen vorhanden sind; zu diesen gehören nicht nur die vorwiegend Geraniol führenden, sondern vermutlich alle, deren Hauptbestandteil aus Linalool u. dessen Estern gebildet wird. Die Entstehung des Nerols in diesen Ölen ist denn höchstwahrscheinlich auf eine Umlagerung des Linalools unter dem Einfluß der Pflanzensäuren zurückzuführen. — Die große Ähnlichkeit, die im Verhalten des Nerols und Geraniols zutage tritt, läßt darauf schliessen, daß die Ver-

schiedenheiten in der Konstitution beider sich auf eine Verschiebung der im Geraniol vorhandenen Doppelbindung beschränken; für das Nerol kämen demnach die beiden Formeln:

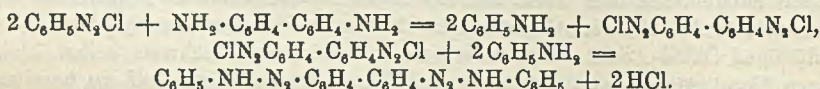


in Betracht, von welchen SEMMLER (Die ätherischen Öle, I, S. 501) die letztere zu bevorzugen scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 906—14. 10/3. [28/2.] Leipzig. Lab. von HEINE & Co.) STELZNER.

Zahn, *Kautschuk- und Guttaperchachemie*. Jahresbericht über im Jahre 1905 erschienene wissenschaftliche Arbeiten. (Gummi-Ztg. **20**. 392—93. 416—18. 440 bis 441. 464—65. 491.) ALEXANDER.

Rud. Ditmar, *Die Balata. I. und II. Teil*. Zusammenfassende Besprechung des gegenwärtig vorhandenen chemischen Wissens über Balata. (Gummi-Ztg. **20**. 522—24. 549—51. Graz.) ALEXANDER.

Léo Vignon, *Benzidin-Anilin-Kuppelung, Diphenylbisdiazaminobenzol und Diphenyldisazoaminobenzol*. Beim Eintragen einer auf -5° abgekühlten, wss. Tetrazodiphenylchloridlg. in eine mit Soda versetzte, alkoh. Anilinlg. scheidet sich, besonders auf Zusatz von Eiswasser, *Diphenylbisdiazaminobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, als gelber, allmählich ziegelrot werdender Nd. ab; gelbrote Kristalle aus Bzl., F. 180° , spaltet sich unter dem Einfluss von sd., verd. H_2SO_4 in Anilin u. γ -Dioxydiphenyl. Das gleiche Prod. bildet sich bei der Einw. einer wss. Diazobenzolchloridlg. auf eine wss., natriumacetathaltige Suspension von Benzidin unterhalb 0° ; die Rk. verläuft hier also im Sinne der Gleichungen:



Erhitzt man 5 g dieses Diphenylbisdiazaminobenzols 48 Stunden mit 50 g Anilin und 2,5 g Anilinchlorhydrat auf $50-60^\circ$ und läßt diese M. dann 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man das entsprechende *Diphenyldisazoaminobenzol*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, rötlichgelbe Kristalle aus A., F. $158-159^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 582—84. [5/3.*])

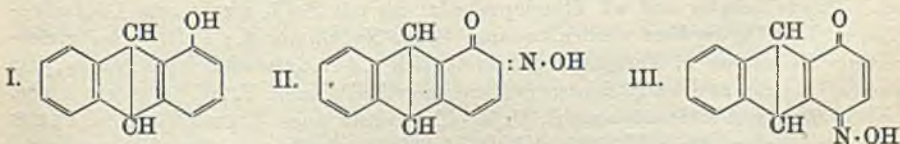
DÜSTERBEHN.

Leonor Michaelis, *Über einige Eigenschaften der freien Farbbasen und Farbsäuren*. Um das Verhalten der freien Farbbasen und -säuren zu studieren, wählte Vf. als Farbsäure die S. des *Eosins*, als Farbbase die Base des *Nilblau*. Letztere, wie in zahlreichen anderen Fällen der freien Farbbasen ist in W. unl. Versetzt man jedoch eine sehr verd. Lsg. von Nilblausulfat mit wenig Alkali, so entsteht unter Farbenumschlag eine Pseudolsg. Die Ausflockung der Pseudolsg. der Farbbasen kann durch das Licht erheblich beschleunigt werden. Die rote Farbe der wss. Pseudolsg. von *Methylenazur* entsteht erst unter Einw. des Lichtes und zwar ist durch das Licht eine dauernde Veränderung der Methylenazurbase („Photazur“) eingetreten, die aber nicht irreversibel ist, während das *Methylenblau* durch das Licht in irreversibler Weise umgewandelt wird. Andere Thiazine (Thionin, Toluidinblau) die sich durch Alkalizusatz gleich von vornherein rot färben, zeigen im Lichte nur die Erscheinung der beschleunigten Ausflockung. Bezüglich der Einzelheiten in den färberischen Eigenschaften der freien Farbbasen muß auf das Original ver-

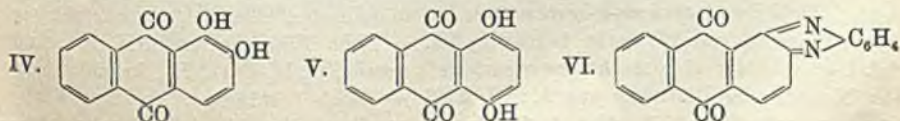
wiesen werden. Als das Wesentlichste der Beobachtungen hebt Vf. folgendes hervor: 1. Aus wss. wirklicher Lsg. färben die basischen Farbstoffe sowohl in Form der freien Base (z. B. Methylenblau in W.), als auch in Form der Salze (z. B. gewöhnliches wss. Methylenblau oder Nilblau) besonders die Kerne. 2. Aus Xylollsg. färben die basischen Farbstoffe weder in Form der freien Farbbasen (z. B. Nilblauxylol) noch in Form der Salze (z. B. Nilblauacetat in Xylol) die Kerne. 3. Es kann auch eine Protoplasmafärbung durch basische Farbstoffe erreicht werden, die aber sehr wenig alkoholresistent ist. Die durch wss. Lsgg. der Farbsalze hervorgerufene Protoplasmafärbung ist nicht identisch mit der durch Xylollsg. der Farbbasen hervorgerufenen Protoplasmafärbung; erstere läßt sich nicht durch Kanadabalsam extrahieren, wohl aber letztere.

Zur Herst. von Lsg. von Farbsäuren wurde $\frac{1}{2}$ % wss. Lsg. von Eosin mit wenig HCl versetzt u. der gelbe flockige Nd. von Eosinsäure in Xylol aufgenommen. Die farblose Eosinsäurexylollsg. verhält sich im fixierten Präparat ebenso wie eine wss. Eosinlsg., sie bewirkt augenblicklich eine diffuse Rotfärbung. Beim längeren Aufbewahren der aufgeklebten Schnitte geht die Färbbarkeit mit Eosinxylol allmählich verloren, sie wird aber durch Einw. des W., wie beim Nilblauxylol, wiederhergestellt. — Für die Auffassung des Färbeprozesses zieht Vf. aus den mitgeteilten Befunden den Schlufs, daß zum Zustandekommen der Gewebefärbung die Ggw. von W. notwendig ist. Protoplasmatische Substanzen, im Gegensatz zum Chromatin, enthalten auch noch im Zustande der Paraffinschnitte genügend W., um sich sowohl mit Farbbasen wie mit Farbsäuren zu färben, die selbst in wasserfreien Medien gelöst sind. — Getrocknete, mit A. fixierte Präparate färben sich bei Abwesenheit von W. wohl noch mit Farbsäuren, nicht mehr mit Farbbasen. — Die wss. Pseudolsgg. der Farbbasen sind trotz der Ggw. des W. nicht oder kaum zur Färbung befähigt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 38—50. März. Berlin. I. Mediz. Klinik der königl. Charité. Abt. für Krebsforschung.) RONA.

Hans Dienel, *Über das dritte (1,4)Chinon des Anthracens*. Bei der Fortsetzung seiner Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2862; C. 1905. II. 1094) über das α -Anthrol (I.) beobachtete Vf., daß bei der Nitrosierung dieser Verb. nebeneinander die leicht trennbaren 1,2- (II.) und 1,4-*i*-Nitrosoanthrole (III.) entstehen,



aus welchen dann durch Reduktion und nachfolgende Oxydation der erhaltenen Aminoanthrole die Anthrachinone-1,2 u. -1,4 erhältlich sind. Die 1,2-Verb. erwies sich identisch mit dem von LAGODZINSKI aus dem isomeren α -Nitroso- β -anthrol gewonnenen Chinon u. stimmt in ihren Eigenschaften durchaus mit dem β -Naphthochinon überein; das bisher noch unbekannt gewesene 1,4-Anthrachinon gleicht dagegen völlig dem α -Naphthochinon. — Die Konstitution der beiden Chinone wurde auf dem von LAGODZINSKI bei dem 1,2-Chinon schon benutzten Wege durch Überführung in Alizarin (IV.), bezw. Chinizarin (V.) sichergestellt.



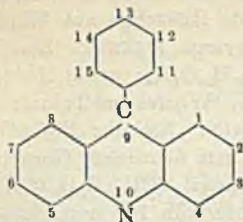
Wird α -Anthrol in alkoh. Lsg. mit NaNO_2 und konz. wss. ZnCl_2 -Lsg. 6 bis

7 Stdn. gekocht, so gehen etwa 70% in das swl. Zn-Salz des β -Nitroso- α -anthrols, $(C_{14}H_9O_2N)_2Zn$, über, das nach dem Waschen mit W. und A. ein tief dunkelrotes, kristallinisches Pulver darstellt. — Das braunrote Filtrat scheidet nach längerem Stehen dunkelgelbe Nadeln des freien α -Nitroso- α -anthrols ab, die durch Lösen in h. verd. NaOH u. Ausfällen des Filtrats mit verd. H_2SO_4 gereinigt werden. Hellbraune Nadeln aus A., die sich bei 205° dunkel färben und bei 233° unter Zers. schm.; zwl. in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, sowie in h. Soda; bildet mit KOH u. NaOH gelbbraune Salze, die beim Befeuchten mit W. oder A. dissoziieren; Lsg. in konz. H_2SO_4 indigoblau. — Das durch Lösen des Zn-Salzes in viel h. verd. NaOH und Ansäuern des Filtrats gewonnene β -Nitroso- α -anthrol kristallisiert aus A. in braunroten oder orangefarbenen Nadeln, die sich bei ca. 200° zers.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotviolett; die Alkalisalze fallen beim Vermischen der Lsgg. mit Ätzalkalien als gelbe, in A. wl. Nadeln oder Blättchen aus, deren wsa. Lsgg. ebenfalls dissoziiert sind. — Aus dem blutroten, flockigen Ag-Salz entstanden beim Erwärmen mit Alkyljodiden in A. + Ä. der β -Nitroso- α -anthroläthyläther, $C_{14}H_{13}O_2N$ (goldgelbe Nadeln aus A.; F. 144°), bezw. der -methyläther, $C_{15}H_{11}O_2N$ (goldgelbe Nadeln; F. 134°). — Die Reduktion des β -Nitroso- α -anthrols zum β -Amino- α -anthrolchlorhydrat, $HO \cdot C_{14}H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl$, gelang nahezu quantitativ, als die Suspension der Nitroverb. oder ihrer Salze in W. mit salzsaurer $SnCl_2$ -Lsg. erst schwach erwärmt, dann unter Zusatz von verd. HCl bis zur Lsg. gekocht wurde; das beim Erkalten in Blättchen auskristallisierende Salz oxydiert sich feucht sehr rasch an der Luft. — Beim Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat lieferte es Triacetyl- β -amino- α -anthrol, $C_{20}H_{17}O_4N$; grünliche Blättchen oder Nadelchen aus verd. Essigsäure; F. 161°. — In sehr glatter Weise wird das salzsaure Salz oder dessen Acetylverb. zum 1,2-Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, oxydiert, wenn man es mit W. zur Paste verrührt u. dann unter Schütteln HCl + 10%ig. $FeCl_3$ -Lsg. hinzufügt; rote Nadeln aus W., die sich bei 185–190° zers. — Mit o-Phenylendiamin kondensiert sich das Chinon zum 1,2-Anthraphenazin (VI.); dunkelgelbe Blättchen aus verd. A.; F. 221 bis 222°. — Gleichzeitige Reduktion und Acetylierung des 1,2-Anthrachinons führte zum 1,2-Diacetylanthrahydrochinon (F. 145°), das bei der Oxydation Diacetylalizarin vom F. 184° lieferte.

Bei der Reduktion des 1,4-Nitrosoanthrols mit $SnCl_2$ erhielt Vf. ein gelbrotes, schön kristallisiertes und wl. Zinndoppelsalz, das mit $FeCl_3$ direkt zum 1,4-Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, oxydiert werden konnte. Gelbe Nadeln aus A.; F. 206°; bei gleichzeitiger Reduktion u. Acetylierung bildete sich 1,4-Diacetylanthrahydrochinon, das von CrO_3 in Eg. zu Diacetylchinizarin (citronengelbe Prismen; F. 200°) oxydiert wurde.

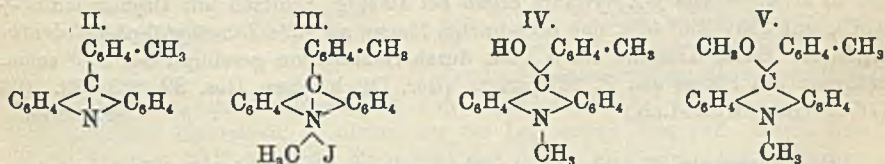
Anthracen- α -carbonsäurenitril, $C_{14}H_9 \cdot CN$, wurde nach LIEBERMANN u. PLEUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 646; C. 1904. I. 892) durch Dest. von anthracen- α -sulfosaurem Salz mit KCN dargestellt; hellgelbe Blättchen aus wenig A.; F. 126°. — Ganz analog liefs sich das Anthrachinon- α -carbonsäurenitril, $C_{15}H_9O_2N$, durch Dest. von Anthrachinon- α -sulfosaure mit KCN, oder aber durch Oxydation des O-freien Nitrils mit CrO_3 , erhalten; wl., goldgelbe Blättchen; F. 216–217°. — Mehrtägiges Verseifen des α -Nitrils mit konz. alkoh. KOH ergab unter intermediärer B. des Säureamids die schon bekannte Anthracen- α -carbonsäure; gelbe Prismen; F. 245°; das Ba-Salz ist ll.; lieferte bei der Oxydation die gelbliche, durch ihr wl. Ba-Salz charakterisierte Anthrachinon- α -carbonsäure vom F. 284°. — Das mit PCl_5 erhaltene Chlorid der Anthracen- α -carbonsäure ist ein gelbrotes, zähes Öl, das nur schwer erstarrt und gegen W. recht beständig ist. — Beim Einleiten von NH_3 in seine Bzl.-Lsg. scheidet sich Anthracen- α -carbonsäureamid, $C_{14}H_9 \cdot CO \cdot NH_2$, kristallinisch ab; Nadeln oder Blättchen aus A.; F. 256°. — Noch beständiger als diese Verb. ist das erst oberhalb 260° schm. Anthrachinon- α -carbonsäureamid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 926–33. 10/3. [26/2.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

Alfred Schmid u. H. Decker, *Zur Kenntnis der Methyl-derivate des 9-Phenylakridins*. (XXII. Mitteilung über Ammoniumverbb.; Forts. von S. 1028.) Von den Homologen des *ms*-(9-Phenylakridins (I.) waren bisher nur das 2-Methyl- und 2,7-Dimethyl-derivat bekannt; Vf. haben deshalb nach dem Verf. von BERTHSEN

(I.) *ms*-Phenylakridin.

die 3 Toluylsäuren, sowie die *m*- u. *p*-Xylylsäure in Akridinderivate umgewandelt u. die Umlagerung der sich von den so gewonnenen Basen ableitenden Ammoniumverbb. in Carbinolbasen studiert. — Verss., die Akridanole in ihre n. Salze, bezw. Pikrinsäureverbb. überzuführen, schlugen selbst in neutraler Bzl.-Lsg. fehl, da auch hier unter Wasserabspaltung stets die quartären Ammoniumsalze entstanden. — 9-*o*-Tolylakridin (II.) entstand zu 50% der Theorie, als 5 g *o*-Toluylsäure, 7 g Diphenylamin und 15 g ZnCl₂ 10 Stdn. auf 240

bis 260° erhitzt wurden; Kristalle aus Toluol; F. 212°. — Pikrat, C₃₀H₁₅N·C₆H₅O₇N₃. Braungelbe Prismen aus A.; F. 226°. — Die Base vereinigt sich mit Dimethylsulfat bei 1/2-stdg. Erhitzen auf 160–170°, und das so gewonnene quartäre Salz setzt sich mit KJ zum 9-*o*-Tolylakridinjodmethylat (III.) um; dunkelrote, derbe Nadeln; F. 237° unter Zers. — Das Pikrat des 10-Methyl-9-*o*-tolylakridiniumhydroxyds entsteht sowohl aus der Carbinolbase wie aus den beiden soeben beschriebenen quartären Salzen; es schm. bei 161°. — Beim Zufügen von Alkali zu den wss. Lsgg. des quartären Salzes scheidet sich direkt das 10-Methyl-9-*o*-tolyl-9-akridanol (IV.) ab; dasselbe schm. bei 149° und wurde, da es weit leichter zers. ist als die weiter unten beschriebenen Isomeren, durch Aufkochen mit Methylalkohol sogleich in den beständigen Methyläther (V.) verwandelt; Prismen; F. 114° unter Rotfärbung. —



9-*m*-Tolylakridin, C₃₀H₁₅N, liefs sich aus *m*-Toluylsäure, Diphenylamin und ZnCl₂ durch 10-stdg. Erhitzen auf 240–260° zu 63% der Theorie erhalten; gelbe Kristalle; F. 165°; ll. in h. A. — Pikrat, C₂₈H₁₈O₇N₄. Gelbe Nadeln aus A.; F. 253°; wl. — Die Addition von Dimethylsulfat ist bei 140–160° eine vollständige; die Umsetzung mit KJ lieferte das Jodmethylat (= 10-Methyl-9-*m*-tolylakridiniumjodid) als braunen Nd., der sich bald in dunkelviolette Prismen vom F. 232° verwandelte. — Pikrat, C₂₇H₂₀O₇N₄. Gelbe Prismen; F. 178°; in A. viel leichter l. als das tertiäre Salz. — Das 10-Methyl-9-*m*-tolyl-9-akridanol, C₃₁H₁₆ON, wird aus den quartären Salzen durch Alkalien quantitativ gefällt; Prismen aus Lg.; F. 122°; färbt sich an der Luft allmählich, rascher bei 60–100° grün. — Methyläther, C₂₉H₂₁ON. Nadeln aus Lg.; F. 127–128° unter Rotfärbung. — Äthyläther, C₂₉H₂₃ON. Nadeln; F. 160°. — 9-*p*-Tolylakridin, C₃₀H₁₅N, wurde durch 12-stdg. Erhitzen von *p*-Toluylsäure, Diphenylamin und ZnCl₂ auf 220–260° zu 40% der theoretischen Menge gewonnen; dicke, gelbe Prismen aus Toluol; F. 189–190°; ll. in h. A. — Pikrat. Braune Prismen; F. 226°; zll. in sd. A. — Das Jodmethylat, C₃₁H₁₆NJ, liefs sich direkt durch Erhitzen der Base mit CH₃J im Rohr auf 100–120° darstellen; rubinrote Nadeln aus W.; F. 243° unter Zers.; fast unl. in k. W., in h. A. mit brauner Farbe l. — Pikrat. Gelbe Nadeln; F. 202°; zll. in h. A. — 10-Methyl-9-*p*-tolyl-9-akridanol, C₃₁H₁₆ON. Durchsichtige Würfel aus Bzl.; schm. bei 144° u. färbt sich bei höherer

Temperatur kirschrot. — *Äthyläther*, $C_{23}H_{25}ON$, fällt bei 1-stdg. Kochen der Carbinolbase mit A. in Nadelchen aus; F. 122° unter Rotfärbung; gibt mit $NaOH + J$ leicht die Jodoformrk.

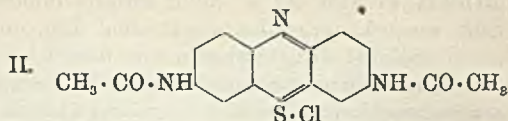
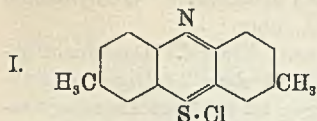
Derivate des 10-Äthyl-9-phenylakridins. (Mitarbeitet von Th. Hock.) *9-Phenylakridinjodäthylat*, $C_{21}H_{19}NJ$, bildete sich in fast quantitativer Menge bei 2-stdg. Erwärmen der Komponenten auf 120° ; dunkelgranatrote Blättchen aus W.; F. ca. 223° unter Abspaltung der berechneten Menge C_2H_5J (vergl. DECKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1155; C. 1905. I. 1166). — Pikrat, $C_{27}H_{20}O_7N_4$; gelbe Nadeln aus A.; F. 181° . — *10-Äthyl-9-phenyl-9-akridanol*, $C_{21}H_{19}ON$. Würfel aus Toluol; F. 136 bis 137° ; l. in Aceton, Ä., Chlf. — *Äthyläther*, $C_{22}H_{23}ON$. Nadeln; F. 148° unter Rotfärbung; zwl.; beim Aufkochen mit Acetanhydrid tritt deutlicher Geruch nach Essigester auf. — *Dimethyl-2,5-benzonitril-p-xylylsäurenitril*, $(CH_3)_2C_6H_3-CN$, wird aus p-Xylidin zu 46% der Theorie erhalten; gelbes, unterhalb 10° erstarrendes Öl; Kp_{730} . $223-226^\circ$; schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Geht durch 1-stdg. Erwärmen mit 90%ig. H_2SO_4 in p-Xylylsäureamid über; Nadeln vom F. 184° . — Fügt man zu einer Lsg. dieses Amids in ebenfalls 90%ig. H_2SO_4 die berechnete Menge Nitrit und erwärmt, so bemerkt man bei 70° starke N-Entw.; hört diese auf, so gießt man auf Eis, nimmt den flockigen Nd. in Soda auf und scheidet die nunmehr reine p-Xylylsäure durch SS. ab. Kristalle; F. 132° ; Ausbeute 73%, auf das Xylidin berechnet. — *2,4-Dimethylbenzonitril (m-Xylylsäurenitril)* läßt sich durch Erwärmen mit 80–90%ig. H_2SO_4 direkt in m-Xylylsäure überführen, doch bleibt selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° die Ausbeute gering. — *11,13-Dimethyl-9-phenylakridin*, $C_{21}H_{17}N$, entstand bei 40-stdg. Erhitzen von m-Xylylsäure, Diphenylamin und $ZnCl_2$ auf 200° zu 40% der Theorie; gelbe, Kristallbenzol enthaltende und deshalb an der Luft verwitternde Prismen aus Bzl.; sublimiert in gelben Nadeln vom F. 159° . — Pikrat. Gelbe, grünlich schimmernde Nadeln; F. 254° ; wl. in k. A. — Die p-Xylylsäure ergab bei 10-stdg. Erhitzen mit Diphenylamin + $ZnCl_2$ auf $230-250^\circ$ 46% der berechneten Menge an *11,14-Dimethyl-9-phenylakridin*, $C_{21}H_{17}N$. Gelbe Kristalle aus A., die, durch Sublimation gereinigt, bei 176° schm., während das Pikrat den F. 227° zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 933–39. 10/3. [16/2.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

F. Kehrman, *Konstitution der Thionin- und Azoxinfarbstoffe*. I. Oxydation des Thiodi-p-tolylamins. (Gemeinsam mit K. Modebadzė.) *Thiodi-p-tolylamin*, $C_{14}H_{13}NS$, wurde aus Di-p-tolylamin und Schwefel durch Erhitzen auf 220° bis zum Aufhören der H_2S -Entw. und darauffolgende Dest. dargestellt. Hellgrünlichgelbe Blättchen (aus Eg.), F. $219-220^\circ$, wl. in k. Eg., ll. in h. Eg., A.; es verbindet sich nicht mit Mineralsäuren; konz. H_2SO_4 liefert eine blutrote Lsg. von Dimethylphenazthioniumsulfat. Bei der Oxydation von Thioditolylamin in Eg. mit $FeCl_3$ entsteht zunächst ein chinhydrontartiges Oxydationsprod., welches durch nochmalige Einw. von $FeCl_3$ in *3,6-Dimethylphenazthioniumchlorid* (s. Formel I.) übergeführt wird. Dieses Salz bildet schwach metallisch grün glänzende, fast schwarze Nadeln mit $1H_2O$. Es löst sich in k. W. ziemlich leicht mit gelblichblutroter Farbe anfangs völlig klar auf; beim Stehen erfolgt Trübung und Rückgang der Färbung, indem der durch Hydrolyse freigemachte Anteil der Base in eine fast farblose Pseudoform überzugehen scheint. Durch Na-Acetat wird aus der Farblsg. ziemlich rasch die Pseudoform der Base abgeschieden. Farblsgg., welche mit HCl etwas angesäuert sind, halten sich lange unverändert. Durch HNO_3 wird ein wl. Nitrat, durch KJ ein unl. Jodid abgeschieden.

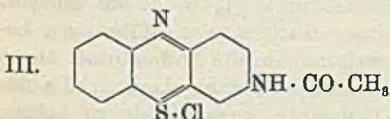
II. Oxydation des Diacetylleukothionins. (Gemeinsam mit K. Modebadzė und V. Vesely.) Zur Darst. von *Diacetylleukothionin*, *3,6-Bisacetaminothiodiphenylamin*, $C_{16}H_{15}O_2N_3S$, wurde aus LAUTH'schem Violett mittels $SnCl_4 + HCl$ das

Leukothioninchlorhydrat bereitet und dieses mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat behandelt. Man erhält fast farblose Nadeln, F. 280°, unl. in W. und verd. Mineralsäuren. Konz. H_2SO_4 löst unter Oxydation mit rotvioletter Farbe. Durch Behandlung des Diacetylleukothionins mit $FeCl_3$ wurde *3,6-Bisacetaminophenazthioniumchlorid* (s. Formel II.) erhalten. Metallgrüne Nadeln (aus wasserhaltigem Methylalkohol).



Dieses Salz löst sich in viel k. W. ohne Hydrolyse zu einer violetten Fl., welche an Ä. nichts abgibt und sich bei Zusatz von Na-Acetat erst nach Stunden entfärbt unter Abscheidung einer schwach Pseudobase. Ammoniumcarbonat und Natriumcarbonat fallen aus der rotvioletter Farblsg. sofort die Base als dunkelbraunen Nd., welcher in Ä. mit braunroter Farbe völlig l. ist und mit Essigsäure die rote Farblsg. zurückliefert. Kocht man dagegen die mit Alkalicarbonaten versetzte, den dunkelbraunen Nd. enthaltende Fl., so erscheint statt des letzteren die helle kristallinische Pseudobase; auch aus dieser läßt sich durch längere Einw. verd. SS. die rote Farblsg. regenerieren. Konz. H_2SO_4 löst den Farbstoff mit rotvioletter Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Violetrot übergeht. Tannierte Baumwolle wird von dem Farbstoff tiefviolett angefärbt.

III. Oxydation des 3-Acetaminothiodiphenylamins. (Gemeinsam mit K. Modebadzé und V. Veselý.) *3-Acetaminothiodiphenylamin*, $C_{14}H_{13}ON_2S$, wurde



aus 3-Aminothiodiphenylaminchlorhydrat u. Essigsäureanhydrid + Na-Acetat auf dem Wasserbade erhalten. Hellgelbe Nadeln aus Toluol, F. 208°, unl. in W. und verd. SS. Durch Oxydation mit $FeCl_3$ wurde daraus *3-Acetaminophenazthioniumchlorid* (s.

Formel III.) dargestellt. Dieses löst sich in viel k. W. mit trüb-weinroter Farbe unter partieller Hydrolyse, Ä. nimmt aus der Lsg. etwas Base auf. Durch Zusatz einiger Tropfen HCl wird die Hydrolyse des Salzes verhindert, durch Na-Acetat vermehrt, so daß eine mit Na-Acetat versetzte Lsg. an Ä. sämtliche Base abgibt. Erwärmt man die mit Na-Acetat oder Na-Carbonat versetzte Lsg., so wird sie entfärbt unter Abscheidung heller kristallinischer Pseudobase. Konz. H_2SO_4 löst das Salz mit der gleichen gelblichblutroten Farbe wie Dimethylphenazthioniumchlorid; beim Verdünnen wird diese Lsg. mehr violettstichig. — *3-Acetaminophenazthioniumbromid*, $C_{14}H_{11}ON_2BrS$, ist ein dunkelviolettes Kristallpulver, wl. in k. W.

IV. Das *3-Anilinophenazthioniumchlorid* ist, wie Vf. (LIEBIGS Ann. 322. 40; C. 1902. II. 219) angegeben hat, in W. ll. Da HANTZSCH diese Angabe für unrichtig erklärt hat, so gibt Vf. auf Grund neuer Prüfung für die Löslichkeit jetzt folgende Zahlenwerte: 0,5 g des gepulverten Salzes lösen sich bei 15° in 45 ccm, bei 50° in 10 ccm, bei 100° in 5 ccm W. klar auf, wenn man dafür sorgt, daß das W. $\frac{1}{100}$ vom Gewicht des angewandten Farbstoffs an freier HCl enthält. Selbst die verdünnteste dieser Lsgg. ist fast undurchsichtig dunkelgrün. Durch reines W. wird das Salz partiell hydrolysiert. Versetzt man die grüne wss. Lsg. mit etwas Na-Acetat, so gibt sie die Base vollständig an Ä. ab. Auch die schwach salzsaure Lsg. gibt etwas Base an Ä. ab. — Das *3-Aminophenazthioniumchlorid* löst sich in k. W. leicht mit nicht sehr intensiver violetter Farbe; Ä. nimmt aus dieser Lsg. eine Spur Base auf. Die mit Na-Acetat versetzte Lsg. färbt Ä. sehr stark rotgelb. Nach Zusatz von Ammoniumcarbonat entfärbt sich die wss. Schicht fast ganz, die

Base geht, und zwar in einer Anhydridform, in den Ä. — 3,6-Diaminophenazthioniumchlorid (*Lauthsches Violett*) gibt mit k. W. eine blauviolette Lsg., welche weder direkt, noch nach Zusatz von Na-Acetat oder selbst Alkalicarbonat an Ä. etwas abgibt. Erst Ätznatron setzt die Base in Freiheit, welche nunmehr mit rotgelber Farbe in Ä. geht. Schüttelt man die äth. Lsg. der Base mit Ammoniumcarbonat, so wird der Ä. völlig entfärbt infolge B. des Carbonats. — Methylenblau geht, wie bekannt, selbst aus ätzalkal. Lsg. nicht in Ä. über.

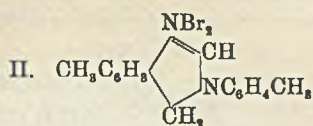
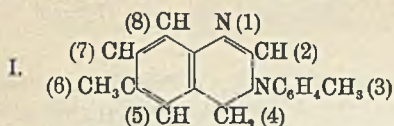
V. Schlusfolgerungen aus den Abschnitten I bis IV. Das Monoacetaminophenazthioniumchlorid (Formel III.) erweist sich als dem 3,6-Dimethylphenazthioniumchlorid (Formel I.) durchaus ähnlich, hingegen ist 3,6-Bisacetaminophenazthioniumchlorid wesentlich stärker basisch und stärker gefärbt; in der Leichtigkeit der B. von Pseudobasen stimmen alle drei Körper überein. Diesen Verhältnissen tragen, da das Dimethylphenazthioniumchlorid eine parachinoide Formulierung nicht zulässt, nur die orthochinoiden Thioniumformeln Rechnung. Die in den Abschnitten I bis IV beschriebenen Körper bilden nach ihrer Basizität geordnet folgende Reihe: 1. Dimethylphenazthionium, 2. Anilinophenazthionium, 3. Acetaminophenazthionium, 4. Aminophenazthionium, 5. Diacetylthionin, 6. Thionin, 7. Methylenblau. Ungefähr gleiche Basizität mit 1 besitzen die richtigen Thioninfarbstoffe 2 und 3. Der von HANTZSCH (s. S. 685) angenommene starke Basizitätsunterschied zwischen Azthioniumverbb. einerseits und ihren Aminoderivaten andererseits existiert also nicht.

Gegen die Thioniumformel des Methylenblaus spricht nach HANTZSCH auch die Zersetzlichkeit der Diarylmethylsulfilverbb. Inzwischen hat Vf. nun beobachtet, daß die *Diphenylmethylsulfinsalze* (Chlorid und Acetat) in W. ohne Hydrolyse l. sind, daß auch Carbonate existieren, daß die Base in W. l., in Ä. unl. ist, also den Charakter einer echten Thioniumbase besitzt. HANTZSCH' Ausführungen betreffend *Methylenazur* sind nach Vf. nicht beweisend, da die Sulfonylformel dieses Körpers durchaus nicht erwiesen ist. Vf. verwahrt sich auch dagegen, die Berechtigung parachinoider Ammoniumformeln allgemein angezweifelt zu haben; er ist in dieser Beziehung mißverstanden worden. — Aus den wenigen Leitfähigkeitsbest., welche HANTZSCH mit einigen der stärksten basischen Thioninfarbstoffe ausgeführt hat, folgt nach Vf. nichts weiter, als daß diese Körper, wie auch ohnedies längst bekannt, starke Basen sind; die Best. beweisen aber nichts zugunsten der HANTZSCHschen Konstitutionsauffassung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 914—26. 10/3. [24/2.] Bern. Univ.-Lab.)

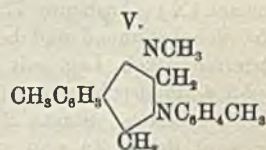
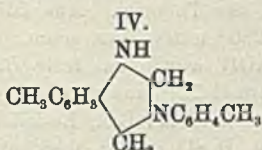
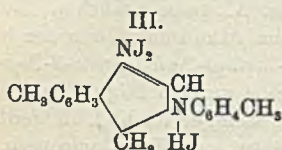
PRAGER.

R. von Walther und R. Bamberg, *Über einige Chinazoline aus o-Amino-m-xylyl-p-toluidin*. Als Derivat des o-Aminobenzylamins sollte das o-Amino-m-xylyl-p-toluidin (vgl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] 71. 153; C. 1905. I. 928) bei der Acylierung Chinazolinderivate liefern, doch verlief die Umsetzung relativ leicht nur bei Anwendung von Ameisensäure, COCl_2 und CS_2 . — *Bz-(6)-Methyl-3-N-p-tolyl-3,4-dihydrochinazolin* (Formel I.). B. a) bei etwa einstünd. Erwärmen von 10 g o-Amino-m-xylyl-p-toluidin mit 15 g Orthoameisensäureäther am Rückflusskühler auf dem Wasserbade (Ausbeute an Rohprod. 60%, der Theorie) und b) in etwas schlechterer Ausbeute bei Anwendung 80%ig. Ameisensäure statt des Orthoesters. Aus A. weiße Blättchen, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$, F. 158°, sl. in Bzl. und Chlf., l. in A. u. Ä., weniger ll. in Lg. und PAe., unl. in W. Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Bzl. 235,9, ber. 236. Salze: Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, weiße Nadeln, F. (wasserfrei) 212°. Sulfat, Nadeln, F. 132°. Nitrat, lange, schwach gelbliche Nadeln, bei 95° schm. und bei 170° sich zers. *Pikrat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_7$, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 201°. Pt-Salz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{H})_2\text{PtCl}_6$, gelbliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 202°. Bei Einw. von Br auf die alkoh. Lsg. der Base tritt keine Substitution, sondern nur

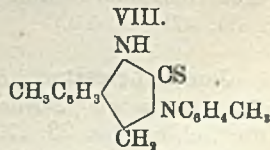
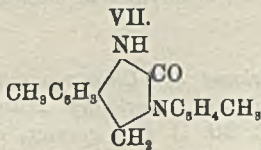
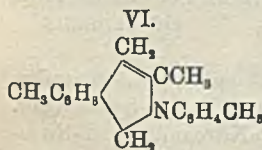
Addition unter B. der Verb. $C_{10}H_{15}N_3Br_2$ (Formel II.) ein, aus A. rote Nadeln. Die



alkoh. Lsg. wird durch schweflige S. entfärbt und aus dieser Lsg. die Base durch Alkali wieder ausgefällt. Mit Jod entstand das *Additionsprod.* $C_{16}H_{17}N_3J_3$ (Formel III.), aus A. glänzende, rötliche Kristalle. Bei der Reduktion mit dem Vierfachen der berechneten Menge Na nimmt die Base in alkoh. Lsg. fast quantitativ 2 H auf unter B. des zu erwartenden *Tetrahydrochinazolins* (Formel IV.), weiße Nadeln, $C_{16}H_{18}N_3$, F. 138° , ll. in Bzl. und Chlf., etwas schwerer l. in A. u. Ä., unl. in W. Salze: Chlorhydrat, weiße Würfel. Nitrat, lange, gelbliche Nadeln. Sulfat, kleine, weiße Nadeln. Pt-Salz, aus Eg. derbe, gelbe Nadeln, aus A. kleine, braune Kristalle. $(C_{16}H_{18}N_3H)_2PtCl_6$, F. $203-205^\circ$. *Pikrat*, $C_{32}H_{31}N_6O_7$, aus Eg. gelbe, an der Luft sich rötende Nadeln, F. 200° . Beim 3-stünd. Erhitzen liefert die Tetrahydrobase (2 g) mit 4 g CH_3J in methylalkoh. Lsg. im Druckrohr auf 100° das *Bz-6-Methyl-1-N-methyl-3-N-p-tolyltetrahydrochinazolin*, aus Lg. und wenig A. rhombische Tafeln, $C_{17}H_{20}N_2$ (Formel V.), F. 155° . Chlorhydrat, quadratische Tafeln. Jodhydrat, Prismen. Pt-Salz, Kristallbüschel.

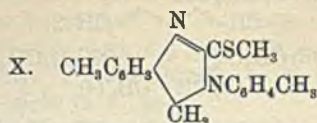
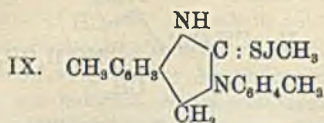


Ein homologes Dihydrochinazolinderivat durch Anwendung von Essigsäure, bezw. Derivaten unter den verschiedensten Bedingungen zu erhalten, gelang nicht. Beim kurzen Erwärmen von 10 g *o*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin mit 10 g Acetanhydrid auf dem Wasserbade entstand nur das *o*-Acetylamino-*m*-xylyl-*p*-acetoluidid, $CH_3 \cdot C_6H_5(NHCOCH_3)[CHN(C_6H_4CH_3)COCH_3]$, aus verd. A. sechseckige Blättchen, F. 135° (Ausbeute 76% der theoretischen). Spaltet beim Kochen mit verd. SS. sehr leicht beide Acetylgruppen ab. Dagegen gelang die Synthese des *Bz-6-Methyl-2-methyl-3-p-tolyl-3,4-dihydrochinazolins* (Formel VI.) beim kurzen Erwärmen von 5 g *o*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin mit 4 g salzsaurem Acetiminooäther in wasserfreier Bzl.-Lsg. Aus Lg. derbe, groÙe Kristalldrüsen, $C_{17}H_{18}N_2$, F. $89-93^\circ$, ll. in Bzl., Ä., A. und Chlf., unl. in W. Chlorhydrat, quadratische, durchsichtige Blättchen, F. 261° . Pt-Salz, $(C_{17}H_{18}N_2)_2H_2PtCl_6$, a) gelbe Nadelbüschel, später Rhomben, F. 235° , und b) quadratische Blättchen, F. 207° unter Zers. — *Bz-6-Methyl-2-keto-3-N-p-tolyltetrahydrochinazolin* (Formel VII.). B. a) beim Erhitzen von 8 g Amino-



xylyltoluidin mit 2 g Harnstoff auf etwa 150° (Ausbeute 62% der Theorie) u. b) beim Sättigen der Bzl.-Lsg. des Toluidinderivats mit $COCl_2$. Aus Eg. und etwas W. weiÙe Nadeln, F. $233-240^\circ$, ll. in h. A., Essigester und Bzl., schwerer l. in Ä. u. Lg., unl. in W. Bei Einw. von Kaliumcyanat auf das Aminoxylyltoluidin in verd. HCl entsteht intermediär ein *Doppelharnstoffderivat* der Formel $C_{17}H_{20}O_2N_4$, weißes

Pulver, F. 219° unter Zers., das erst beim Erhitzen in das obige Ketochinazolin übergeht. — *Bz-6-Methyl-2-thio-3-N-p-tolyltetrahydrochinazolin* (Formel VIII),



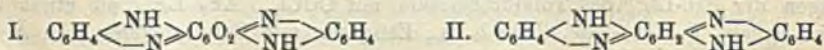
Beim 4-stdg. Erhitzen von 1 g Aminoxylyltoluidin in 3 g absolutem A. mit 3 g CS₂ und etwas Schwefelblumen im Druckrohr auf 130–140° (Ausbeute 83% der Theorie, bezw. in einer etwas geringeren Ausbeute beim Erhitzen ohne Druckrohr). Aus A. sechseckige, durchsichtige Blättchen, C₁₆H₁₆N₂S, bei 200° gelb werdend und bei 258–260° schm., unl. in NaOH, swl. in A., Ä. u. CS₂, leichter l. in Bzl., Chlf. u. Eg. Löst sich nur im Druckrohr bei höherer Temperatur zum Ketotetrahydrochinazolin, F. 238°, entschwefeln und durch Na in alkoh. Lsg. zur Tetrahydrobase, F. 138°, reduzieren. Salze: Sulfat, kleine verzweigte Nadeln, F. über 275°. Chlorhydrat, strahlige Kristallblättchen, F. 220–225°. — Pt-Salz, sehr kleine gelbe Kristalle, F. 250° unter Zers. — *Pikrat*, sechseckige, durchsichtige, gelbe Tafeln, F. 240°. — *Acetat*, sechseckige Tafeln, F. 257°. — *Oxalat*, lange weiße Nadeln. — Beim 4-stdg. Erhitzen mit 2 g CH₃J und 30 ccm CH₃OH im Druckrohr auf 130° liefert die Thioverb. (1 g) das *Bz-6-Methyl-2-jodmethylthio-3-N-p-tolyltetrahydrochinazolin* (Formel IX.) (Ausbeute 77% der Theorie). Aus 70%ig. A. gelbe Stäbchen, bei 255° sich bräunend und bei 260° unter Zers. schm. Beim Alkalischemachen der h. filtrierten alkoh. Lsg. mit NaOH wurde das freie *Bz-6-Methyl-2-methylthio-3-N-p-tolyl-3,4-dihydrochinazolin* (Formel X.), aus verd. A., kleine durchsichtige Prismen, F. 87°, erhalten. Starke Base, l. in Ä., Bzl., Essigäther, weniger leicht l. in verd. A.; wird durch Zn und verd. H₂SO₄ unter Merkaptanentw. zur Tetrahydroverb., F. 138°, reduziert. Salze: Sulfat, lange weiße Nadeln, F. 208°. Chlorhydrat, lanzettförmige Stäbchen, F. 258°. Pt-Salz, sehr kleine Kriställchen, F. 222°, und *Pikrat*, dünne gelbe Nadeln, F. 168°. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 209–28. 24/2. [Jan.] Dresden. Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule.)

ROTH-BRESLAU.

A. Astruc, Piperazinbenzoat und -salicylat. Durch Zusammengießen der alkoh. Lsgg. von 2 Mol. Benzoesäure, bezw. Salicylsäure, u. 1 Mol. Piperazin erhält man die beiden Piperazinsalze in kristallinischer Form. Das Benzoat, (C₆H₅COOH)₂C₄H₁₀N₂, bildet weiße Blättchen von schwachem Benzoesäuregeruch und aromatischem Geschmack, die sich bei 120° verflüchtigen, ohne zu schm., l. bei 15° in 4,2 Tln. W., 16,3 Tln. 90%ig. und 46,4 Tln. absol. A.; ist gegenüber Helianthin alkal., gegenüber Phenolphthalein einsäurig. Das Salicylat, (OH·C₆H₄·COOH)₂C₄H₁₀N₂, bildet weiße, geruchlose Nadeln von süßem Geschmack, die sich bei 160° verflüchtigen, ohne zu schm., l. bei 15° in 90 Tln. W., 200 Tln. 90%ig., 450 Tln. absol. A.; ist gegen Helianthin neutral, gegen Phenolphthalein einsäurig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 169–71. 5/3.)

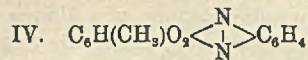
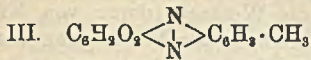
DÜSTERBEHN.

James Leicester, Einwirkung von Chinonen auf o-Diamine, o-Nitroanilin, m-Nitroanilin und 2-Nitro-p-toluidin. Vorläufige Mitteilung. Vf. hat früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2793; C. 90. II. 654) gezeigt, daß o-Nitroanilin u. 2-Nitro-p-toluidin auf Chinon, Toluchinon und Naphtochinon analog einwirken, wie Anilin auf Chinon. Durch Reduktion mit Schwefelammonium wurden Chinonfluorindine

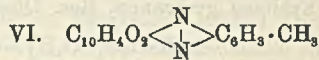
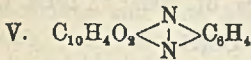


und Chinonphenazinderivate erhalten (Proceedings Chem. Soc. 9. 9). Jetzt hat

der Verfasser durch Reduktion von *Chinonhomofluorindin* (I.) mit HJ *Homofluor-*



indin (II.) dargestellt und in ähnlicher Weise *Chinon- α -methylphenazin* (III.) reduziert. Auch *Chinonphenotolazin* (IV.), *Naphtochinonphenazin* (V.) u. *Naphtochinon-*



tolazin (VI.) wurden untersucht. Die Absorptionsspektren einiger Verb. werden bezüglich des Ursprungs der Färbung organischer Verb. untersucht. (Proceedings Chem. Soc. 22. 41. 9/2. Ausführliches Referat nach J. Chem. Soc. London später!)

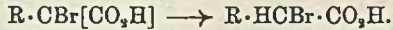
POSNER.

Emil Fischer, *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine*. (Vortrag vor der Deutschen chem. Gesellschaft.) Da die Proteinstoffe bei allen chemischen Prozessen im lebenden Organismus beteiligt sind, so darf man von der Aufklärung ihrer Struktur und ihrer Metamorphosen die wichtigsten Aufschlüsse für die biologische Chemie erwarten. Die physiologische Chemie hat die zahlreichen *natürlichen Proteine* in mehrere Dutzend scharf unterschiedener Glieder nach Löslichkeit und Fällungsverhältnissen geordnet, manche davon in kristallisiertem Zustand darstellen gelehrt, man weiß, daß die einzelnen Individuen Träger verschiedener biologischer Funktionen sind, und daß alle diese Körper unter dem Einfluß bestimmter Fermente tiefgreifende, charakteristische Zers. erfahren. Von der chemischen Zus. sind nur die Ergebnisse der Elementaranalyse bekannt, sowie die Resultate der Hydrolyse durch SS. oder Alkalien und durch Verdauungsfermente, bei welcher aus allen Proteinen neben NH_3 nach- und nebeneinander Albumosen, Peptone und schliesslich Aminosäuren entstehen. Letztere werden von der überwiegenden Mehrzahl der Sachverständigen als die wahren Bestandteile der Proteine betrachtet. Über die Natur der beiden ersten Spaltprodd. ist man kaum besser unterrichtet als über die Proteine selbst, dagegen ist für viele der Aminosäuren die Struktur festgestellt und die Synthese verwirklicht worden. Auf dieser Basis muß die chem. Forschung auch weiterbauen, die sich die Aufklärung u. künstliche Reproduktion der Peptone, Albumosen und Proteine zum Ziel gesetzt hat. Daher begann Redner vor 6 Jahren, als er sich dem Studium der komplizierten Proteine widmete, mit den einfachen Aminosäuren, es gelang ihm, eine neue Trennungsmethode für die Monoaminosäuren, die *Estermethode*, zu finden, damit die Hydrolyse der Proteine genauer zu verfolgen, die Isolierung der bekannten Aminosäuren zu erleichtern, die Auffindung neuer Glieder dieser Klasse zu ermöglichen; es gelang ihm ferner die Umwandlung der Aminosäuren in ihre amidartigen Anhydride (*Polypeptide*), deren höhere Glieder den natürlichen Peptonen so ähnlich sind, daß man sie als ihre nächsten Verwandten betrachten kann, und daß ihre Gewinnung den Beginn der Synthese der natürlichen Peptone und Albumosen vorstellen dürfte. — Wegen des großen Umfanges, den das experimentelle Material nun angenommen hat, gibt Redner einen Auszug aus den eigenen und den aus seinem Institute stammenden Publikationen. Hier kann jedoch nur ein kurzer Abriss davon gegeben werden, über die Originalarbeiten ist jeweilig im C. referiert worden, es muß auf die Register der einzelnen Bände verwiesen werden.

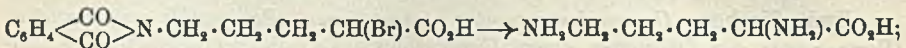
I. Aminosäuren.

Zu Beginn der Verss. waren 9 Monoaminosäuren, 3 Diaminosäuren und das S-haltige Cystin als Spaltprodd. von Proteinen bekannt; die Synthese war realisiert bei Glykokoll, Alanin, α -Aminovaleriansäure, Leucin, Asparaginsäure, Glutamin-

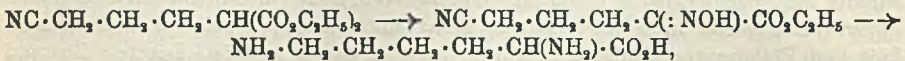
säure, Phenylalanin und Tyrosin. Zur Darst. der schon bekannten u. neuer Aminosäuren wandte Redner von älteren Methoden die Wechselwirkung von NH_3 und α -Halogenfettsäuren, ferner die STRECKERSche Methode der Vereinigung des Aldehyds mit HCN und NH_3 mit nachfolgender Verseifung des Aminocyanhydrins an. (α -Halogenfettsäuren wurden nach einer neuen bequemen Methode durch Bromierung der Monoalkylmalonsäuren $\text{R}\cdot\text{CH}[\text{CO}_2\text{H}]_2$ u. Abspaltung von CO_2 aus den bromierten SS. durch Erhitzen gewonnen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3062; C. 1904. II. 1206):



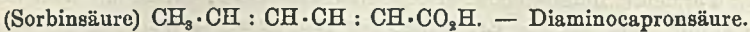
Die *Diamino-* u. *Oxyaminosäuren* gewann Redner aufer nach den oben angegebenen Methoden nach folgenden neuen: aus Phtaliminobromfettsäuren durch Einw. von NH_3 und Abspaltung der Phtalylgruppe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 454; C. 1901. I. 679; Aufklärung des Ornithins als α, δ -Diaminovaleriansäure):



durch Einw. von HNO_3 auf γ -Cyanpropylmalonester und Reduktion des entstandenen α -Oximino- δ -cyanvalerianesters mit Na u. A. (zu rac. Lysin):



und durch Wechselwirkung von NH_3 mit doppelt ungesättigten SS. (FISCHER, SCHLOTTERBECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2357; C. 1904. II. 423):



Aus Aldol wurden nach STRECKER α -Amino- γ -oxyvaleriansäure (FISCHER, LEUCHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3787; C. 1902. II. 1414), aus l- und d-Arabinose wurde l- u. d- Glucosaminsäure erhalten; die d-Verb. war identisch mit dem Oxydationsprod. des Glucosamins. Die SS. ließen sich umgekehrt zum Zuckerderivat reduzieren. Und so war die totale Synthese des physiologisch wichtigen Glucosamins verwirklicht und auch seine Konstitution festgestellt. Aus Glykolaldehyd wurde Serin synthetisiert und damit auch dessen Struktur als $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ endgültig festgelegt.

Derivate der Aminosäuren. Für Zwecke der Isolierung, Reinigung und Kondensation der Aminosäuren hat Redner in erster Linie die wichtigen, reaktionsfähigen *Ester* benutzt. Aus ihren primär sich bildenden Salzen können die Ester, bequemer als nach CURTIUS, frei gemacht werden, wenn man die konz. wässrige Lsgg. der Salze bei guter Abkühlung mit konz. Alkali versetzt und ausäthert, bei in W. all. Estern die wässrige Flüssigkeit gleichzeitig mit K_2CO_3 sättigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 433; C. 1901. I. 678). Beim Tyrosinester und den Estern der Diaminosäuren löst man die rohen Salze in Methyl- oder Äthylalkohol, bestimmt in einer kleinen Probe den Cl-Gehalt und versetzt dann die Hauptmenge mit der für das Cl berechneten Menge Na-Methylat (FISCHER, SUZUKI, S. 452). Hinderlich ist die Neigung der Ester, mit W., besonders w., die Aminosäuren zurückzubilden. Die Ester sind ausschließlich Basen und zeigen deren Rkk.: Beim Stehen, rascher beim Erhitzen auf 160–180° oder bei längerem Kochen unter 15 mm Druck mit etwas ZnCl_2 oder mit alkoh. NH_3 gehen sie — die Methylester leichter als die

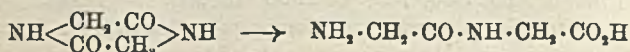
Äthylester (S. 1000) — in *Diketopiperazine*, $\text{NH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CO} \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{NH}$, über; Diketopiperazine entstehen auch, wahrscheinlich unter Zwischenbildung der Ester des Dipeptids, aus den Estern α -halogenacylierter Aminosäuren und NH_3 (FISCHER, OTTO, Ber.

Dtsch. chem. Ges. 36. 2112; C. 1903. II. 344), durch Anhydrisierung der Dipeptide beim Schmelzen (LIEBIGS Ann. 340. 126; C. 1905. II. 221), durch Umlagerung und Polymerisation des öligen Laktons bei α -Amino- γ -oxyvaleriansäure (FISCHER, LEUCHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3798; C. 1902. II. 1414). — Mit fl. NH_3 verwandeln sich die Ester in Amide (Asparaginsäurediamid, FISCHER, KÖNIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4599; C. 1905. I. 350). — Die bisher unbekanntes Chloride der Aminosäuren und ihrer Acetylverb. wurden dargestellt mittels Thionylchlorid (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2099; C. 1903. II. 344), hauptsächlich aber mittels PCl_5 in Acetylchloridlsg. u. als HCl -Salze erhalten (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3070; C. 1904. II. 1206). — Zur Erkennung u. Trennung von Gemischen der Aminosäuren wurden außer der verschiedenen Löslichkeit fraktionierte Dest. der Ester, Phenylisocyanatverb., welche beim Eindampfen mit HCl leicht in die schön kristallisierenden u. scharf schm. Hydantoinverb. übergehen (FISCHER, MOUNEYRAT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2393; C. 1900. II. 844), β -Naphtalinsulfoverb. (FISCHER, BERGELL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3779; C. 1902. II. 1469) (durch Schütteln der sehr verd. und unreinen Lsg. mit β -Naphtalinsulfochlorid) und Cu -Verb., bei Diaminosäuren noch Abscheidung mittels Phosphorwolframsäure unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln benutzt.

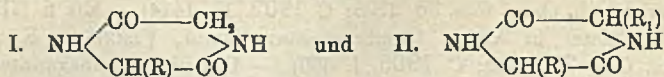
Mit Ausnahme des Glykokolls enthalten sämtliche Aminosäuren, die aus den Proteinen entstehen, ein asymm. C-Atom und sind auch, soweit sie in der Natur vorkommen, optisch-aktiv. Die Synthese liefert aber racemische Formen; ihre Spaltung in die optischen Isomeren geschah anfangs mittels der Benzoylverb. (dargestellt unter Anwendung von NaHCO_3 , Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2451; C. 99. II. 765), welche starke SS. sind und sich mit optisch-aktiven Basen zu Salzen verbinden, die sich durch Kristallisation in die Isomeren trennen lassen; die aktiven Benzoylverb. liefern bei der Hydrolyse dann die entsprechenden aktiven Aminosäuren; später durch andere Acylverb., besonders Formylverb. (dargestellt durch Kochen mit trockener Ameisensäure, FISCHER, WARBURG, S. 186); sie verwandeln sich schneller und leichter in die Aminosäuren, die Gefahr der Racemisierung ist bei ihnen vermindert. — Von Aminosäuren, bezw. deren Derivaten wurden so dargestellt und charakterisiert: Glykokoll, Sarkosin, Alanin, α -Aminobuttersäure, α -Aminoisovaleriansäure, racem., l- (natürliches) u. d-Leucin, α -Aminocaprinsäure, racem., d- u. l-Phenylalanin, γ -Phenyl- α -aminobuttersäure, Tyrosin, Asparagin-, Glutaminsäure, Pyrrolidin- α -carbonsäure (vom Redner zu *Prolin* abgekürzt), Oxyprolin, Serin, Iserin, α -Amino- γ -oxyvaleriansäure, Galaheptosaminsäure, Glucosaminsäure, α, β -Diaminopropionsäure, α, γ -Diaminobuttersäure, α, δ -Diaminvaleriansäure (Ornithin), Diaminvaleriansäure (unbekannter Struktur), Lysin (α, ϵ -Diaminocaprinsäure), Diaminocaprinsäure (unbekannter Struktur), Arginin, Histidin und Cystin.

II. Polypeptide.

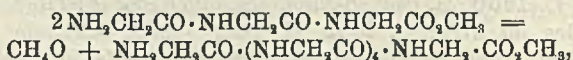
Als *Polypeptide* bezeichnet Redner (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2094; C. 1903. II. 344) die amidartigen Verkettungsprodd. von Aminosäuren, um an die natürlichen *Peptone* zu erinnern, die im wesentlichen ein bisher untrennbares Gemisch von Polypeptiden sein dürften. Nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Aminosäuren sollen sie als Di-, Tri-, Tetrapeptide etc. unterschieden werden. Das einfachste Polypeptid ist Glycylglycin, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, dessen Benzoylverb. schon von CURTIUS dargestellt war. *Dipeptide* oder Derivate von ihnen entstehen bei Aufspaltung der Anhydride der Aminosäuren, der Diketopiperazine, durch Erwärmen mittels SS. oder durch verd. Alkali:



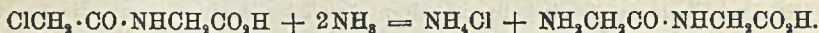
(FISCHER, FOURNEAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2868; C. 1901. II. 979; FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 607; C. 1905. I. 809). Unsymmetrisch substituierte Diketopiperazine (I. u. II.) entstehen aus zwei verschiedenen Dipeptiden [dasselbe



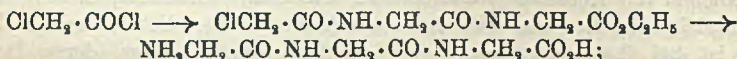
Diketopiperazin z. B. aus Leucylglycin und Glycylleucin (LIEBIGS Ann. **340**. 127; C. 1905. II. 221)] und liefern bei Aufspaltung wieder beide Dipeptide; bei Aufspaltung von *d*-Alaninanhydrid mit Alkali tritt weitgehende Racemisierung ein (S. 1000). — *Dipeptide und Polypeptide* können erhalten werden durch Erhitzen von Aminosäureestern (am geeignetsten Methylestern) für sich oder mit anderen Aminosäureestern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1095; **37**. 2501; C. 1902. I. 909; **1904**. II. 424):



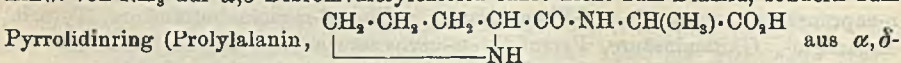
durch Einführung von halogenhaltigen Acylen in die Aminosäuren und nachträgliche Behandlung mit NH_3 :



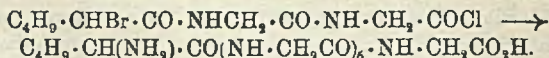
Das Dipeptid läßt sich von neuem mit dem Halogenacyl verkuppeln; durch fortgesetzte derartige Behandlung wurde die Synthese bis zum Pentapeptid geführt und kann wohl noch höher geleitet werden. — Die meisten Polypeptide hat Redner dargestellt mittels der Halogenacylverb., nämlich durch Kombination von Aminosäureestern mit Halogenfettsäurechloriden (Chloracetylchlorid, Bromisocapronylchlorid), Einw. von NH_3 auf die entstehenden Prodd. und Verseifung der Ester (FISCHER, OTTO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2106; FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3070; C. 1903. II. 344; **1904**. II. 1206):



Statt der Ester konnten auch die Salze der Aminosäuren selbst Verwendung finden. Einw. von NH_3 auf α, δ -Dibromvalerylchlorid führt nicht zum Diamid, sondern zum



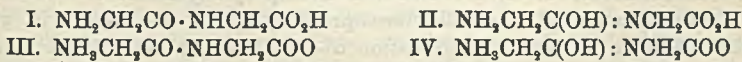
Dibromvalerylalanin, FISCHER, SUZUKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2842; C. 1904. II. 643). — Ein weiterer Weg zum Aufbau von Polypeptiden ist der durch Verlängerung der Kette am Carboxyl, nämlich durch Einw. von Aminosäureestern auf Chloride der Aminosäuren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2094. 2106; C. 1903. II. 344) und Verseifung der entstehenden Ester; bei Anw. von α -Bromisocapronylglycylchlorid führt Austausch des Br gegen NH_2 zu weiteren Polypeptiden (Leucylpentaglycylglycin; S. 1000):



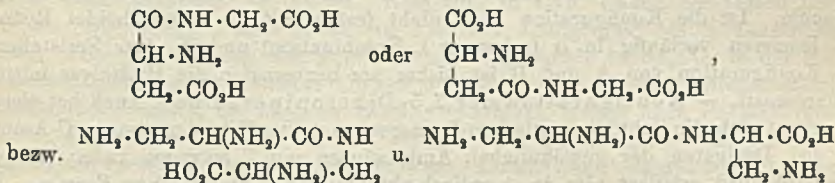
Zur Synthese von optisch-aktiven Polypeptiden ist die Übertragung der Halogenacylmethode auf die aktiven Aminosäuren geeignet (Darst. von Glycyl-l-tyrosin etc., FISCHER, LEUCHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2495; C. 1904. II. 424). — Eine zweite Methode beruht auf der Anwendung von optisch-aktiven Halogenacylen (Darst. von l-Alanylglycin aus linksdrehendem α -Brompropionylchlorid, FISCHER, WARBURG, LIEBIGS Ann. **340**. 165; C. 1905. II. 306). — Enthält das Halogenacyl ein asymmetrisches C-Atom (α -Brompropionylbromid, α -Bromisocapronylchlorid), so entstehen zwei isomere optisch-aktive Halogenverb., bezw.

Dipeptide, die sich entweder durch Kristallisation zu optisch-aktiven einheitlichen Dipeptiden trennen lassen (FISCHER, KÖNIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4591; C. 1905. I. 350), oder bei denen, wenn eine Scheidung nicht möglich ist, die Einheitlichkeit in Frage steht. — Die Vers., racemische Halogenacylamino-säuren (α -Bromisocapronylglycin) durch Alkaloide zu spalten, hatten noch keinen rechten Erfolg. — Bisher sind etwa 70 Polypeptide verschiedenster Zus. bereitet, die Redner in Tabellen nach Anzahl der Aminosäurereste in Dipeptide, Tripeptide etc. geordnet, mit der zugehörigen Literatur anführt; das höchste, bereits aufgebaute ist das Heptapeptid Leucylpentaglycylglycin, $C_6H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO_2H$.

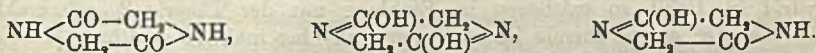
Struktur der Polypeptide und Diketopiperazine. In Polypeptiden, auch solchen aus Oxamino-säuren, wo eine esterartige Verkuppelung möglich ist, ist die amidartige Bindung der Aminosäuren nachgewiesen. Möglich sind aber Laktam- und Laktimformen einerseits, freie Aminosäure und intramolekulares Salz andererseits; für *Glycylglycin* ergeben sich danach vier Formeln:



Eine Auswahl war bisher nicht zu treffen, daher gebraucht Redner die erste, einfachste. — Bei einigen Polypeptiden scheinen in der Tat verschiedene Zustände wahrnehmbar zu sein. Leucyldiglycylglycin ist amorph in A. II., kristallinisch in A. swl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 611; C. 1905. I. 809), Glycylglycincarbonsäure gibt zwei verschiedene Ester (α - u. β -Verb. genannt; Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2096; C. 1903. II. 344). Ist Aminodicarbonsäure oder Diaminosäure im Polypeptid enthalten, so schwankt die Wahl, z. B. bei Asparagylmonoglycin und beim Dipeptid der Diaminopropionsäure, zwischen den Formeln (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4594; **38**. 4173; C. 1905. I. 350 u. S. 452):



Für das einfachste *Diketopiperazin* sind drei Möglichkeiten gegeben:

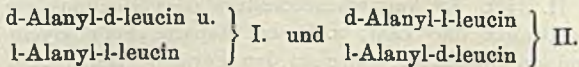


Bei Aufspaltung des Alaninanhydrids mit Alkali wurde auch vorübergehend eine Alkaliverb. beobachtet, die wahrscheinlich das Derivat einer Enolform ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 609; C. 1905. I. 809; FISCHER, KAUTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2375; C. 1905. II. 543).

Konfiguration der Polypeptide. Sie bilden nach ihrem Gehalt an asymm. C-Atomen 2ⁿ optische Isomere, z. B. das Dipeptid $NH_2 \cdot \overset{*}{C}HR \cdot CO \cdot NH \cdot \overset{*}{C}HR \cdot CO_2H$ 4 aktive Formen, von denen je zwei eine racemische Verb. bilden können. Bei Benutzung von racemischem Rohmaterial ist also a priori die B. von zwei isomeren inaktiven Substanzen zu erwarten, und diese müssen schon auftreten bei den halogenhaltigen Zwischenprodd.: $Br \cdot \overset{*}{C}HR \cdot CO \cdot NH \cdot \overset{*}{C}HR \cdot CO_2H$. Das gleiche gilt für die Ankuppelung von jeder weiteren Aminosäure mit einem asymm. C-Atom (FISCHER, LEUCHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2486; C. 1904. II. 424; Leucylphenyl-

alanin, LEUCHS, SUZUKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3306; C. 1904. II. 1305). Häufig entsteht nur eine einzige Form des Polypeptids, welche wohl unter den Bedingungen der Synthese als die begünstigste anzusehen ist; wo auch die zweite Form entsteht, ist in der Regel das Mengenverhältnis sehr ungleich. Die Isomeren können sich aber so ähnlich sein, daß sie hartnäckig Mischkristalle bilden, u. daß die Entscheidung über die Einheitlichkeit sehr erschwert ist (LIEBIGS Ann. 340. 127; C. 1905. II. 221). — Sind beim Aufbau der optisch-aktiven Polypeptide beide Komponenten einheitlich aktiv, so kann nur ein Prod. resultieren (aus d-Alanylchlorid u. d-Alaninester nur d-Alanyl-d-alanin). Ist ein Komponent aktiv, der andere racemisch, so sind zwei optisch-aktive Substanzen zu erwarten, die aber keine optischen Antipoden sind u. durch bloße Kristallisation getrennt werden können (Bromisocapronylasparagin, resp. Leucylasparagine). Wo diese Trennung durch Kristallisation nicht gelingt, ist offenbar B. von Mischkristallen („*partielle Racemie*“) anzunehmen.

Aus Cystin, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, und 2 Mol. eines racemischen Säurechlorids, z. B. d- und l- α -Brompropionylchlorid, entstehen die beiden Kombinationen dd- und ll-Dibrompropionylcystin annähernd in gleicher Quantität, während die dritte Kombination dl- unabhängig von diesen beiden ist und daher auch das einzige Prod. der Rk. sein kann. — Für die Bezeichnung der optisch-aktiven Polypeptide benutzt Redner die schon eingebürgerten sterischen Namen der aktiven Aminosäuren, also z. B. l-Leucyl-l-asparagin u. d-Leucyl-d-asparagin, für die Racemformen von Polypeptiden mit nur 1 asymm. C-Atom sind z. B. dl-Leucylglycin, Glycyl-dl-leucin die beiden inaktiven Isomere. Bei mehreren asymm. C-Atomen, z. B. Alanylleucin, ergeben sich folgende Antipodenpaare:



Die Racemformen sind dann abgekürzt: dl-Alanyl-dl-leucin und dl-Alanyl-l-leucin. Ist die Konfiguration noch nicht festgestellt, so unterscheidet Redner die Isomeren vorläufig in A (schwerer l. Kombination) und B. Zur Feststellung der Konfiguration von A und B ist bisher am bequemsten die Hydrolyse mittels Pankreassaft. — Konfiguration der 2,5-Diketopiperazine. Auch bei diesen berechnet sich die Zahl der optischen Isomeren nach der Zahl der asymm. C-Atome, die bei Derivaten der gewöhnlichen Aminosäuren nur 2 betragen kann; Alanylleucinanhydrid existiert also in 4 optisch-aktiven und 2 racemischen Formen. Ist das Diketopiperazin aus 2 Mol. derselben Aminosäure gebildet, z. B. d-Alaninanhydrid (S. 1000), so existieren im Einklang mit der Theorie 2 optisch-aktive Antipoden, der entsprechende Racemkörper und eine inaktive spaltbare Mesoform mit trans-Stellung der Substituenten.

Eigenschaften der Polypeptide. Die Polypeptide zeigen bereits vollständig den Charakter der Peptone. Die meisten Polypeptide, auch solche aus schwer l. Aminosäuren, sind in W. ll., in absol. A. fast unl.; die in W. wl. lösen sich in Mineralsäuren und Alkalien leicht auf unter Salzbildung, viel weniger in Essigsäure, viele sind ll. in A. bei Zusatz von wenig wss. NH_3 ; beim Wegkochen des letzteren fällt das Polypeptid aus; einige sind im amorphen Zustand in A. l., werden jedoch, zumal in der Wärme, in den unl. kristallinen Zustand übergeführt. Die meisten schmelzen über 200° unter gleichzeitiger Gasentw. (und meistens Dunkel-färbung); einige zers. sich, ohne zu schmelzen; die meisten *Dipeptide* gehen beim Schmelzen teilweise oder vollständig in Diketopiperazine über. Die Polypeptide schmecken schwach bitter oder schwach fade (die Anwesenheit von Aminosäuren neben Polypeptiden ist vielfach durch den süßen Geschmack der ersteren zu empfinden), bei isomeren Polypeptiden herrscht manchmal Geschmacksdifferenz;

die natürlichen Peptone haben ebenfalls bitteren Geschmack. Im Gegensatz zu den Aminosäuren haben die aktiven Polypeptide ein recht starkes Drehungsvermögen, das aber sehr wechselt; Multitrotation wurde bisher nicht beobachtet. Gegen Phosphorwolframsäure verhalten sich einfache Dipeptide wie die α -Aminosäuren, mit der Länge der Kette und dem Eintritt von Diaminosäuren wächst die Fällbarkeit; die Ndd. lösen sich in überschüssiger Phosphorwolframsäure. — Die gewöhnlichen Polypeptide färben sich, zum Unterschied von den cyclischen Diketopiperazinen, beim kurzen Kochen der wss. Lsg. mit gefällttem Kupferoxyd sofort blau oder blauviolett, die meisten Cu-Salze sind in W. ll., teilweise auch in A. l.; die für natürliche Peptone als charakteristisch angenommene *Biuret*färbung der Alkalikupferverbb. — man fügt am besten zur ziemlich stark alkal. Lsg. des Polypeptids das Cu-Salz in relativ kleiner Menge zu — fällt bei vielen positiv aus u. wird mit der Verlängerung der Kette, sowie mit der Veresterung oder Amidierung des Carboxyls stärker. Von Dipeptiden zeigte bisher nur eins von zweifelhafter Reinheit die Färbung.

Derivate u. Spaltungen der Polypeptide. Bei den Polypeptiden spielen die Aminogruppen und das Carboxyl die gleiche Rolle wie bei den Aminosäuren. Zur Abscheidung und Erkennung eignen sich besonders die zwl. β -Naphthalinsulfolverbb. Mit Chlorkohlensäureester läßt sich die Carbäthoxylgruppe einführen (FISCHER, FOURNEAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2875; C. 1901. II. 979). Sehr wichtig für Erkennung, Trennung und höheren Aufbau sind die Ester, die mit alkoh. HCl entstehen. Vermeidet man dabei längeres Erwärmen, so ist die Gefahr der Hydrolyse der Polypeptide gering; die Ester lassen sich durch kalte verd. Alkalien glatt und ohne Hydrolyse verseifen, gehen mit heißem W. teils in Diketopiperazine (bei Dipeptiden), teils in andere Prodd., mit alkoh. NH_3 glatt in Diketopiperazine über. Bei Estern der Dipeptide, bei welchen die NH_2 -Gruppe durch Acyl oder Carbäthoxyl substituiert ist, bewirkt alkoh. oder fl. NH_3 B. von Amid (Trennung der Dipeptide von den übrigen Polypeptiden). Die Ester sind in PAe. unlöslich, in Ä. wl., viele sind in Chlf. löslich. — Durch HNO_3 wird die NH_2 -Gruppe, aber auch ein Teil der Imidgruppe als N abgespalten. KMnO_4 wird von der Lsg. der gewöhnlichen Polypeptide in Na_2CO_3 in der Kälte bei kurzem Stehen nicht reduziert (Unterschied von bei der Synthese mitestehenden ungesättigten Verbb.); bei längerer Einw. von KMnO_4 erfolgt nach POLLAK (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 16; C. 1905. I. 417) Oxydation. — In Bezug auf Hydrolyse verhalten sich die Polypeptide sehr ähnlich den Peptonen oder Proteinen, sie zerfallen durch 5-stdg. Kochen mit konz. HCl völlig in die Aminosäuren; erwünscht ist die langsame Einw. der Alkalien wegen der Darst. der Polypeptide aus Formylverbb. u. Estern. Der Angriff des Pankreassaftes (FISCHER, ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 52; C. 1905. II. 1372) ist von der Natur der Aminosäuren, von ihrer Anordnung, von der Länge der Kette u. besonders von der Konfiguration des Moleküls abhängig. In der Regel werden nur die Kombinationen gespalten, welche aus den in der Natur vorkommenden optisch-aktiven Aminosäuren gebildet sind; mit Hilfe des Pankreassaftes ist es also möglich, die Polypeptide in biologisch verschiedene Klassen zu scheiden.

III. Proteine.

Beim analytischen Abbau der Proteine hat die Hydrolyse allein umfassende und sichere Resultate ergeben, und die Erforschung der hydrolytischen Spaltprodd. weist der Synthese am raschesten den sicheren Weg. Am schnellsten führt Hydrolyse durch SS. zu den Endprodd., Alkalien wirken langsamer, mit *Fermenten* bleibt die Hydrolyse unvollkommen. Bei der Mehrzahl der Proteine entsteht als Endprod. ein verwickeltes Gemisch von Aminosäuren, deren Trennung früher große Schwierigkeiten bot, die nun nach einem neuen Verf. des Redners, nach der Estermethode,

zum großen Teil überwunden sind. Das Verf. beruht auf der fraktionierten Dest. der Ester, wodurch allein schon eine ziemlich weitgehende Scheidung erreicht wird. Verseift man dann die Ester, so kann man die regenerierten Aminosäuren verhältnismäßig leicht durch Kristallisation oder durch besondere oben erwähnte Fällungsmethoden isolieren. — Die Hydrolyse mittels H_2SO_4 wird man nur da anwenden, wo einzelne Prodd. (Tyrosin, Diaminotrioxydodekansäure) durch direkte Kristallisation aus wss. Lsg. isoliert werden sollen. Sonst ist die Anwendung von HCl bequemer, und Redner beleuchtet ausführlich den Gang einer Hydrolyse mit HCl, die Abscheidung von Huminsubstanzen, fettsäureähnlicher Massen, von Glutaminsäure als wL-Chlorhydrat, die Überführung der anderen Aminosäuren in die salzsauren Ester, die Abscheidung des Glykokollesterchlorhydrats, die Isolierung der aus den Chlorhydraten freigemachten Ester (Estermethode), die Verseifung der Ester zu Aminosäuren, worüber auf den Originalabdruck und die Detailabhandlungen verwiesen sei. Zur Fraktionierung scheint es am bequemsten, zuerst an der Strahlpumpe zu destillieren und dann mit dem Drucke vorteilhaft unter 1 mm herabzusetzen, was leicht mit Hilfe des mit C. HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2158; C. 1902. II. 256) beschriebenen App. möglich ist, bei welchem die Entfernung von Äther-, Alkohol- u. Wasserdampf u. von unentwickelten Gasen leicht gelingt. Zur Trennung werden noch benutzt die Leichtlöslichkeit des Phenylalaninesters in Ä. und die Unlöslichkeit des Serinesters in PAe.

Isolierung, Erkennung u. quantitative Best. der einzelnen Monoaminosäuren nach der Hydrolyse. Nach der eben beschriebenen Trennung mittels der Ester ist die Isolierung der einzelnen Prodd. noch ziemlich mühevoll; Redner gibt nun spezielle Methoden (die von Fall zu Fall event. zu modifizieren sind) oder Hinweise für Glykokoll, Alanin, Prolin, α -Aminovaleriansäure, Leucin — das vom Redner u. seinen Mitarbeitern beschriebene Leucin kann vielfach ein Gemisch mit Isoleucin sein —, Phenylalanin (qualitativer Nachweis durch Umwandlung in Phenylacetaldehyd, Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 174; C. 1901. II. 691), Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Oxyprolin, Tyrosin — die Darst. von reinem Tyrosin gelingt nicht sehr leicht, am reinsten aus Seide —, Diaminotrioxydodekansäure (wahrscheinlich identisch mit SKRAUPS Kaseinsäure), Cystin, Diaminosäuren u. Tryptophan. Redner schildert dann den Nutzen, den die Estermethode in Bezug auf die Neuentdeckung von Spaltprodd. (Prolin), hauptsächlich aber in Bezug auf die Abscheidung von bekannten Aminosäuren geleistet hat. Mit ihrer Hilfe sind Alanin und Serin als Bestandteile aller Proteine erkannt worden, auch Phenylalanin übertrifft Glykokoll an Verbreitung. Redner knüpft daran Betrachtungen über den *Zusammenhang der natürlichen Aminosäuren untereinander oder mit den Kohlehydraten* (vgl. FISCHER, ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 276; C. 1902. II. 1134). Das regelmäßige V. von Leucin, Alanin und Serin erklärt sich vielleicht durch die nahen Beziehungen in der Zus. mit den Kohlehydraten, Leucin hat die gleiche C-Zahl wie die Glucose, Alanin und Serin die Hälfte, entsprechend der Milchsäure, bezw. der Glycerose; α -Aminovaleriansäure steht zu den Pentosen im gleichen Verhältnis wie Leucin zu den Hexosen; Phenylalanin und Tyrosin enthalten neben dem aromatischen Reste wieder 3 C-Atome; Cystin ist wie Serin ein Alaninderivat, Glutaminsäure und Asparaginsäure könnten durch Oxydation aus Aminovaleriansäure oder Leucin entstehen. Am entferntesten steht Glykokoll, welches auch in manchen wichtigen Proteinen nicht oder nur in untergeordnetem Maß vorhanden ist. Von den Oxyaminosäuren, welche die natürliche Brücke zwischen Kohlehydraten u. einfachen Aminosäuren bilden (wobei noch Zwischenprodd. wie das Glucosamin angenommen werden können), wird man außer dem weitverbreiteten Serin etc. wohl noch andere Vertreter in den Eiweißkörpern auffinden. — Die Estermethode ist vom Redner und seinen Mitarbeitern, namentlich von E. ABDERHALDEN, auf die

Spaltprodd. von Kasein, Seidenfibroin, Seidenleim, Eialbumin, Leim (Gelatine), Horn, Oxyhämoglobin, Edestin, Serumalbumin, Zein, Salmin, Thymushiston, Elastin, Gliadin, Serumglobulin, Ovomucoid, Eiweiß aus Kiefersamen, Konglutin, Keratin aus Pferdehaaren und aus Gänsefedern und auf den BENCE-JONESschen Eiweißkörper angewandt worden.

Bezüglich der Hydrolyse mittels Alkalien oder Fermenten ist hervorzuheben, daß mit Pepsin-Salzsäure u. Pankreatin (FISCHER, ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 40. 215; C. 1904. I. 298) festgestellt wurde, daß Prolin wahrscheinlich ein wirklicher Bestandteil des Proteinmoleküls ist, u. daß in Übereinstimmung mit KÜHNES Ansichten die Fermentverdauung nicht zur völligen Auflösung der Proteine in die Aminosäuren führt; nur ist der resistente Teil kein Pepton (KÜHNE), sondern ein abiuretes, Prolin u. Phenylalanin enthaltendes Prod. Ob die Hydrolyse durch SS., Alkalien oder Fermente bewirkt wird, hat auf das Endresultat keinen großen Einfluß, immer entstehen als letzte Spaltungsprodd. die Aminosäuren in ihrer überwiegenden Mehrzahl. Nur Tryptophan wird durch SS. zum großen Teil zerstört, wahrscheinlich werden noch andere durch SS. und Alkalien leicht zerstörbare, gegen Fermentwirkung aber haltbare Spaltprodd. aufgefunden werden. Redner diskutiert die Frage, ob die bei der Hydrolyse auftretenden Aminosäuren wirkliche Bestandteile des Proteinmoleküls oder durch Atomverschiebungen entstanden sind. Zweifellos sind Tyrosin, Leucin, Alanin, Tryptophan, die leicht bei der pankreatischen Spaltung des Eiweiß entstehen, primäre Prodd., wohl auch Glykokoll und Phenylalanin, die nicht bei der Pankreasverdauung entstehen (daraus läßt sich schließen, daß manche natürliche Di- und Tripeptide dieser Aminosäuren gegen Pankreassaft widerstandsfähig sein werden); mehr strittig ist die Frage bei Prolin (und Oxyprolin), welches nach SÖRENSEN (Trav. du Lab. Carlsberg 6. 137; C. 1905. II. 398) aus α -Amino- δ -oxyvaleriansäure sich bilden kann.

Peptone und Albumosen. Redner und ABDERHALDEN (S. 1003) haben die Anwesenheit von Glycyl-d-alanin unter den Spaltprodd. des Seidenfibroins sehr wahrscheinlich dargetan und damit den Anfang zu einer rationellen Bearbeitung jener komplizierten, für den Chemiker kaum entwirrbaren Gemische gemacht.

Struktur und Systematik der Proteine. In der großen Ähnlichkeit der künstlichen Polypeptide mit den Peptonen, besonders bezüglich des Verhaltens gegen Pankreassaft, ferner in der Gewinnung des Glycyl-d-alaninanhydrids aus Seide darf man eine neue starke Stütze für jene Ansicht erblicken, daß in den Proteinmolekülen die Aminosäuren amidartig verkettet sind (vgl. auch HOFMEISTER, Naturw. Rundsch. 17. 529. 545; C. 1902. II. 1263). Wahrscheinlich kommen aber auch noch Piperazininge im Mol. vor, u. weiter sind die zahlreichen OH-Gruppen der Oxyaminosäuren keineswegs indifferent, sie könnten durch intramolekulare Anhydridbildung in Ester oder Äthergruppen übergehen, und diese Mannigfaltigkeit erhöht sich noch bei Annahme von Polyoxaminosäuren im Eiweißmolekül; es widerspricht ja der Erfahrung, daß natürliche organische und biologisch wichtige Stoffe sich auf wenige Typen beschränken. — Nach der Zahl der Aminosäuren und ihrem stetig wechselnden Mengenverhältnis besteht in der Zus. der Proteine eine ungleich größere Mannigfaltigkeit als bei Kohlehydraten und Fetten. Kommt dazu noch die Möglichkeit der verschiedenen Bindungsformen, so erhalten die Proteine ein chemisches Gepräge, welches den mannigfaltigen Zwecken ebenbürtig ist, zu den sie von der Natur bei dem Aufbau und den Funktionen der Organe benutzt werden. In der Frage der Einteilung der Proteine schließt sich Redner den Ansichten von A. KOSSEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3214; C. 1901. II. 1173) an; das Bild von der Verbreitung der Aminosäuren hat sich seitdem aber, nicht zum wenigsten durch die Estermethode, wesentlich geändert. Sieht man von den Protaminen ab, so übertreffen die Monoamino-

säuren in den Eiweißkörpern an Masse bei weitem die Diaminosäuren, und in einzelnen Gerüstsubstanzen, wie dem Seidenfibrin, bilden gerade die einfachsten unter ihnen, Glykokoll, Alanin, Serin u. Tyrosin, die Hauptbestandteile. KOSSELS Vorschlag, einen „Protaminkern“ in allen Eiweißkörpern anzunehmen und ihn zum Ausgangspunkt für die chemische Systematik zu machen, dürfte doch zu weit gehen. Selbst wenn die geringen Mengen von Diaminosäuren im Seidenfibrin oder in einzelnen pflanzlichen Eiweißstoffen als Bestandteile des Moleküls u. nicht als Verunreinigungen gerechnet werden, können sie im Riesenkomplex doch ganz anders verteilt sein als in den Protaminen.

Zum Schlusse spricht Redner die Hoffnung aus, daß es mit Hilfe der zuvor geschilderten Methoden gelingen wird, zahlreiche und recht komplizierte Kombinationen der natürlichen Aminosäuren aufzubauen, natürliche Verwandte aus den Peptonen abzuscheiden (wovon die Gewinnung von Glycin-d-alaninanhydrid aus Seide das erste Beispiel ist), und schließlich die wichtigsten Bestandteile der natürlichen Peptone u. selbst der Albumosen zu isolieren u. künstlich zu reproduzieren. Ungleich schwieriger aber gestaltet sich das Problem der Rekonstruktion für die genuinen Eiweißkörper selbst. Für sie sind zahlreiche neue Methoden des Aufbaues, der Erkennung und Isolierung zu schaffen, Hunderte von Zwischenprodd. genau zu studieren; diese Methoden werden aber dann auch genügen, nicht nur alle Proteine der Natur u. noch viel mehr, als sie hervorbrachte, zu erzeugen, sondern auch die zahlreichen u. merkwürdigen Umwandlungsprodd. von Proteinen, die als Fermente, Toxine etc. eine große Rolle in der Biologie spielen, aufzuklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 530—610. 24/2. [6/1.*])

BLOCH.

Physiologische Chemie.

W. A. Osborne, *Intrazelluläre kolloide Salze*. Wenn dissociierbare Salze, bestehend aus einer kolloidalen S. und einer kristalloiden Base, gegen eine Lsg. eines dissociierbaren Salzes dialysiert werden, so wird die Base des letzteren die Base des ersteren ersetzen. Ein in den Zellen befindliches komplexes Salz enthält Basen, die aus der Lymphe, resp. dem umgebenden Medium stammen. Auf die genannte Umsetzung läßt sich die toxische Wrkg. von reiner Kochsalzlg. zurückführen. Das Kochsalz ersetzt zum Teil die intrazellulären Basen. Wenn in dem erwähnten kolloidalen Salz die freien SS. eine geringe Löslichkeit besitzen und die Neigung haben, eine feine Präzipitation zu bilden, so werden sie ganz gefällt, wenn das Salz gegen Lsgg. dialysiert wird, die diffusible, schwache SS. enthalten. Denselben Effekt in geringerem Mafse erhält man, wenn gegen destilliertes W. dialysiert wird. — Wenn Eiweißlsgg. gegen verd. Lsgg. von Quecksilberchlorid dialysiert werden, so zeigen erstere die Neigung, Metall anzureichern, so daß sie eine größere Konzentration an Quecksilbersalz zeigen als die Dialysierflüssigkeit. (Journ. of Physiology 34. 84—92. 13/3. Melbourne. Physiol. Lab. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

A. B. Stevens, *Japanlack (Ki-urushi)*. Der Inhalt der Abhandlung ist in den Ref. über TSCHIRCH u. STEVENS, Pharm. Centr.-H. 46. 501 und Arch. der Pharm. 243. 504; C. 1905. II. 408* und 1793 enthalten (vgl. auch das nachstehende Ref.). (Amer. Journ. Pharm. 78. 53—64. Februar. Ann Arbor.)

BLOCH.

A. Tschirch u. A. B. Stevens, *Über Japanlack*. Eine Wiedergabe desjenigen Teiles der Arbeit von TSCHIRCH u. STEVENS aus Arch. der Pharm. 243. 504 und Pharm. Centr.-H. 46. 501; C. 1905. II. 408 u. 1793, welcher die Oxydase des Japanlacks im besonderen und die oxydierenden Fermente im allgemeinen behandelt.

Am Schlusse befindet sich eine vollständige Literaturzusammenstellung über dieses Gebiet. (Schweiz. Wechschr. f. Pharm. 44. 105—11. 24/2. 121—27. 3/3.) DÜSTERB.

L. Guignard, *Neue Beobachtungen über die Bildung und die quantitativen Schwankungen des Cyanwasserstoff liefernden Prinzipes des schwarzen Hohnders*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 374.) Nachzutragen ist folgendes. Die aus den getrockneten Blättern abspaltbare HCN-Menge wechselt beträchtlich mit der Art des Trocknens. Der größte Verlust an Glucosid u. Emulsin (etwa 50%) trat ein, wenn die Blätter 3 Monate lang an der freien Luft getrocknet wurden, während die innerhalb zweier Tage im Vakuum getrockneten Blätter einen merklichen Verlust an Glucosid und Emulsin nicht erkennen ließen. Auch die getrockneten Blätter enthielten mehr Emulsin, als zur Spaltung des vorhandenen Glucosids erforderlich war. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 65—74. Febr.) DÜSTERB.

L. Guignard, *Die Cyanwasserstoff liefernde Bohne, Phaseolus lunatus L.* (Vgl. DUNSTAN und HENRY, Proc. Royal Soc. London 72. 285; C. 1903. II. 1333 und KOHN-ABREST, s. folg. Ref.) Nach der Aufzählung einer Reihe von Vergiftungsfällen, hervorgerufen durch den Genuß von Bohnen des wildwachsenden Phaseolus lunatus, beschreibt Vf. zunächst den morphologischen u. histologischen Bau einiger Handelssorten dieser Bohnen. Ein charakteristisches Merkmal dieser Bohnen ist die ungleiche Breite der beiden Samenhälften und das Fehlen der Oxalatkristalle in der zweiten Schicht der Samenschale. — Die Best. des HCN-Gehaltes der verschiedenen Varietäten von Phaseolus lunatus hatte folgendes Ergebnis. Es lieferten Javabohnen, 1904 aus Java erhalten: 0,102 g, desgleichen 1905 aus Java erhalten: 0,077 g, desgl. 2 Handelssorten: 0,066 u. 0,052 g, Birmabohnen: 0,015 g, desgl. ohne schwarze und weiße Bohnen: 0,011 g, desgl. nur weiße Bohnen: 0,006 g, Madagaskarbohnen, gefärbte: 0,027 g, desgleichen weiße: 0,008 g, marmorierte Kapbohnen: 0,008 g, Limastangenbohnen: 0,004 g, Limazwergbohnen: Spuren, Sievastangenbohnen (die letzten 4 Sorten in der Provence kultiviert): 0,004 g HCN pro 100 g.

Die schwarzen Bohnen galten bisher als die glucosidreichsten, die weißen als die glucosidärmsten. Im Widerspruch hiermit lieferten 100 g der oben genannten Javabohnen von 0,052% HCN-Gehalt, 0,046, 0,058 u. 0,052 g HCN, als die schwarzen, die übrigen gefärbten und die weißen Bohnen gesondert analysiert wurden. Gewissheit in Bezug auf den HCN-Gehalt einer Varietät von Phaseolus lunatus bietet also nur die Analyse.

Als praktische Folge ergibt sich aus diesen Beobachtungen die Notwendigkeit, die verdächtigen Bohnen auf ihren event. HCN-Gehalt zu untersuchen. Hierfür schlägt Vf. die Anstellung der Isopurpursäurerk. von HLASIWETZ mittels Pikrinsäurepapier vor. Man trinkt Fließpapier mit einer 1%ig. wss. Pikrinsäurelsg., trocknet es, imprägniert es darauf mit einer 10%ig. Sodallsg. u. trocknet es nochmals. Einige g der fraglichen Bohnen pulverisiert man, rührt sie in einem kleinen Kolben mit W. zu einem dünnen Brei an und hängt einen Streifen des erwähnten Reagenzpapieres in den Kolbenhals. Bei Ggw. von HCN färbt sich das Papier im Laufe von 12—24 Stdn. orangerot. 0,00005 g HCN geben sich nach 12, 0,00002 g nach 24 Stunden zu erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 545—53. [5/3.*].

DÜSTERBEHN.

Emile Kohn-Abrest, *Chemische Studie über die mit „Javaerbsen“ bezeichneten Samen*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Das als Javaerbsen bezeichnete, den Bohnen von Phaseolus lunatus analoge Samengemisch enthielt neun verschieden gefärbte Varietäten: 1. schwarzviolette, 2. weinrote, 3. braunrote, 4. hellkastanienbraune, 5. hellbraune mit schwarzen Flecken, 6. ganz hellbraune mit schwarzen Flecken, 7. creme-weiße, 8. schwarze mit weißen Streifen, 9. fremde Bohnen. Durch 4-stündige

Maceration von 50 g zerkleinerten Samen mit 500 ccm W. bei 37° u. Abdestillieren von 150 ccm wurde der größte Teil des HCN, durch weitere Dest. nach Zusatz von 50 ccm HCl der Rest in Freiheit gesetzt. Die HCN-Bestst. hatten folgendes Ergebnis:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Varietät in 1 kg Samen:	444	184	143	128	28	14	53	5 g
Gesamt-HCN	0,840	0,896	0,528	0,660	0,571	1,638	0,528	0,712

Die verschiedenen Handelssorten dieser Samen entwickeln ganz ungleiche Mengen von HCN; letztere S. ist in den Samen nicht oder doch nur in ganz geringer Menge in freier Form enthalten. Während ziemlich konz. HCl beträchtliche Mengen von HCN in Freiheit setzt, entwickeln stark verd. HCl, z. B. 0,13—0,8%ig., nur minimale Mengen dieser Säure; schwache HCl scheint also der Hydrolyse des Glucosids entgegen zu wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 586—89. [5/3.*])

DÜSTERBEHN.

Achille Müntz und Edmond Lainé, *Die Pektinstoffe in der Traube und ihre Rolle in Bezug auf die Qualität des Weines*. Schleimige Substanzen vermögen bekanntlich, auch in ganz geringen Mengen Pfl. beigemischt, diesen spezifischen Geschmack und auch charakteristische Eigenschaften, z. B. hinsichtlich der Viskosität, zu verleihen. Wie in den anderen Früchten, ist auch in der *Traube* hauptsächlich die Ggw. von *Pektinsubstanzen* anzunehmen. Ihre Abscheidung gründet sich einmal auf ihre Fähigkeit, durch etwa 70%ig. A. gefällt zu werden, u. auf ihre ausgesprochen kolloidale Natur, so daß sie z. B. sich leicht von Salzsubstanzen u. anderen diffundierbaren Körpern durch Dialyse trennen lassen. Im Gegensatz zu den Eiweißsubstanzen koagulieren sie ferner nicht beim Erwärmen. Von anderen Schleimsubstanzen unterscheiden sie sich schliesslich durch ihr Verhalten gegen *Pektase* (vgl. BERTRAND u. MALÈVRE, Bull. Soc. Chim. Paris 13. u. 14. 77. 252), die sie in unl. gelatinöse Pektinsäure überführt. In der in den Grundprinzipien angedeuteten, in der Originalarbeit ausführlich beschriebenen Weise gelang den Vff. die Ermittlung der bisher noch wenig untersuchten Pektinstoffe in den Trauben u. im Wein. Mehrere weisse und rote Trauben in verschiedenen Reifezuständen enthielten pro kg 1,047—3,248 g Pektinstoffe. Die Trauben waren um so reicher an Pektin, je ärmer an Saft sie waren, weil die Pektinstoffe hauptsächlich in den Parenchymgeweben vorhanden sind. In den letzteren finden sich die Pektinstoffe im Zustand unl. Pektose, im Saft dagegen, in weit geringerer Menge, als l. Pektin. Mit der Reife nimmt die Menge des letzteren zu, gleichzeitig aber auch die Gesamtmenge der Pektinstoffe überhaupt, so daß also auch eine Neubildung, nicht bloße Umwandlung der Pektose in Pektin stattfindet. Bei der Gärung nimmt die Menge der Pektinstoffe ab, u. zwar spielen dabei die verschiedenen Hefenorganismen, bezw. -diastasen eine Rolle, so daß nicht nur von einer eigentlichen Hefenalkoh. Gärung die Rede sein kann. Auch bei Abwesenheit von Zucker verschwand z. B. etwas Pektin. Bei der Beurteilung von Wein kommt nur das im Saft vorhandene l. Pektin in Betracht. Der Wein enthält ausschliesslich Pektinstoffe, keine anderen Schleimsubstanzen, da im Filtrat der mit A. ausgefällten und mit Pektose gelatinirten Schleimsubstanzen keine derartigen Stoffe mehr nachweisbar waren. Gummyartige Bestandteile im Weine sind erst sekundäre Umwandlungsprodd. der Pektinstoffe. Weine, die aus reifen pektinreicheren Trauben gewonnen werden, besitzen einen kräftigeren Geschmack. In der Praxis verfährt man auch bereits bei der Herst. von an Schleim-, bezw. Gummisubstanzen reicheren und kräftigeren Weinen in der Weise, daß man von stark reifen Trauben ausgeht oder aber einen Teil oder die ganze Weinlese erwärmt; im letzteren Falle wird die Pektose der Gewebe in Pektin übergeführt. Bei gewöhnlichen Weinen, bei denen es mehr auf den Alkoholgrad

und die Herbigkeit im Geschmack ankommt, wird man dagegen die Trauben nur bis zu einem bestimmten Grade reifen lassen, da sonst bei zunehmendem Pektin-gehalt die S. und die damit im Zusammenhange stehende Herbigkeit, ferner aber auch die Konservierungsfähigkeit der Weine leiden würden. (Mon. scient. [4] 20. I. 221—27. März.) ROTH-Breslau.

C. Wehmer, *Zur Oxalsäurebildung durch Aspergillus niger. Kritische Bemerkungen zu einer Arbeit von G. Charpentier* (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 367. 429; C. 1905. II. 972). Vf. widerlegt die Schlüsse, die CHARPENTIER aus seinen Verss. gezogen hatte. So berichtigt Vf. den letzteren dahin, daß DUCLAUX nicht bewiesen, sondern nur angegeben hat, daß A. niger Oxalsäure erzeugt; erst spätere Forscher beweisen diese Angabe von DUCLAUX und suchen die Abhängigkeit dieser Säureentstehung von den Umständen zu erforschen. — CHARPENTIER betrachtet als anstossgebend für die Säureentstehung eine Erschöpfung des Substrats an Nährstoffen. Vf. bezeichnet diese Folgerung als willkürlich. Die B. der Oxalsäure durch A. niger hängt lediglich von den besonderen Umständen ab. Vf. hat früher (Ber. Dtsch. bot. Ges. 9. Heft 6 u. 7; C. 91. II. 474. 476) nachgewiesen, daß freie Oxalsäure nur bei Kohlehydratnahrung, Oxalate dagegen bei Darbietung von Pepton, Salzen, anderen organischen SS. u. a., und gar keine Oxalsäure bei Ernährung durch freie Weinsäure, Äpfelsäure entsteht, daß man im übrigen die Ansammlung freier Oxalsäure durch Temperaturerhöhung auch in Zuckerlagg. ganz verhindern, sowie andererseits durch Zusatz von CaCO_3 wieder hervorrufen kann. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 688—90. 18/1.) PROSKAUER.

Jean Gautrelet, *Die Reaktion des Blutes eine Funktion der Ernährung (Gesetz der allgemeinen Physiologie)*. Nach den Angaben des Vf. herrscht ein absoluter Parallelismus zwischen der scheinbaren Alkaleszenz des Blutes u. der Oxydationsenergie, gemessen an dem Hämoglobingehalt desselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 659—62. [12/3.*].) RONA.

P. Morawitz, *Über einige postmortale Blutveränderungen*. Die mangelhafte oder fehlende Gerinnung des Leichenblutes beruht fast immer darauf, daß dieses kein Fibrinogen mehr enthält. Das Verschwinden des Fibrinogens kommt durch Fibrinogenolyse oder Fibrinolyse, die langsamer oder schneller das Fibrinogen, bezw. das Fibrin in chemisch sich anders verhaltende Körper überführt, zustande. Zuweilen ist die Fibrinolyse so stark, daß schon 10 Stdn. post mortem das gesamte Fibrin u. Fibrinogen verschwunden ist. Die übrigen Eiweißkörper des Blutplasmas werden durch das fibrinolytische Ferment scheinbar nicht angegriffen. Die Anwesenheit gerinnungshemmender Körper konnte im Leichenblut nicht erwiesen werden. — Der Gehalt des Leichenblutes an Fibrinferment u. an dessen Vorstufe, an Thrombogen, ist meist auffallend gering und jedenfalls stets kleiner als der des Normalserums. — Enthält das Leichenblut noch Fibrinogen, so gerinnt es langsam, und dies beruht auf einem Mangel an Thrombokinase. Die große Ähnlichkeit, die fibrinolytisches Leichenblut mit dem Blute bei der experimentellen Phosphorvergiftung zeigt, weist darauf hin, daß in beiden Fällen gewisse hemmende Einww. fortfallen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 1—14. März. Straßburg. Med. Klinik.) RONA.

Otto Rosenheim, *Die Darstellung von Cholesterin aus dem Gehirn*. Vf. zerquetscht Gehirn von Schafen, mischt die M. mit Sand u. fügt etwa das dreifache Gewicht an „Pariser Pflaster“ hinzu. Nach einigen Stunden ist die M. hart und läßt sich pulvern. Durch Extraktion mit Aceton wird das Cholesterin gewonnen.

F. 145—147°, $[\alpha]_D = -36,6^\circ$ in Chlf. (Journ. of Physiology 34. 104—5. 13/3. London. Physiol. Lab. Kings College.) ABDERHALDEN.

M. Christine Tebb, *Cholesterin aus Gehirn*. Das Gehirn enthält freies Cholesterin. Cholesterinester konnten keine aufgefunden werden. (Journ. of Physiology 34. 106—10. 13/3. London. Physiol. Lab. Kings College.) ABDERHALDEN.

A. Schittenhelm und A. Katzenstein, *Über die Beziehungen des Ammoniaks zum Gesamtstickstoff im Urin. Ein Beitrag zur Frage der Acidosis*. Vff. stellen fest, daß zwischen der Stickstoff- und Ammoniakausscheidung im Harn ganz konstante Beziehungen bestehen. Diese werden nicht geändert, wenn Harnstoff, kohlen-saures Ammonium, Aminosäuren oder auch Eiweiß verfüttert werden. Der absol. Ammoniakwert steigt proportional der gesamten Stickstoffausscheidung, so daß das genannte Verhältnis eine konstante Größe bleibt. Wurden Natriumsalze der Amino-säuren verabreicht, so veränderte sich das Verhältnis von N:NH₃ in der Art, daß der NH₃-Wert kleiner wurde. Harnsäure und Thymonukleinsäure bedingen eine Steigerung der relativen NH₃-Ausscheidung. Vff. schliessen aus ihren Verss., daß nur eine dauernde Verfolgung der absol. Ammoniakmenge und des Ammoniak-koeffizienten einen sicheren Einblick in das Bestehen oder Nichtbestehen einer Acidosis geben kann. Ein Ansteigen der absol. Ammoniakmenge weist auf einen vermehrten Umsatz von stickstoffhaltigem Material hin. Will man einen Einblick in eine Säuerung erhalten, die nicht direkt vom stickstoffhaltigen Material abhängig ist, so muß der Ammoniakoeffizient zu ihrer Erkennung herangezogen werden. In diesem Falle findet man eine einseitige Steigerung des Ammoniaks. (Zeitschr. f. experim. Path. u. Ther. 2. 542—59. 9/1. Göttingen. Mediz. Klinik.) ABDERH.

R. H. Aders Plimmer, *Die angebliche Anpassung des Pankreas an Laktose*. WEINLAND (Z. f. Biolog. 38. 607; C. 99. II. 1002) hat vor einiger Zeit mitgeteilt, daß erwachsene Hunde, welche unter normalen Verhältnissen keine *Laktase* in ihrem Pankreassaft besitzen, solche produzieren, wenn die Versuchstiere längere Zeit mit Milch gefüttert werden. Vf. kann die Angabe nicht bestätigen und führt die Resultate WEINLANDS auf die Anwendung einer unzuverlässigen Methode der Zuckerbest. zurück. Es findet keine Anpassung des Pankreassaftes an die Anwesenheit von Laktose in der Nahrung statt. (Journ. of Physiology 34. 93—103. 13/3. Univ.-College. Physiol. Lab.) ABDERHALDEN.

H. Reichel und K. Spiro, *Beeinflussung und Natur des Labungsvorgangs*. 2. Mitteilung (vgl. S. 573). Vff. versuchten auf zwei Wegen den Anteil der beiden Teilprozesse bei der Labung: Umwandlung des Kaseins in Parakasein u. die Parakaseinkalkbildung mit konsekutiver Ausfällung, genauer festzustellen. Zunächst durch Beobachtung der physikalischen Zustandsänderungen der Milch während der Labung, dann durch den Verss., durch äußere Eingriffe die beiden Vorgänge voneinander zu trennen. — *Änderung des Gefrierpunktes* u. der *elektrischen Leitfähigkeit* bei dem Labungsvorgang tritt nicht ein. Es ist jedoch zu beachten, daß nach Titrationsverss. im Filtrat der Ammoniumsulfatfällung bei der nativen Milch mehr neutralisierbare OH⁻-Ionen nachweisbar sind, als bei der gelabten. — Eine zeitliche Verfolgung der *Viskosität* während der Labungsdauer ergab, daß zunächst die innere Reibung nicht zunimmt, ungefähr nach der Hälfte der gesamten Gerinnungszeit aber deutlich und immer rascher bis zur Fällungszeit ansteigt. Bei Ggw. von kalkbindenden Stoffen nahm hingegen die Viskosität nicht zu. — Die Analogie der äußeren Erscheinungen des Labprozesses mit einfachen Fällungsvorgängen wird weiterhin sowohl was die zeitliche Gesetzmäßigkeit als auch die allmähliche Zu-

standsänderung anlangt, an Beobachtungen an der Ammoniumsulfatfällung von Kolloiden und an der Best. der Viskosität bei der Hitzeoagulation des Eiweißes gezeigt. — Die Verss., durch Zusammenbringen von Lab und Milch in der Kälte vielleicht zu einer Trennung der beiden Vorgänge zu gelangen, bewiesen zunächst, daß eine Unterscheidung zweier durch Kälte trennbarer Zeitanteile für Umwandlung und Koagulation nicht berechtigt ist, u. daß somit der ganze Prozeß seinem zeitlichen Verlaufe nach als einheitlich betrachtet werden muß, ferner, daß die Labung in der Kälte nur unvollständig, u. zwar bis zu einem von dem Labgehalt der Probe gänzlich unabhängigen Punkte abläuft und hier durch Erreichung eines Gleichgewichts praktisch zum Stillstand kommt. Dieser Stillstand des Vorgangs bietet wohl eine ausreichende Erklärung für das Ausbleiben der Fällung in der Kälte. — Zum Schluß hatten Vf. die Angaben E. FULDS, wonach der zeitliche Ablauf des Labungsvorganges mit gleichförmiger Geschwindigkeit vor sich geht, nachgeprüft und bestätigt. Aus dem Gesetz der gleichmäßigen Geschwindigkeit $a = kt$ ($a =$ die jeweils geleistete Labungsarbeit) zusammen mit der bekannten Beziehung $t \cdot L = \text{konst.}$ ergibt sich (cf. Original) $\frac{a}{t \cdot L} = \text{konst.}$ Daraus geht hervor, daß das Prod. aus Fermentmenge und verstrichener Zeit in jedem Falle bei gleicher Arbeitsleistung (nicht bloß im Gerinnungszeitpunkt) konst. ist, ferner, daß sich in verschiedenen Proben nach gleichen Zeiten die vollzogene Leistung und die Fermentmenge einfach und gerade proportional verhalten: $\frac{a}{L} = \text{konstant.}$ Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wie es im Original ausführlich erörtert wird, beim Pepsin. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 15—26. März. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

RONA.

J. Morgenrot, *Über die Wiedergewinnung von Toxin aus seiner Antitoxinverbindung.* Es gelingt, durch Behandlung mit HCl in wss. Lsg. bei mittleren Temperaturen das *Cobrahämolysin* in eine Modifikation (Salzbildung? tautomere Form?) überzuführen, welche die Fähigkeit, das spezifische, durch Injektion von genuinem Cobragift erzeugte Antitoxin zu binden, nicht mehr besitzt, dagegen noch mit Lecithin sich zu einem Lecithid vereinigt. Nach Abstumpfung der S. kann die Modifikation in die ursprüngliche Form zurückkehren. Die Modifikation des Giftmol. findet auch dann statt, wenn es mit dem Antitoxin verbunden ist. Infolgedessen tritt durch Zusatz von HCl eine Spaltung der im ursprünglichen Zustand irreversiblen Toxin-Antitoxin-Verb. ein. Bei gleichzeitiger Ggw. entsprechender Lecithinmengen wird das Toxin als Lecithid frei und verliert dadurch die Fähigkeit, mit dem Antitoxin zu reagieren; in derartigen Lsgg. befindet sich nach der Neutralisation der S. das Gift in wirksamer Form neben dem Antitoxin. Man kann auf diese Weise noch nach langer Zeit aus neutralen, resp. überneutralisierten Toxin-Antitoxin-Gemischen das Gift mit optimaler Ausbeute als Lecithid wieder restituieren.

Die quantitative Wiedergewinnung des genuinen Giftes gelingt dadurch, daß man die Hitzebeständigkeit (KYES u. SACHS) der Giftmodifikation benutzt u. durch Erhitzen des angesäuerten Toxin-Antitoxin-Gemisches das abgespaltene Antitoxin zerstört. Nach der Neutralisation durch Alkali ist in der Lsg. das gesamte Gift mit seinen spezifischen Eigenschaften nachzuweisen. (Berl. klin. Wchschr. 42. Nr. 50. Berlin. Pathol. Inst. d. Univ. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Chalmers Watson, *Der Einfluß der Nahrung auf das Wachstum und die Ernährung.* — Andreas Hunter, *Nachtrag, enthaltend die Zusammensetzung einiger Nahrungsstoffe.* Ausgedehnte Fütterungsverss. führten zu folgenden Resultaten:

1. Fütterung mit *Reis*: Junge Ratten von $2\frac{1}{2}$ —3 Monaten blieben im Wachstum zurück und waren nach 3 Monaten sehr herabgekommen. Ausgewachsene Ratten verlieren rasch an Gewicht und sterben etwa in 2 Monaten. Kastrierte, weibliche Ratten behielten ihr Gewicht bei. — 2. Fütterung mit *Hafermehlsuppe*: Junge, eben entwöhnte Ratten starben nach 8 Wochen. 2—3 Monate alte Ratten starben nach etwa 4 Monaten. Ausgewachsene Ratten und kastrierte, weibliche behielten ihr Körpergewicht bei. — 3. *Pferdefleisch*: Bei ganz jungen Tieren blieb das Wachstum zurück und führte zum Tode. 2—3 Monate alte Ratten verhielten sich verschieden. Ein Teil starb bald unter Vergiftungserscheinungen, andere vertrugen das Fleisch. Alte Ratten behielten ihr Gewicht bei. — 4. *Ochsenfleisch*: Ein Teil der ganz jungen Ratten starb, ein anderer Teil vertrug diese Diät ganz gut. Das Wachstum war gehemmt. Ratten von 2—3 Monaten nahmen an Gewicht zu. — Weitere Unterss. erstrecken sich auf den Einfluss der Nahrung auf die Schwangerschaft. (Journ. of Physiology 34. 111—32. 13/3. Edinburgh. Physiol. Lab. of the Univ.)
ABDERHALDEN.

J. S. Edkins, *Der chemische Mechanismus der Magensekretion*. Extrakte aus der Mucosa der Pylorusgegend mit kochendem W. oder 4% HCl enthalten eine Substanz, welche bei ihrer Einführung in die Blutbahn eine Magensaftsekretion hervorruft. Extrakte mit kaltem W., mit Pepton, Glukose oder Glycerin enthalten gleichfalls diese Substanz in wechselnden Mengen. Extrakte der Fundusmucosa sind wirkungslos. In der Pyloruschleimhaut ist die genannte Substanz offenbar zum Teil in inaktiver Form vorhanden. Sie wird erst beim Kochen mit W. oder beim Behandeln mit Salzsäure aktiviert. Atropin verhindert die Wirkung der Substanz nicht. (Journ. of Physiology 34. 133—44. 13/3. Physiol. Lab. of S. Bartholomews Hospital.)
ABDERHALDEN.

Ugo Lombroso, *Über die Rolle des Pankreas bei der Verdauung und Resorption der Kohlehydrate*. Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß die Unterbindung und Durchschneidung der Pankreasausführungsgänge beim Hunde keine unzweideutige Zunahme der amyolytischen Wrkg. anderer in den Verdauungskanal sich ergießender Sekrete veranlaßt. Die n. oder nahezu n. Resorption der Kohlehydrate nach Wegfall des Pankreassekretes kann sonach in solchen Fällen nicht durch Zunahme der amyolytischen Wrkg. anderer Sekrete erklärt werden. Weiterhin kann die schwere Störung der Kohlehydratresorption bei Tieren mit unterbundenem Ductus infolge von Pankreasextirpation nicht einer Verminderung der amyolytischen Wirksamkeit der Darmsekrete zugeschrieben werden. Man muß deshalb nach der Ansicht des Vfs. dem Pankreas neben der sekretorischen eine weitere Funktion zuschreiben, die zum Zustandekommen der Resorption der Kohlehydrate nötig ist, u. die diese unabhängig von den im Verdauungskanal vor sich gehenden fermentativen Prozessen beeinflusst. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 51—58. März. Turin. Inst. f. allgem. Pathologie.)
RONA.

L. Mohr, *Über die Herkunft des Zuckers im Pankreasdiabetes von Hunden*. Vf. weist nach, daß Zucker aus einer anderen Quelle als aus Kohlehydraten im tierischen Organismus entstehen kann. Er ließ Hunde hungern und arbeiten und entfernte ihnen dann, nachdem aller Erfahrung nach der Glykogenvorrat auf ein Minimum gesunken war, das Pankreas. Es trat reichliche Zuckerausscheidung auf. Ob Eiweiß oder Fett als Quelle anzunehmen ist, bleibt unentschieden. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 463—66. 9/1. Berlin. II. Med. Klinik.)
ABDERHALDEN.

L. Mohr, *Über die Zuckerbildung aus Eiweiß*. Vf. exstirpierte drei Hunden

die Pankreasdrüse. Den einen liefs er hungern, der zweite war unterernährt, und der dritte arbeitete schwer. Sie erhielten alle drei reichlich Fett. Es liefs sich bei allen drei Tieren ein Absinken der Stickstoff- u. Zuckerausscheidung feststellen. Dasselbe Resultat, d. h. ein Absinken der Zuckerausscheidung, trat ein, wenn dem hungernden Hunde Benzoesäure eingegeben wurde. Vf. glaubt, dafs die Ursache dieser Erscheinung auf die Fixierung von Glykokoll durch die Benzoesäure zurückzuführen sei, das sonst zur Zuckerbildung Verwendung gefunden hätte. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2.** 467—80. 9/1. Berlin. II. Med. Klinik.) **ABDERHALDEN.**

L. Mohr, *Über die Beziehungen der Fette und Fettsäuren zur Zuckerbildung.* Vf. arbeitete mit pankreasdiabetischen Hunden. Es gelang nicht, die gestellte Frage zu entscheiden. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2.** 481—90. 9/1. Berlin. II. Med. Klinik.) **ABDERHALDEN.**

Kj. Otto af Klercker, *Zur Frage der Kreatin- und der Kreatininausscheidung beim Menschen. Vorläufige Mitteilung.* In Übereinstimmung mit FOLIN konnte Vf. bei Verss. an sich selbst die Unabhängigkeit der endogenen Kreatininausscheidung (Best. nach FOLIN) von der Eiweiszufuhr feststellen. Weitere Beobachtungen des Vfs. scheinen sehr für eine relative Unabhängigkeit von Kreatin und Kreatinin zu sprechen. Das von aufsen stammende „exogene“ Kreatin sowohl als Kreatinin werden teilweise unverändert durch die Nieren wieder als solche ausgeschieden, teilweise aber im Organismus offenbar auf irgend eine Weise ausgenutzt. Die Annahme eines, sei es auch nur teilweisen Überganges von exogenem Kreatin in Kreatinin erhält in den Verss. des Vfs. keine Stütze. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8.** 59—61. März. Lund. Mediz.-chem. Lab.) **RONA.**

A. Schittenhelm u. A. Katzenstein, *Verfütterung von *i*-Alanin am normalen Hunde.* Nach Eingabe von 20 g *i*-Alanin schied der 21,5 Pfund schwere Hund *l*-Alanin aus. Es wurden 4,7 g β -Naphthalinsulfoalanin erhalten. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. **2.** 560—61. 9/1. Göttingen. Med. Klinik.) **ABDERHALDEN.**

Heinrich von Hoesslin, *Über den Abbau des Cholins im Tierkörper.* Vf. hatte untersucht, ob die Einführung des Cholins zur Ausscheidung von Ameisensäure, Glyoxylsäure oder irgend welchen an Stickstoff methylierten Derivaten Anlaß gibt. Das Cholinhydrobromat wurde Kaninchen per os (0,5—1,0 g), später subkutan (0,8—0,9 g) beigebracht. Niemals konnte das Cholin als solches im Harn wiedergefunden werden. (Zum Nachweis diente seine Fällbarkeit mit Jodwismutkalium.) Nicht zu verkennen ist der Einfluß der Cholinzufuhr auf die Formiatausscheidung, wenn auch diese schon normalerweise eine ziemliche Inkonzanz zeigt. So wurden in zwei Verss. mit subkutaner Einspritzung 71,8, bzw. 70,8% des N-Methyls als Ameisensäure (Best. nach SCALA) wiedergefunden. Ob ein Teil vom methylierten Stickstoff in irgend einer Form in den Harn übergeht, muß nach den Verss. im verneinenden Sinne beantwortet werden. Glyoxylsäure wurde nur einmal nach Cholinzufuhr sicher nachgewiesen (nach INADA), die Kreatininrkk. (nach der WEYLschen Farbenrk. oder als Kreatininchlorzink bestimmt) fielen bei jeder Versuchsreihe gleich stark aus. Der Abbau des Cholins im Tierkörper erfolgt also unter intermediärer B. von Ameisensäure, vielleicht auch von Glyoxylsäure. Möglicherweise bildet der Cholinzerfall eine Quelle der Oxalsäureausscheidung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8.** 27—37. März. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst. München. 2. mediz. Klinik.) **RONA.**

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, *Über die physiologischen Wirkungen*

des Tetrachlorkohlenstoffs und des Petroleumbenzins. Das Benzin ist einerseits feuergefährlich u. explosiv u. übt andererseits narkotische Wirkungen aus. Aus Verss. von Prof. LEHMANN an Katzen folgt, daß Tetrachlorkohlenstoff toxikologisch keine größere Bedeutung hat als Benzin und CHCl_3 , daß sogar Benzin schon in etwas geringeren Dosen narkotisch wirkt. (Sep.-Abdr. v. d. Vff. 3 Seiten. März. Frankfurt a/M.) BLOCH.

Th. Bokorny, *Quantitative Wirkung der Gifte.* (PFLÜGERS Arch. 111. 341—75. 13/3. München. — C. 1906. I. 1178.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Guignard, *Ausscheidung von Emulsin durch die Hefen.* (Vgl. HENRY und AULD, Proc. Royal Soc. London 76. 568; C. 1905. II. 1812). Der frische Saft ganz reifer Beeren des schwarzen Holunders enthält, wie Vf. nachgewiesen hat, kein Emulsin und ist daher auf Amygdalin völlig wirkungslos. Verwendet man aber diesen Saft erst nach einigen Tagen, nachdem er bereits in Gärung übergegangen ist, so beobachtet man bereits nach 48 Stdn. eine HCN-Rk., die sich mit der Zeit bedeutend verstärkt. Die weitere Unters. ergab, daß die aus dem gärenden Saft isolierte Hefe, anscheinend *Saccharomyces Pastorianus* Hansen, ebenso wie die Bäckerhefe im Stande ist, das Amygdalin zu spalten, daß die Hefezellen also während der Gärung Emulsin oder ein analog wirkendes Enzym ausscheiden. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 75—77. Februar.) DÜSTERBEHN.

J. A. Cordier, *Biologische Beobachtungen über den natürlichen Schaum der Weißweine.* Die alkoh. Gärung der Traubenmoste der Champagne und der nördlichen Weinbaugebiete Frankreichs wird nach den Beobachtungen des Vfs. stets nur durch eine einzige Hefeart hervorgerufen, während bei der Gärung der Traubenmoste der südlichen Gebiete immer mehrere Hefearten beteiligt sind. Aus diesem Grunde bleibt in den Weinen der Champagne nach der ersten Gärung Lävulose zurück, welche sehr schwer weiter gärt, eine rasche Klärung der Weine verhindert und leicht ein Zäherwerden des Weines hervorrufen kann. Um eine schnelle Vergärung der Lävulose zu ermöglichen, hat Vf. sich seit längerer Zeit damit beschäftigt, die typische Hefeart der Champagne an feste, künstliche Nährböden zu gewöhnen, in denen der sonst übliche Zucker ausschließlich durch chemisch reine Lävulose ersetzt ist. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 77—79. Februar. Mikrobiolog. Lab. der Marne.) DÜSTERBEHN.

Eduard Kohn, *Zur Biologie der Wasserbakterien.* Bei längerem Stehen von größeren Wasserproben ändert sich die Mikrobenflora sowohl quantitativ, als auch in der Zus. Die Zunahme der Keimzahl ist am stärksten in den Gefäßen aus jenen Glassorten, welche am meisten in W. l. sind. Bei höherer Temperatur nimmt die Mikrobenzahl rascher zu als bei niedriger Temperatur, erreicht aber keinen höheren Maximalpunkt und sinkt wieder rascher ab als bei niedriger Temperatur. Die Zus. der Mikrobenflora ändert sich so, daß zuerst die anspruchsvollsten Formen auftreten, die dann durch anspruchslosere verdrängt werden. Die zuerst auftretenden Arten zeigen bei Darreichung von Traubenzucker erst bei Konzentrationen, welche bereits schädliche osmotische Wrkgg. entfalten, eine Wachstumshemmung u. wachsen noch in 15%ig. Traubenzuckerlg. Die zum Wachstum nötige Minimalkonzentration liegt hier etwa bei 7,92 bis 0,00792 ($\mu\gamma = \frac{1}{1000}$ mg) in 4 ccm, oder $198 \cdot 10^{-10}$ bis $198 \cdot 10^{-18}$ ‰. Die zuletzt erscheinenden Arten vermögen noch mit Traubenzucker-

lsgg. von 0,0000792 bis 0,00000792 $\mu\gamma$ auf 4 ccm, oder $198 \cdot 10^{-14}$ bis $198 \cdot 10^{-16}$ ‰ fortzukommen. Für diese genügsamen Formen erweist sich Traubenzucker andererseits schon bei einer Konzentration von 5‰ im allgemeinen als eine schlechtere Nährstoffquelle wie eine Reihe einfacherer C-Verbb., z. B. Harnstoff, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Kaliumacetat derselben Konzentration. Bei *Urobacillus Pasteuri* entfaltet schon eine 3‰ig. Traubenzuckerlsg. Giftwrkgg.

Die Wachstumsgrenzen für die den Na-Bedarf deckenden Substanzen liegen bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zwischen 0,00264 u. 0,000000264 $\mu\gamma$ auf 4 ccm, oder $66 \cdot 10^{-18}$ bis $66 \cdot 10^{-17}$ ‰, und für Ammoniumphosphat zwischen 0,00264 bis 0,0000000264 $\mu\gamma$ für 4 ccm, entsprechend $66 \cdot 10^{-19}$ bis $66 \cdot 10^{-18}$ ‰, und für alle Formen niedriger als das betreffende Minimum für Traubenzucker. Die Best. des Phosphorminimums gelingt bei Anwendung der gebräuchlichen Methode nicht, wenn auch durchweg mit Schottgläsern gearbeitet wird, da das als Auflösungs-, bezw. Verdünnungsmittel verwendete dest. W. bereits jene minimalen Spuren von P_2O_5 aufnimmt, welche für das Fortkommen der untersuchten Formen ausreichen. Durch chemische Wachstumsreize, wie ZnSO_4 , ist bei *Mucor mucedo* und *Aspergillus niger* ein Herabdrücken des Wachstumsminimums für Traubenzucker nicht möglich, wohl aber gelingt es, den Grenzwert für die Conidienbildung zu erniedrigen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 690—708. 777—86. 18. u. 31/1. Prag. Bot. Lab. Deutsche Techn. Hochschule.) PROSKAUER.

R. Greig Smith, *Der Schleim von Dematium pullulans*. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 793—97. 31/1. Sydney. — C. 1904. I. 1284; II. 1748.) PROSKAUER.

G. Baudran, *Analyse der Tuberkelbacillen*. Vf. hat die Analyse sowohl bei 120° getöteter, als lebender Tuberkelbacillen von Kartoffel- und Bouillonkulturen unternommen. Die ersteren wurden teils 8—10 Tage mit 1‰ HCl (500 g auf 20 bis 30 g Bacillenkörper) bei 50° behandelt, teils wurden sie successive mit A., Xylol, Bzl. etc. ausgezogen. Die lebenden Bacillen wurden wiederholt zur Gewinnung des *Cholesterins* mit Chlf. ausgezogen, dann mit einem Gemisch A. und Bzl. die Fette gel., durch Zusatz von Aceton das *Lecithin* gefällt. Die beim Verdampfen gewonnenen Fette werden verseift und in die Calciumsalze übergeführt. Durch absol. A. können nach Verdampfen desselben und Aufnehmen des Rückstandes in W. *Anaerocydasen* nachgewiesen werden. Die Bacillenkörper werden dann zur Gewinnung des *Nukleins* mit verd. HCl behandelt; in der Lsg. bleiben neben *Eiweißsubstanzen* auch ein *Alkaloid*, wovon 1 cg ein Meerschweinchen von mittlerem Gewicht in 40 Stunden tötete. Es bleibt *Zellulose* zurück. In ähnlicher Weise wurden die getöteten Bacillen untersucht. Zus. des Tuberkelbacillus in Prozenten: Fette 36—44 (Cholesterin 5—7, Stearin 15—18, Olein 10—12, Lecithin 6—7), Nuklein 3—4, Zellulose 3,6—5,5, Eisen 0,006—0,008, Mangan: Spuren, Eiweißkörper 50—56. Die Menge des Fe ist in den menschlichen Tuberkelbacillen einige mg höher. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 657—59. [12/3.*]) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

N. Gerber und A. Hirschi, *Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Milch*. Als Strahlungsquelle wurde eine Quecksilberlampe, sogenannte Uviolampe von der Firma SCHOTT & GEN. in Jena benutzt. Die Milch wurde in dünnster Schicht (ca. 1 mm) in einer niedrigen flachen Schale von 5 cm Durchmesser der Bestrahlung der Lampe ausgesetzt. Dabei befand sich die Schale unbedeckt in nächster Nähe (Abstand ca. 1 cm) unter der horizontal aufgestellten Lampe. Die höchste Be-

strahlungsdauer betrug $\frac{1}{2}$ Stunde, die höchste Temperatur, auf welcher mittels eines Wasserbades die Milch während der Bestrahlung gehalten wurde, war 40°. Die jeweiligen bald nach dem Vers. vorgenommene bakteriologische Unters. der Milch ergab in allen Fällen keinen konstaterbaren Einfluss der Bestrahlung, so dass eine praktische Anwendung dieses Verf. zur Milchsterilisation nicht zu erhoffen ist. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 119—20. März. Zürich.) Woy.

R. Burri und M. Düggele, *Bakteriologischer Befund bei einigen Milchproben von abnormaler Beschaffenheit*. Die Arbeit bildet einen Beitrag zum Kapitel der sogenannten *bakteriellen Milchfehler*. Es handelt sich um Fälle von abnormaler Beschaffenheit der Milch, die an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten beobachtet wurden. Beschrieben werden die bakteriologischen Befunde bei „nach Limburgerkäse stinkender Milch“, bei Milch mit „Hundsgeruch“, Milch mit „bitterem Geschmack“ und Milch „mit ausgeprägtem Geschmack und Geruch nach Glarner Schabzieger“. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 709—22. 18/1. Zürich. Landw.-bakter. Lab. d. eidgen. Polytechn.) PROSKAUER.

Orla Jensen, *Einige Bemerkungen über das Milchpulver*. Die Herst. von Milchpulver wird voraussichtlich von sehr grosser wirtschaftlicher Bedeutung werden. Die aus Milchpulver hergestellte Vollmilch hat der kondensierten Milch gegenüber den Mangel, dass das Kasein seine saugfähige Feuchtigkeit verliert, weshalb die mit diesem Pulver bereitete Milch nicht die erforderliche Viskosität erhält, um die Fettsubstanz in Emulsion aufzunehmen. Diese Substanz steigt vielmehr alsbald an die Oberfläche oder bildet nach Abkühlung feste Klumpen. Zur Erhöhung der Emulsionsfähigkeit gibt HATMAKER 0,1—0,3% NaHCO_3 , EKENBERG 2% Rohrzucker zu. Bei den Prodd. dieser beiden Verff. fand sich als einziger Unterschied, dass in der Milch nach EKENBERG 55% des Albumins koaguliert waren, während in der Milch nach HATMAKER der Verlust sich auf 88% belief. Die Suberoxydase und die Eigenschaft der Milch, bei Labzusatz zu gerinnen, waren in beiden Proben nicht mehr vorhanden. Ein in der Schweiz hergestelltes Milchpulver hatte 2,70% W., 27,97% Fett, 37,21% Milchezucker, 25,60% N-Substanz, 6,26% Asche. In der Asche waren in Prozenten des Milchpulvers 1,512% K_2O , 0,812% Na_2O , 1,347% CaO , 0,176% MgO , 0,868% Cl , 1,602% P_2O_5 . (Revue Générale du Lait 4. 539 durch Milch-Ztg. 35. 97—98. 3/3. Ref. KAUFMANN.) Woy.

Fritz Krull, *Ein neues Milchpräparat*. (Z. f. angew. Ch. 19. 467—71. 16/3. [4/1.] Paris. — C. 1906. I. 695.) BLOCH.

Hermann Stadlinger und Julius Poda, *Rotsfleckige Butter*. Vff. hatten im August v. J. eine Butterprobe zur Prüfung, die nesterweise innen und außen mit erdbeerrotten Flecken durchsetzt war. Der Durchmesser des lebhaft rotgefärbten zentralen Fleckenanteils war 5—8 mm, von da ab allmählicher Verlauf in das n. Gelb der von der Rotfärbung nicht ergriffenen Stellen der Butter. Besonders auffällig war die harte Beschaffenheit der Fleckenmitte, die durch Anhäufung feinsten Kaseinkörnchen bedingt war. Es wurde ein Spaltpilz, von den Vff. *Bacterium butyri rubri* genannt, isoliert, welcher der Prodigiosumgruppe angehört, aber bestimmt von *Bacterium prodigiosum* verschieden ist. Für den Spaltpilz ist Kasein ein passender Nährboden, er hat sehr wahrscheinlich vom infizierten, grösseren Buttermilchtröpfchen aus in der Butter sein Wachstum genommen. Ursprünglich aber dürfte eine Wasserinfektion vorliegen. Die Kultur dieses Spaltpilzes wird eingehend besprochen, ferner ein Literaturnachweis ähnlicher Fälle rotgefärbter Butter gegeben. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 97—115. März. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt und hyg. Institut.) Woy.

C. H. Eckles u. Otto Rahn, *Die Reifung des Harzkäses*. II. (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 14. II. Abt. 676; C. 1905. II. 846.) Neuere Unterss. haben die frühere Ansicht der Vff. bestätigt, daß bei der Reifung des Harzkäses eine Milchsäure oxydierende Kahlhefe eine wesentliche Rolle spielt. Harzkäsemasse, die mit Chlf. sterilisiert war, gab unter den angewandten Mikroben nur bei Beimpfung mit Kahlhefekultur das Aroma des Harzkäses, und zwar war nur eine einzige Kahlhefeart im Stande, die n. Reifung des Sauermilchkäses zu bewirken. — Es folgt eine Beschreibung der aus Harzkäse von ECKLES isolierten Organismen: *Oidium lactis cerebriforme* (?), Milchzuckerhefen, Kahlhefe, brauner, gelber Kokkus, Streptokokken, Bacillen, darunter *Bakterium lactis acidi* Leichmann, *Bac. casei* s. v. Freudenreich, *Bac. lactis albus* Flüggé. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 786—90. 31/1. Göttingen. Milchw. Lab. d. landw. Inst.) PROSKAUER.

A. Beythien und L. Waters, *Über Eikonserven und Eisurrogate*. Der fortwährend steigende Verbrauch an Eiweiß durch die photochemische Industrie bringt es mit sich, daß immer größere Mengen von Eigelb abfallen, die seit einiger Zeit als „getrocknetes Eigelb“ von mehreren Fabriken haltbar gemacht in den Handel gebracht werden. Derartige Konserven sind schön gelbe, krümelig-trockene Massen von angenehmen Geruch und Geschmack. An einem Muster zeigte sich innerhalb 5 Jahren weder in der chemischen Zus., noch in den äußeren Eigenschaften eine Änderung. Dieses Präparat enthielt 4,94% W. und in der Trockensubstanz 38,57% N-Substanz (= $N \times 6,67$), 55,21% Ätherextrakt mit der Jodzahl 74,75, 3,30% Mineralstoffe, 2,70% Gesamt- P_2O_5 , 1,69% Lecithin- P_2O_5 . Konservierungsmittel und Teerfarbstoffe fehlten. Ein anderes Dresdener Präparat hatte 6,52% W. u. in der Trockensubstanz 36,02% N-Substanz, 56,80% Ätherextrakt mit der Jodzahl 74,45, 5,33% Mineralstoffe, 2,41% Gesamt- P_2O_5 , 1,58% Lecithin- P_2O_5 , 1,43% Borsäure. Im Gegensatz zu diesen reinen Präparaten enthielt ein Eipulver, das als garantiert rein angeboten war, 74,85% N-Substanz, 11,23% Ätherextrakt mit 70,45 Jodzahl, 4,68% Mineralstoffe, 1,27% Gesamt- P_2O_5 , 0,307% Lecithin- P_2O_5 , 0,102% Chlor. Es bestand hiernach zu höchstens $\frac{1}{5}$ aus Eigelb, der Rest ist anscheinend Kasein. VOGELYS Ovon und Ovumin enthalten nur 3—4% Eigelb, sind sonst gelb gefärbtes Maismehl. „Lacto-Eipulver“ ähnelt dem erst erwähnten Eipulver, es enthält etwa 6% Eigelb, der Hauptanteil ist wahrscheinlich Kasein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 11. 272—74. 1/3. [Jan.] Dresden. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Wox.

E. Manceau, *Über die chemischen Eigenschaften der Weine, welche von vom Meltau befallenen Weinstöcken stammen*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 187. 998; C. 1904. I. 307.) Die weitere Unters. der inzwischen 2 Jahre alt gewordenen Weine ergab als wichtiges Charakteristikum der aus den vom Meltau befallenen Trauben gewonnenen Weine einen auffallend geringen Gehalt an freier Weinsäure:

	g pro l 1903		g pro l 1905	
	$C_4H_8O_6K$	$C_4H_8O_6$	$C_4H_8O_6K$	$C_4H_8O_6$
Vom Meltau befallener Teil	4,67	0,27	4,20	0,18
3-mal geschwefelter Teil	4,30	1,32	2,41	1,08
14-mal geschwefelter Teil	4,41	0,92	3,13	0,78

Ferner ist der Wein aus den vom Meltau befallenen Trauben sehr reich an Mineralstoffen, besonders an K_2O und P_2O_5 . — Die letztgenannten Weine besitzen einfach eine anormale chemische Zus., welche ihnen einen besonderen Geschmack verleiht und sie gegen Oxydation und Krankheitskeime weniger widerstandsfähig

macht. Eine besondere mikrobische Veränderung zeigen sie dagegen nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 589—90. [5/3.*])
DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Theodor Brugsch, *Zur Stoffwechselfathologie der Gicht*. Während des Gichtanfalls steigt die Ausscheidung der endogenen Parinkörper an und erreicht in den ersten 3 Tagen nach diesem ihren Höhepunkt, um dann wieder langsam abzufallen. In der anfallsfreien Zeit, u. ganz besonders vor dem Anfall erreicht der endogene Purinwert ein Minimum. Der Eiweißstoffwechsel ist im Anfall gesteigert. Nach dem Anfall wird Stickstoff zurückbehalten. Ähnlich verhält sich auch der Wasserstoffwechsel. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 619—41. 9/1. Altona. Städt. Krankenhaus.)
ABDERHALDEN.

Julius Baer, *Untersuchungen über Acidosis II. — Über das Verhalten verschiedener Säugetierklassen bei Kohlehydratentziehung*. Mit Ausnahme des Kaninchens zeigten alle untersuchten Säugetiere (Mensch, Affe, Hund, Ziege, Schwein) eine vermehrte Ammoniakausscheidung bei stärkerer Säureausfuhr im Urin oder bei „saurer“ Nahrung. Alle untersuchten Säugetiere reagierten bei Kohlehydratentziehung mit einer Acidosis. Während beim Menschen und Affen schon das Fehlen der Kohlehydrate allein genügte, trat sie beim Schweine erst bei vollständiger Nahrungsentziehung, und bei dieser nicht einmal regelmäßig auf. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 153—67. 8/2. Straßburg. Medizin. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Frank P. Underhill und Oliver E. Closson, *Der Mechanismus der durch Salze erzeugten Glucosurie*. Durch Einbringung von Kochsalzlg. in die Blutbahn läßt sich Glucosurie erzeugen. Man nimmt an, daß das Kochsalz auf das CLAUDE BERNARDSche Zuckercentrum einwirkt. Vf. weisen nach, daß diese Auffassung nur bedingt richtig ist. Sie fanden, daß je nach dem Ort der Einführung der Salzlg. Unterschiede bestehen. Wird Kochsalzlg. in die Venenbahn bei Kaninchen eingebracht, so erscheinen Polyurie u. Glucosurie, dagegen läßt sich keine Hyperglucämie nachweisen. Das Auftreten von Zucker im Urin erklärt sich aus der Durchlässigkeit der Nieren für Zucker. Zu gleicher Zeit tritt Hypoglucämie auf. Wird die Kochsalzlg. in die Gehirnarterien eingeführt, dann tritt wohl Glucosurie, jedoch keine Polyurie ein. Erstere ist mit Hyperglucämie verbunden. Vf. führen diese Art der Glucosurie auf Störungen im Respirationsprozefs (Dyspnoe) zurück. — Injektion von Magnesiumsulfat bewirkt Hyperglucämie u. Glucosurie ohne Polyurie. (Amer. Journ. of Physiology 15. 321—32. 1/3. SHEFFIELD Lab. of physiol. chem. Yale Univ.)
ABDERHALDEN.

Albert Seelig, *Über den Einfluß der Nahrung auf die Ätherglucosurie*. Hunde, die genügend lange Zeit mit Kohlehydraten gefüttert sind, scheiden, falls die Äthernarkose 22—24 Stunden nach der letzten Nahrungsaufnahme erfolgt, keinen Zucker aus. Wenn die letzte Nahrungsaufnahme bei gleich behandelten und vorbereiteten Hunden 8—10 Stunden vor Beendigung der Narkose erfolgt, dann tritt sicher Zucker im Urin auf. Der Glykogengehalt der Leber von Kohlehydrathunden, die nach Äthernarkose glucosurisch werden, ist nicht geringer als derjenige von gleich behandelten, nicht ätherisierten Kohlehydrattieren, dagegen zeigen ätherisierte Fleischhunde geringere Glykogenwerte in der Leber als nicht ätherisierte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 206—16. 8/2. Königsberg. Univ.-Lab. für medicin. Chemie u. experim. Pathol.)
ABDERHALDEN.

Agrikulturchemie.

J. König, A. Spieckermann und H. Kutteneuler, *Beiträge zur Zersetzung der Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen. VI. Über die Zersetzung von pflanzlichen Futtermitteln bei Luftabschluss.* (Vgl. Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 6. 193; C. 1903. I. 1040.) Die Fortführung der Arbeiten erstreckt sich auf die durch Bakterien bewirkten Zers. Benutzt wurde eine Reihe der bei der Ölfabrikation verbleibenden Rückstände: Baumwollsaat-, Erdnufs-, Sesam-, Lein-, Raps-, Rübsen-, Palmkern-, Palmnufs- und Kokosnufsmehl, ferner das bei der Herst. der Reisstärke bezw. Kochreises abfallende Reismehl. Die verschiedenen Mehle wurden mit soviel W. durchfeuchtet, daß eine Vermehrung der Bakterien eintrat. Die faulenden Mehle wurden jeweilig auf die in ihnen enthaltenen Bakterien und ihre chemischen Veränderungen untersucht.

Die wesentlichen Ergebnisse der bakteriologischen Unterss. sind folgende: In den Futtermitteln sind die zu ihrer Zers. befähigten Bakterien stets enthalten. Diese vermehren sich bei einem Feuchtigkeitsgehalt der Futtermittel von etwas über 30%. In sämtlichen Futtermitteln kommen sowohl bei Luftzutritt wie bei Luftabschluss zunächst Kokken- und Stäbchenbakterien zur Entw., die die Kohlenhydrate zu SS. und Gasen vergären. Bei Luftabschluss bleiben sie die einzige Flora. Bei Luftzutritt dagegen entwickeln sich an der Oberfläche Eumyceten, die die organischen SS. zerstören. Darauf vermehren sich die Proteïn zersetzenden aeroben Vertreter der Kartoffelbacillengruppe, unter deren Einfluss die Rk. der faulenden M. allmählich nach innen zu alkal. wird. Sobald dies geschehen ist, entwickeln sich die obligaten Anaerobier. Die Anaerobier sind teils Buttersäuregärer ohne Einfluss auf die Proteïne, teils Proteïnzer-setzer. Der häufig anaerobe Proteïnzer-setzer scheint *Bacillus putrificus* zu sein.

Die chemischen Unterss. der zersetzten Futtermittel lieferten folgendes Ergebnis: Die freiwillige Zers. der untersuchten Krafftuttermittel verläuft qualitativ bei Abschluss und Zutritt des Sauerstoffs in derselben Richtung, unterscheidet sich quantitativ aber erheblich. Der Verlust an Trockenmasse ist bei Luftabschluss sehr gering, bei Luftzutritt bei gleicher Dauer sehr erheblich. Den Hauptanteil an dem Verlust tragen in beiden Fällen die N-freien Extraktstoffe. Die Pentosane werden besonders bei Luftzutritt ebenfalls stark vermindert, weniger bei Luftabschluss. Die Rohfaser bleibt im wesentlichen unverändert, ebenso meist der Ätherextrakt. Der Gesamt-N erleidet merkliche Einbuse nur bei Luftzutritt. Das Reinprotein wird bei Luftabschluss nur in geringem Umfange, bei Luftzutritt zum größten Teil zu einfacheren N-Verbb. bis zu Ammoniak abgebaut. Die Rk. der zersetzten Futtermittel ist bei Luftabschluss stets stark sauer, ebenso der Geruch; bei Luftzutritt ist die Rk. stark alkal., der Geruch widerlich faul. Farbe und Struktur bleiben bei Luftabschluss unverändert, gehen dagegen bei Luftzutritt völlig verloren. Mit den gefaulten Futtermitteln wurden Fütterungsverss. an Ziegen und Hammeln ausgeführt. Die Verss. erstreckten sich über mehrere Wochen, da die Giftwrkg. möglicherweise erst bei längerer Fütterung durch Akkumulation zu Stande kommen konnte. Bisher wurden auch bei längerer Verfütterung gefaulten Baumwollsaatmehls oder Kokosnufsmehls im allgemeinen Gesundheitsschädigungen bei Ziegen und Hammeln nicht beobachtet.

Schließlich wurden Verss. über die Zers. von Proteïnstoffen durch den aus gefaultem Baumwollsaatmehl gezüchteten *Bacillus putrificus* angestellt. Als N-Substanz diente Blutfibrin und Eialbumin. Als Fäulniszerzeugnisse des Blutfibrins wurden nachgewiesen: neben H₂S Spuren von Methylmerkaptan; an Fettsäuren:

Butter-, Valerian-, Capron- und Caprylsäure; ferner p-Oxyphenylpropionsäure. In gefaultem Eieralbumin wurden gefunden: Essigsäure, Capron- und Caprylsäure, Laurinsäure (?), ferner Phenylpropionsäure, Skatolelessigsäure bzw. Indolpropionsäure und p-Oxyphenylpropionsäure; zweifelhaft blieb die Anwesenheit von Phenyl-essigsäure, dagegen fehlten die einfacheren Fäulniszerzeugnisse. Ein Vers., die Muttersubstanz der Indolpropionsäure, das Tryptophan, nach dem von HOPKINS u. COLE angegebenen Verf. darzustellen, hatte keinen Erfolg. Nach dem Verf. von BRIEGER ließen sich Ptomaine nicht mit Sicherheit nachweisen. Die Ergebnisse dieser Unterss. stimmen einerseits mit den von NENCKI und BIENSTOCK erhaltenen gut überein, wonach allmählich die obligaten Anaerobier die Proteinstoffe nur bis zu gewissen hochmolekularen Verbb. abbauen, andererseits ergänzen sie die chemischen Unterss. von WALLACH über *Bacillus putrificus*. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 11. 177—205. 15/2. Münster i. W.) Woy.

Analytische Chemie.

Arthur Wilhelmi, *Neuer Schwefel- und Kohlenstoffbestimmungsapparat mit ein- und zweifacher Vorlage*. Der gesetzlich geschützte App., dessen Konstruktion aus Fig. 39 u. 40 ersichtlich ist, zeichnet sich vor den bisherigen Konstruktionen da-

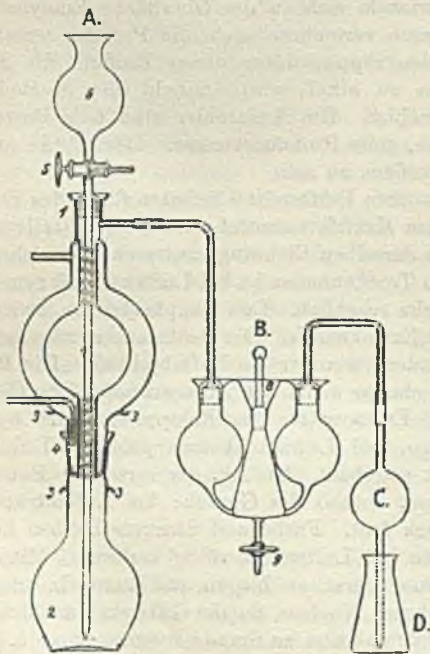


Fig. 39.

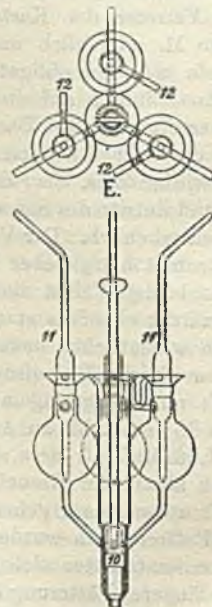


Fig. 40.

durch aus, daß nicht nach jeder Analyse der Zusammenhang aller Teile zu lösen ist. Das aus der zu untersuchenden Substanz entbundene Gas tritt durch ein im Kühlerhals eingeschm. Spiralstück in den Kugelhühler, ebenso oben durch ein gleiches Spiralstück aus, wodurch eine gute Kondensation selbst stärkerer HCl be-

wirkt wird. Der Dreiweghahn *5* dient in der einen Stellung zum Einfüllen der *S*, in der anderen dazu, das entstandene Gas mittels Luft etc. in die Vorlage zu bringen. Vorlage *B* bleibt stationär befestigt. Die dreifache Vorlage *E* kann gleichzeitig an 3 Apparate *A* angeschlossen werden. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 155—56. 15/12. 1905. Lazihütte.)
BLOCH.

C. Hahn, *Neue Orsatapparate für die technische Gasanalyse*. Vf. beschreibt zwei einfache, besonders zur Rauchgasanalyse geeignete Apparate, die vor den gebräuchlichen drei Vorzüge haben, 1. den der schnelleren Absorption durch innigere Mischung von Gas und Lsg. — nach der einen Vorrichtung (vgl. HANKUS, Österr. Chem. Ztg. 47. 81; C. 99. I. 803) wird das Gas durch ein nach unten spitz zulaufendes Glasrohr geführt, prallt auf ein Trichterchen und wird dadurch in der Pipette verteilt; nach der zweiten, besseren, tritt das Gas, nachdem es ein Rohr durchströmt hat, unten durch eine Injektorspitze in ein nach oben gerichtetes Schlangrohr, in dem sich Gas und Absorptionsfl. innig berühren; durch einen Ansatz unten am Rohr kann gleichzeitig frischere Lsg. immer nach oben gehiebt werden. Zweimaliges Durchleiten des Gases durch die Fl. bewirkt meistens Absorption. — 2. Bei Apparaten, die das Mefßgefäß bei *m* haben, ist nach Absorption von CO_2 , KW-stoffen, O u. CO zwischen *f* u. *g* brennbares Gas, das bei der Verbrennung in *e*, Figur 41, mitberechnet wird, und bei H-reichen Gasen z. B. 6% H zu viel ergeben würde; durch die Benutzung von *m*, als Mefßgefäß und durch den Hahn *h* wird dieser Fehler ausgemerzt. — 3. Die Bauart ist bequem, alle Teile sind leicht auseinandernehmbar; Mefßgefäß und Verbrennungsgefäß sind mit einem Kühlmantel zur Aufnahme von Wasser versehen, nach hinten sind die Absorptionsgefäße gegen die Luft durch Gummistopfen verschlossen, die untereinander mit einem Gummischlauche kommunizierend verbunden sind. Das Ende des Schlauches bildet ein Gummibeutel zum Ausgleich der Drucke. Die Bohrungen sind auf das technisch erreichbare Mindestmaß verengert, zum Transport ist ein Schutzkasten vorhanden.

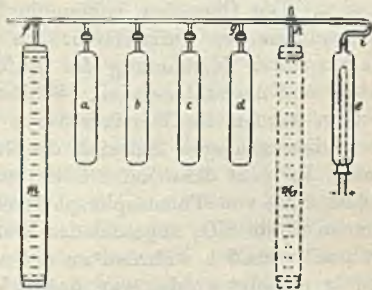


Fig. 41.

Einfacher wird der App. noch, wenn das Gas einzelne der gewöhnlichen Bestandteile nicht enthält. Ein Nachteil ist die Notwendigkeit des elektr. Stromes. Um diesen zu entbehren, wurde am gleichen App. eine Einrichtung konstruiert, die gestattet, $\text{H} + \text{CH}_4$ zusammen mit Hilfe einer auf helle Rotglut erhitzten Platinkapillare zu verbrennen; weiter beschreibt Vf. einen App., bei welchem $\text{H} + \text{CH}_4$ durch eine DREHSCHMIDTSCHE Kapillare verbrannt werden. — Sämtliche Apparate — die Abbildungen sind im Original angegeben — sind von C. HEINZ in Aachen zu beziehen. (Ztschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1906. 4 SS. Sep. vom Vf. Aachen. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.)
BLOCH.

Fritz Krüger, *Extraktionsapparate*. Vf. beschreibt eine Anzahl derartiger Apparate, ausgehend vom einfachen Scheidetrichter bis zu einer sehr komplizierten Einrichtung, wegen welcher auf das Original verwiesen sei. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 281—83. 1/3.)
BLOCH.

Rud. Ditmar, *Über die Verwendbarkeit von Gummistöpseln zur Verbrennungs-*

analyse. DENNSTEDT hat angegeben, daß für die Verbrennungsanalyse zu verwendende Kautschukstopfen für den ersten Gebrauch 1—2 Stdn. lang bei 100° getrocknet und dann nach jeder Verbrennung im Exsikkator über CaCl_2 aufbewahrt werden sollen. Vom Vf. ausgeführte Verss. haben ergeben, daß diese Vorsichtsmaßregeln nicht genügen, da die Kautschukstopfen bei den während der Verbrennung gegebenen Bedingungen nicht nur W. abgeben, sondern auch in Betracht kommende Mengen CO_2 absorbieren und durch Einw. von O_2 wahrscheinlich auf die B. von SO_2 zurückzuführende Veränderungen erleiden. Vf. schließt aus seiner Unters., daß Kautschukstopfen in der bisher üblichen Ausführung für Verbrennungsanalysen unbedingt zu verwerfen seien, u. empfiehlt, Stopfen aus reinem Parakautschuk zu verwenden, die vor der Vulkanisation mit Essigester extrahiert, dann bei 100° getrocknet, mit einem Minimum von Schwefelmilch vulkanisiert und nach der Vulkanisation zur Entfernung des ungebundenen S mit Aceton extrahiert worden sind. Vor der ersten Verbrennung sind die Stopfen bei 100° mit CO_2 zu sättigen und durch Aufbewahren im Exsikkator vor Wasserabsorption zu schützen. (Gummi-Ztg. 20. 465. 16/2. Graz. Kautschuk-Lab. des Vfs.)

ALEXANDER.

H. Fresenius, Über Schiedsanalysen. Vf. bespricht die Gestaltung von Schiedsanalysen, je nach der Art der Probeziehung und der angewandten Untersuchungsmethoden. Die Chemiker haben ein lebhaftes Interesse daran, die Ursache der Analysendifferenzen aufzuklären. Es empfiehlt sich daher, daß die beteiligten Chemiker unter Zustimmung der Auftraggeber Teilproben ihrer Restmuster austauschen und nachuntersuchen. Schließen die Interessen des Handels diesen Weg aus, dann werden die Chemiker durch vergleichende Unters. von sicher identischen Proben eines analogen Materials die Gründe für die Analysendifferenzen erforschen müssen. Vf. geht dann auf 2 Fälle von Differenzen in der Best. der citronensäurelöslichen P_2O_5 von Thomasphosphatmehl ein, die sich dadurch aufklärten, daß an der einen Stelle SiO_2 abgeschieden wurde, auch wenn die KELLNERSche Vorprobe nicht positiv ausfiel, während an der anderen Stelle die Abscheidung der SiO_2 nicht für nötig erachtet worden war, da die Vorprobe negativ ausgefallen war. Vf. spricht sich für Abscheidung der SiO_2 in allen Fällen aus. (Z. f. anal. Ch. 45. 103—12. März. 1906. [28/7.* 1905.] Wiesbaden. Vortrag in der Sektion II des Kongresses für Chemie und Pharmazie zu Lüttich.)

WOY.

John M. Wilson, Untersuchung von Kupferlegierungen. Kupferlegierungen zeigen vielfach besondere Neigung, sich bei ihrer Herst. zu entmischen, weshalb die Probenahme mit besonderer Sorgfalt alle Teile der Untersuchungsgegenstände berücksichtigen sollte. Die Ausscheidung von Cu als Metall und Pb als Superoxyd in salpetersaurer Lsg., die 5 Vol.-% konz. S. enthält, befördert die Analyse sehr. Die Trennung von Sn u. Sb erfolgt durch H_2S nach der Oxalatmethode. Fe wird durch NH_3 gefällt und nach Lsg. in H_2SO_4 u. Reduktion mit KMnO_4 titriert. Geringe Mengen Mn werden als Mn_2O_4 , größere als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt, Zink ebenso als ZnO , bezw. $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$. Nickel wird in geringeren Mengen als NiO , in größeren titrimetrisch mit KCN-Lsg. bestimmt. Die Trennung des As wird am besten nach der Destillationsmethode ausgeführt. Zur Lsg. von Weißmetall dient ein Säuregemisch von 800 ccm konz. HCl + 200 ccm konz. HNO_3 + 1000 ccm W. + 4 g KCl .

Vf. spricht die Analyse von Manganbronze, Phosphorbronze, Babbittsmetall u. Weißmetall eingehend durch, ohne analytisch Neues zu bringen. (Chem. News 93. 84—85. 23/2. und 98—100. 2/3.)

WOY.

R. Bensemann, Analyse des Salpeters. In Vfs. Methode (S. 283) zeigen sich

bei der Behandlung von Kalisalpeter oder kalireichem Natronsalpeter mit Oxalsäure gewisse Schwierigkeiten, die dadurch veranlaßt werden, daß einerseits saure und übersaure Kaliumoxalate entstehen, die auf Chlorid, Chlorat und Nitrat nicht mehr zers. einwirken, sich ferner ein Nebenprod. bildet, das Vf. für Ka-Cyanurat hält, und das zu großen Fehlern Veranlassung geben kann. Es bildet bei der Perchloratbest. ein swl. Ag-Salz und ist sehr feuerbeständig, so daß es erst bei 40 bis 60 Minuten langem Glühen über dem 6-fachen Bunsenbrenner sicher zers. wird. Dieses Nebenprod. bildet sich auch bei Natronnitrat, wird aber hier leichter zu Carbonat zers. Denselben Endzweck, welcher durch die Überführung von Chlorid, Chlorat, Perchlorat und Nitrat im Carbonat erreicht wird, erzielt man auch durch die in vieler Hinsicht einfachere Überführung von Chlorat, Perchlorat und Nitrat in Chlorid. Mit Durcharbeitung dieser Methode ist Vf. noch beschäftigt. (Z. f. angew. Ch. 19. 471—73. 16/3. 1906. [28/12. 1905.] Berlin.) WOX.

D. L. Randall, *Das Verhalten von Ferrichlorid im Zinkreduktor.* (Z. f. anorg. Ch. 48. 389—92. — C. 1906. I. 874.) MEUSSER.

H. Baubigny, *Über die Bestimmung des Kadmiums.* Im Verlaufe seiner Verss. zur Verbesserung der umständlichen Methode von FOLLENIUS (Z. f. anal. Ch. 13. 411) hat Vf. folgendes beobachtet. Das Kadmiumsulfid ist selbst im Vakuum bei 444° , nachdem es beigemengten freien S und H_2S abgegeben hat, völlig gewichtsbeständig. Das kristallinische Sulfid, wie es aus einer $70\text{--}90^{\circ}$ b. Lsg. in Ggw. überschüssiger Mineralsäure durch H_2S gefällt wird, ist bei $450\text{--}480^{\circ}$ noch völlig beständig gegen die oxydierende Wrkg. des Luftsauerstoffs. Das kristallinische Sulfid wird entgegen der bisherigen Annahme in der Hitze durch organische Substanz nicht reduziert; es kann daher das Filter, in dem sich der Sulfidnd. befindet, bei 500° verascht werden, ohne daß ein Verlust von Cd eintritt. Bedingung ist, daß das Sulfid keine flüchtige Verb., z. B. CdCl_2 , oder eine unterhalb 550° durch Hitze zersetzliche Verb., z. B. ein Cd-Salz einer organischen S., enthält. Da ferner das Sulfat und das Sulfid unterhalb 500° nicht aufeinander reagieren, so kann man das Cd rasch und scharf bestimmen, wenn man vom Sulfat ausgeht, nach der Einäscherung des Filters das Sulfid in üblicher Weise in Sulfat verwandelt und dieses zur Wägung bringt. Die Sulfidfällung wird zweckmäßig in 200 ccm Fl. in Ggw. von 4 ccm H_2SO_4 , D. 1,84, vorgenommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 577—80. [5/3.*]) DÜSTERBEHN.

Watson Smith jun., *Quantitative Bestimmung der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen etc. Modifikation der Methode Strache.* Unter völliger Wahrung des Prinzips der STRACHEschen Methode (Monatshefte f. Chemie 14. 270; C. 93. II. 168) hat Vf. Verbesserungen in der Sammlung und Best. des gebildeten N ausgeprobt. Zur Übertreibung des N ist statt Dampf ein Strom von CO_2 , besser geeignet. Das Zuleitungsrohr der CO_2 reicht im Kochkolben nicht bis in die Fl. hinein. Die sd. FEHLINGSche Lsg. wird durch eine Paraffinölschicht von der CO_2 geschützt. Zur Aufnahme des gebildeten C_6H_6 ist ein Gemisch molekularer Mengen Schwefelsäure und Salpetersäure am besten geeignet.

Der Kochkolben von 750—1000 ccm Inhalt hat im dreifach durchbohrten Stopfen das Zuleitungsrohr für CO_2 , einen bis fast auf den Boden reichenden Scheidetrichter mit unten umgebogener Spitze, einen schräg nach oben gebogenen LIEBIGSchen Kühler. An letzteren schließt sich erst senkrecht nach unten, dann schräg aufwärts gebogen ein Kugelabsorptionsrohr an, dem eine Waschflasche und ein SCHIFFSches Azotometer folgen. Man mischt in einem 100 ccm-Kölbchen 0,1—0,5 g Substanz mit einer genau abgemessenen Menge einer 5%igen Lsg. von salzsaurem

Phenylhydrazin und der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge 10%iger Na-Acetatlg., verd. mit W. auf etwa 50 ccm, erhitzt 15 Minuten im Wasserbade und füllt nach dem Erkalten zur Marke auf. Im App. verdrängt man die Luft vollständig durch CO_2 , bringt genau abgemessen 10 ccm der Phenylhydrazinlg. mit Na-Acetat und W. zu 100 ccm, bringt hiervon 50 ccm durch den Scheidetrichter in den mit 200 ccm FEHLING-scher Lsg. beschickten Kochkolben und stellt durch diesen Vorversuch die Menge des der Phenylhydrazinlg. zukommenden N-Vol. fest. Darauf läßt man den Hautvers. mit obiger Substanzlg. sofort folgen. Je 1 ccm N-Differenz = 1,252 mg CO . (Chem. News 93. 83—84. 23/2. [28/1.] Zürich.) Woy.

Ernst Rüst, *Zur Untersuchung der Formaldehydpastillen*. Vf. empfiehlt folgende Werte zu bestimmen: 1. Gewicht der Pastillen, welche möglichst 1 g wiegen sollen. 2. Löslichkeit in h. W. Gute Pastillen hinterlassen keinen Rückstand oder nur wenige weisse Flocken. 3. Rk. der wss. Lsg. Technisch reines Trioxymethylen reagiert neutral. 4. Formaldehyd nach der von BLANK und FINKENBEINER angegebenen u. vom Vf. modifizierten Methode (S. 705). Ein gutes Prod. zeigt 95—97% HCHO . 5. Kohliger Rückstand. Brauchbare Pastillen sollen bei der vom Vf. empfohlenen Verbrennungsmethode nicht viel über 0,1% Rückstand hinterlassen; solche mit 5% sind unbrauchbar. 6. Aschengehalt. Die aus der Kohle erhaltene Asche soll nicht mehr als 0,05—0,08% betragen. Die Rk. sei neutral oder nur schwach alkalisch. (Z. f. angew. Ch. 19. 474. 16/3. [10/2.] St. Gallen. Chem. Lab. des Kantons.) POHL.

Adolf Jolles, *Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen*. Ausführlichere Beschreibung der S. 706 nach Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 96 referierten Methode, auch für die Anwendung auf *Furfurol*. (Monatshefte f. Chemie 27. 81—90. 30/1. 1906. [14/12* 1905.] Wien.) BLOCH.

B. Kržízan und W. Plahl, *1905er Himbeersäfte und -sirupe böhmischer Herkunft*. Vf. teilen die Analysen von 16 selbst gepressten Himbeerrohsäften böhmischer Herkunft des Jahres 1905 mit. Sie fanden als Mittel-, Höchst- u. Niedrigstwert: D^{15} . 1,0167—1,0200—1,0112, Extrakt 4,70—5,19—3,57 Gew.-%, Asche 0,500 bis 0,565—0,385 Gew.-%, Gesamtsäure, als Citronensäure berechnet, 2,22—2,89—1,47, A. = 2,51—3,19—1,89 Gew.-%, P_2O_5 in % der Asche 6,58—9,26—3,09. Die Alkalität der Asche war in ccm n. 6,36—7,44—5,05, des in W. l. Teils 4,55—5,72—3,61, Alkalitätszahl 12,7—14,5—11,3. Von 2 Rohsäften wurde die Asche völlig analysiert und gefunden: 48,87, bezw. 51,08% K_2O , 0,63—1,08% Na_2O , 4,04—7,00% CaO , 6,14—7,30% MgO , 2,24—1,12% Fe_2O_3 , 0,70—0,45% Al_2O_3 , 0,0—0,78% Mn_2O_3 , 0,20 bis 0,28% SiO_2 , 8,29—5,04% P_2O_5 , 3,63—2,26% SO_3 , 2,90—3,22% Cl , 22,72 bis 21,61% CO_2 .

Die weiteren Ergebnisse ihrer Unterss. fassen Vf. dahin zusammen: Die Forderung von KUNZ, daß in Zukunft die freie Gesamtsäure im Himbeersaft, bezw. -sirup nicht mehr als Äpfelsäure, sondern als Citronensäure berechnet wird, ist berechtigt. Die von EVERS im Jahre 1904 aufgestellten Zahlen für Rohsaft müssen als anormal bezeichnet werden. Dies gilt sowohl für den Extrakt, wie für die Asche. Die EVERSschen Alkalitätszahlen von 5,36, bezw. die Alkalität von 2,37 ccm n. S. sind überhaupt unmöglich. Die SPÄTHsche Mindestforderung für nach dem deutschen Arzneibuch verkochte Himbeersirupe mit 2,0 ccm n. S. wird ganz oder fast ganz erfüllt. Dagegen wird die Forderung von 0,2, ja selbst 0,18% Asche im Sirup weit unterschritten. Bei den Vf. lag die unterste Grenze bei 0,15%. Eine Rückberechnung des Rohsaftes aus dem Sirup wird kaum zu empfehlen sein. (Z. f. Unters.

Nahr.-Genufsm. 11. 205—12. 15/2. Prag. K. K. Untersuchungsanst. f. Lebensmittel.
Deutsche Univ.) Woy.

W. Ludwig, *Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften*. Vf. teilt Analysen einer größeren Anzahl Rohsäfte von Beerenfrüchten 1905er Ernte mit, sowie daraus hergestellter Sirupe und Sirupe des Handels. Die direkten und indirekten Extraktbest. weichen kaum wesentlich voneinander ab. Ein Einfluss der aus dem Leuchtgas gebildeten Schwefelsäure auf die Alkalität der Asche war deutlich feststellbar, lässt sich aber leicht durch geeignete Fernhaltung der Gase vermeiden. Dagegen verdient die Hygroskopizität der Asche ganz besondere Beachtung. Sie ist ein Grund, weshalb den Umrechnungen auf % der Asche u. der Beziehung der Alkalität auf die Asche eine gewisse Unsicherheit anhaftet. Vf. schlägt vor, das Verhältnis von Alkalität zum zuckerfreien Extrakt zu berücksichtigen. Der Durchschnittswert dieses Verhältnisses bei Himbeerrohsaft ist 1 : 0,63. Berechnet man dagegen die Verhältniszahl der Alkalität der Nachpresse zum Extraktgehalt des Himbeerrohsaftes desselben Versuchsmaterials, so entstehen Verhältniszahlen von 1 : 1,74 bis 1 : 2,10, im Mittel 1 : 1,92. Durch die Nachpresse erfahren Asche, Extrakt und in gleicher Weise auch die Alkalität eine erhebliche Verminderung. Umgekehrt kann man in Sirupen an der Hand der „Verhältniszahl“, Alkalität : zuckerfreiem Extrakt die Berechnung des Extraktes vornehmen. Die Alkalität, wie auch der hieraus mit der Verhältniszahl berechnete zuckerfreie Extrakt geben einen Aufschluss darüber, ob bei der Fabrikation von Himbeersirupen reine Rohsäfte Anwendung gefunden haben. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 212 bis 222. 15/2. Leipzig. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Woy.

Max Martin, *Über den Nachweis von Pferde- und Fötensfleisch durch den Glykogengehalt*. Vf. hat von den Verf. der Glykogenbest. das Verf. von BRÜCKE-KÜLZ, das bekanntlich in die Ausführungsbest. des Reichsfleischbeschaugesetzes aufgenommen worden ist, ferner dasjenige von PFLÜGER-NERKING u. das PFLÜGERsche Verf. (PFLÜGERS Arch. 103. 169; C. 1904. II. 369) einer eingehenden vergleichenden Nachprüfung unterzogen. Von ihnen ist das PFLÜGERsche Verf. das beste, schnellste u. billigste; es sollte daher bei einer Revision der Ausführungsbest. zum Fleischbeschaugesetz an Stelle des BRÜCKE-KÜLZschen Verf. angenommen werden. Das exaktere Verf. der Zuckerbest. ist das Reduktionsverf.; schneller führt aber die polarimetrische Best. des Glykogens zum Ziele, ist aber gerade in verdünnteren Lsgg. ungenauer. Besondere Vers. haben wiederum ergeben, dass das Glykogen im Pferdefleisch lange Zeit fast unverändert bleibt u. im Fötensfleisch nur langsam, im Rind-, Kalb- u. Schweinefleisch dagegen innerhalb weniger Tage bis auf Spuren oder gar vollständig verschwindet. Daher ist es möglich, Pferde- u. Fötensfleisch, oder Zusatz von Pferde- und Fötensfleisch zur Wurst mit Hilfe der quantitativen Glykogenbest. nach PFLÜGER nachzuweisen. Für forensische Fälle ist es besser, verdächtige Fleischwaren, falls sie noch frisch sind, abzulagern und dann den Glykogengehalt zu bestimmen. Ein Zusatz von über 10% Pferdefleisch ist sicher festzustellen. Jeder Glykogengehalt in gelagertem, nicht konserviertem Fleisch lässt den Verdacht zu, dass Pferde- oder Fötensfleisch zugesetzt ist, sofern andere Glykogenquellen, wie Stärke, Gewürze etc. nicht in Betracht kommen. In geräuchertem und gepökeltm Pferdefleisch verschwindet das Glykogen gleichfalls. Es ist deshalb unrichtig, wenn auch in diesem Falle die Ausführungsbest. zum Fleischbeschaugesetz den Nachweis von Pferdefleisch mit Hilfe der quantitativen Glykogenbest. vorschreiben. Die außerordentliche Beständigkeit des Glykogens im Pferdemuskel steht mit der schwächeren diastatischen Fermentwirkung des Pferdeblutes im Vergleich zum Binderblut in ursächlichem Zusammenhang. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 249 bis 266. 1/3. Stuttgart. Physiol. Inst. der kgl. tierärztl. Hochschule.) Woy.

Rudolf Hefelmann und Paul Mauz, *Über die Verteilung des Glykogens in den wichtigsten Muskeln des geschlachteten Pferdes*. Vff. haben amtstierärztlich entnommene, frische oder im Kühlkeller aufbewahrte Proben Pferdefleisch auf Glykogen untersucht. Der Kaumuskel kam stets sofort zur Unters. Sie fanden:

	Mageres, abgetriebenes Rofs		Vollfleischiges, fettes Rofs		Zwei mittelfette Rosse, a) und b)	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Kaumuskel . . .	22,17%	0,24%	20,55%	0,047%	a) 20,68%	0,17%
Vorderschenkel . .	21,35 „	1,80 „	22,99 „	7,97 „	b) 21,65 „	0,23 „
Rückenmuskel . . .	21,89 „	2,87 „	18,44 „	10,80 „	Kaumuskel	
Bauchmuskel . . .	22,23 „	3,92 „	17,91 „	10,15 „		
Hinterschenkel . .	23,58 „	4,22 „	22,91 „	10,51 „		

1. = Fettfreie Trockensubstanz. — 2. = Glykogen in der fettfreien Trockensubstanz.

Traubenzucker war in keiner Probe in bestimmbarer Menge vorhanden. Die Asche des Glykogens, welche abgezogen wurde, betrug 0,8–10,0 mg, im Mittel 4,2 mg. Nach vorstehenden Befunden unterliegt der Glykogengehalt der wichtigsten Muskeln des geschlachteten Pferdes bereits in frischem Zustande unerwartet großen Schwankungen, und zwar nicht nur bei Schlachtieren verschiedener Typen, sondern auch bei einem Typ. Die Natur des Glykogens als Reservestoff und als wesentliche Quelle der Wärme- und Arbeitsproduktion des Organismus, wie bereits der Entdecker des Glykogens, BERNARD, richtig erkannte, spiegelt sich klar in den Zahlen wider. Vom nahrungsmittelchemischen Standpunkte aus betrachtet, kommt den extrem niedrigen Glykogenwerten beim Kaumuskel insofern eine besondere Bedeutung zu, als gerade das sehr magere und sehnige, von anhängendem Fett fast freie Kaumuskelfleisch nach tierärztlicher Auskunft in erster Linie auf Hackfleisch und Wurst verarbeitet zu werden pflegt. Immerhin zeigt sich, daß mit alleiniger Ausnahme des Kaumuskels der Wert für den Glykogengehalt in der Trockensubstanz nach wie vor von großer Bedeutung für den Nachweis des Pferdefleisches bleibt. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 61–63. 28/2. [12/2.] Dresden.) Woy.

Rudolf Hefelmann u. Paul Mauz, *Über das intrazelluläre Fett der wichtigsten Muskeln des Pferdes und Rindes*. Vff. haben in den gleichen Pferdemuskeln, die ihnen zur Best. des Glykogens dienten (s. vorst. Ref.), auch das Fett auf Refrakto-

Tabelle I.

	Mageres, abgetriebenes Rofs				Vollfleischiges, fettes Rofs				Mittelfette Rosse			
	Intramuskuläres Fett		Extramuskuläres Fett		Intramuskuläres Fett		Extramuskuläres Fett		1. Rofs		2. Rofs	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Kaumuskel . .	65,7	78,1	68,8	58,2	64,2	59,8	62,2	66,2	59,0	78,5	60,9	83,4
Vorderschenkel .	62,4	88,3	66,1	54,3	56,8	73,7	54,5	85,6				
Rückenmuskel .	60,8	78,8	55,8	90,7	57,2	63,9	55,0	85,5				
Bauchmuskel .	63,4	88,3	55,4	87,1	57,1	68,0	54,3	85,1				
Hinterschenkel .	62,9	70,9	56,0	87,4	57,6	71,1	54,3	84,5				

1. = Refraktometerzahl bei 40°. — 2. Jodzähl.

meterzahl bei 40° und Jodzahl untersucht (Tabelle I.). Ein schlachtreifes Rind gab, in gleicher Weise untersucht, die Resultate in Tabelle II.). Zur Extraktion des intramuskulären (intrazellulären) Fettes wurde das sorgfältig vom anhängenden Fett befreite, zerkleinerte Fleischmaterial auf dem Wasserbad getrocknet, darauf mit Sand verrieben und mit unter 50° sd. PAe. erschöpft. Das extramuskuläre (extrazelluläre) Fett wurde durch Ausschmelzen des vom Fleisch getrennten Bindegewebettes im Wassertrockenschrank gewonnen und auch bei völliger Klarheit zur Entfernung der letzten Spuren eingeschossenen W. mit entwässertem Natrium-

Tabelle II.

	Schlachtreifes Rind			
	Intramuskuläres Fett		Extramuskuläres Fett	
	Refr.-Zahl 40°	Jodzahl	Refr.-Zahl 40°	Jodzahl
Kaumuskel . . .	54,2	58,5	48,0	43,6
Vorderschenkel . .	55,0	59,2	51,0	50,1
Rückenmuskel . . .	50,1	45,9	47,2	41,1
Bauchmuskel . . .	49,6	43,7	47,2	36,8
Hinterschenkel . .	53,0	57,7	49,1	46,8
			(Nierenfett) 47,2	38,2

sulfat getrocknet. Bei dem vom anhängenden Fett befreiten Fleische des Rücken- und Bauchmuskels des vollfleischigen Rosses wurde das Fleischfett sowohl nach dem Ausschmelzen, wie nach dem Extrahieren mit PAe. getrennt untersucht. Hierbei lieferte die PAe.-Extraktion desselben Fleischmaterials ein Fett mit höherer Refraktion und mit niedriger Jodzahl als das Ausschmelzen des Fettes aus fettem Muskelfleisch. Die starken Abweichungen in den beiden Kennzahlen beim intra- und extramuskulären Fett desselben Muskels werden weniger durch Mitextraktion von Nichtfett beim Muskelfett bedingt, sondern erheblich mehr, wenn nicht ausschließlich, durch Oxydation des Muskelfettes während der Muskelarbeit. Das Muskelfett spielt, wenn auch erst nach dem Glykogen, die Rolle eines Reservestoffes und unterliegt deshalb oxydierenden Veränderungen. Die in der amtlichen Anweisung für die chemische Unters. von Fleisch und Fetten für anhängendes wie für intramuskuläres Fett festgesetzte Mindestrefraktometerzahl bei 40° von 51,5 läßt nur dann den Schluf auf Pferdefleisch zu, wenn das anhängende, nicht das mit PAe. extrahierte Fett geprüft wird und gleichzeitig die Jodzahl des anhängenden Fettes 70 und mehr beträgt, wie auch bisher gefordert wurde. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 63—67. 28/2. [12/2.] Dresden.)

Wox.

Friedrich Ruppel, *Beitrag zur Bestimmung des Fettgehaltes in Ölsamen*. Fettreiche Samensorten machen zur Erreichung übereinstimmender Zahlen und völliger Extraktion ein besonderes Verf. erforderlich. 10 g der Samenprobe werden in kleinen Mengen nach und nach in einer Reibschale zerquetscht und zerrieben. Die zerquetschte M. wird in einen Extraktionsapp. gebracht und 6 Stunden mit Ä. extrahiert. Das hierbei gewonnene Öl wird nach Verdunstung des Ä. 2 Stunden bei 100° getrocknet und gewogen. Der Samenrückstand wird nach Verdunsten des Ä. fein zerrieben, und in 2 Portionen zu je 2 g das Fett bis zur Erschöpfung extrahiert. Diese beiden letzten Proben werden mit Quarzsand vermischt und das gewonnene Fett wie die Hauptmenge behandelt. Aus den erhaltenen Zahlen der Vor- und dem Mittel der Nachextraktionen wird der %-Gehalt an Fett berechnet. (Z. f. anal. Ch. 45. 112—14. März.)

Wox.

H. P. Wijsman u. J. J. Reijst, *Ein Verfahren zum Nachweis von Kokosfett in Butter.* (Vergl. REIJST, S. 1061.) Vf. verstehen unter der „Silberzahl“ einer Butter die Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lsg., die zur Ausfällung der im Destillat der RMZ. enthaltenen, durch Silber fällbaren Fettsäuren, auf 5 g Butter bezogen, verbraucht werden. Die Silberzahl deckt sich nicht ganz mit der Caprylsäurezahl von JENSEN (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 265; C. 1905. II. 1132). Buttersäure liefert kein unl. Ag-Salz, Caprylsäure wird zu 97%, Capronsäure zu mindestens 90% abgeschieden. Da sich bei Butter, die Kokosfett enthält, ein Teil der übergegangenen Caprylsäure im Destillat ausscheiden kann und beim Abfiltrieren verloren gehen würde, so destillieren Vf. einmal bei der Best. der RMZ. in gewöhnlicher Weise 110 ccm ab, filtrieren, geben zum titrierten Filtrat 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lsg., filtrieren wieder, waschen den Nd. bis auf 200 ccm Filtratmenge aus, fügen zur Fl. 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl-Lsg. u. 2 Tropfen gesättigter KCrO_4 -Lsg. und titrieren den Überschuss an NaCl-Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lsg. zurück. Der Unterschied zwischen den im ganzen verwendeten ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lsg. und den ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl-Lsg., erhöht um $\frac{1}{10}$, ist die „Erste Silberzahl“. Es wird nun eine zweite RMZ. bestimmt in der Art, dafs, nachdem je etwa 100 ccm Fl. überdestilliert sind, aufs neue zweimal 100 ccm W. durch einen Hahntrichter in den Destillierkolben gegeben werden und die Dest. fortgesetzt wird, bis im ganzen 300 ccm Destillat erhalten sind. Das Destillat wird umgeschüttelt, filtriert, und darauf werden 250 ccm des Filtrats unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator wie bei der Best. der RMZ. neutralisiert. Zu der neutralisierten Fl. werden 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lsg. zugefügt, der Nd. wird abfiltriert, bis auf etwa 350 ccm Filtrat ausgewaschen, und im übrigen wird wie oben verfahren. Die erhaltene Zahl, erhöht um $\frac{1}{5}$, ist die „Zweite Silberzahl“. Ist die zweite Silberzahl höher wie die erste, so darf auf die Anwesenheit von Kokosfett geschlossen werden. Es bleibt bei dieser Arbeitsweise die absol. Höhe der Silberzahl ausser Betracht; nur das Verhältnis der beiden Silberzahlen ist maßgebend. Bei den zur Prüfung des Verf. untersuchten 12 reinen Butterproben war die zweite Silberzahl gleich oder niedriger als die erste; in 2 Fällen wurde eine Steigerung von 0,05 gefunden, diese fällt aber innerhalb der Fehlergrenzen. Dagegen ergab schon eine Beimischung von nur 5% Kokosfett eine sehr deutliche Erhöhung der zweiten Silberzahl. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 267—71. 1/3. Leiden. Pharm. Lab. d. Univ.)

Woy.

W. Fahrion, *Zur Analyse der Seifen.* Die Best. des W. in Seifen ist mit Schwierigkeiten verknüpft. SIEMAND schlug vor, 5—10 g Seife in einer tarierten Porzellanschale mit 100 g eines zuvor auf 105° erwärmten fetten Öles zu übergießen u. unter Umrühren mit einem kleinen, mitgewogenen Thermometer so lange auf dem Drahtnetz auf 105° zu erwärmen, bis keine Dampfblasen mehr entweichen. Diese gute Methode wird vom Vf. noch dadurch vereinfacht, dafs er statt des fetten Öles Olein verwendet. In einem offenen Platintiegel erhitzt man 2—4 g Seife mit mindestens der dreifachen Menge zuvor auf 120° erhitzten Olein vorsichtig über einer kleinen Bunsenflamme, bis klare Lsg. erfolgt ist, ohne dafs ein brenzlicher Geruch auftreten darf.

Zur Best. des Gesamtfettes werden 2—4 g Seife (etwa 2 g Gesamtfett entsprechend) in ungefähr 50 ccm h. W. gel., die Lsg. in einen Scheidetrichter gespült und nach dem Erkalten mit 10 ccm n. HCl zersetzt. Hierauf schüttelt man zweimal mit 25, bezw. 15 ccm Pae. aus. Die vereinigten Auszüge werden in einer tarierten, außen nicht glasierten Porzellanschale (Fassungsvermögen etwa 80 ccm) auf dem Wasserbade vorsichtig verdunstet, der Rückstand zur Beseitigung von Spuren W. mit einigen Tropfen A. versetzt und alsdann auf stark sd. Wasserbad zum konstanten Gewicht gebracht, das in der Regel nach 2 Stunden erreicht ist.

Zur Best. des Gesamtalkalis wird die erhaltene wss. Lsg. nach Ausspülung des Scheidetrichters mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Zur Best. des freien Alkalis l. man 2—4 g Seife in 50 ccm 55—60%ig. A., wäscht mit gleich starkem A. aus und titriert, Phenolphthalein als Indikator. Das gebundene Alkali ergibt sich aus der Differenz beider Bestat. Bei der Berechnung pflegte man bisher von der Fettsäure 3,25% für den H-Verlust bei der Seifenbildung abzuziehen und die Alkalien als Na_2O oder K_2O anzugeben. Vf. schlägt dafür vor, die Fettsäuren als solche anzugeben und den gesamten Abzug beim Alkali zu machen, indem man Na-H (= 22) und K-H (= 38) mit der kurzen Bezeichnung Na- und K-Rest einsetzt, das freie Alkali als NaOH oder KOH aufführt.

Zur Best. des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren löst man das erhaltene Gesamtfett in 25 ccm A. und neutralisiert genau mit n. Lauge. Eine einfache Division ergibt alsdann das Gewünschte, vorausgesetzt, daß nicht größere Mengen von Unverseifbarem oder unverseiftem Neutralfett vorhanden sind. Zu ihrer Beseitigung verdünnt man die obige neutrale alkoholische Lösung mit Wasser, bis sie nur noch 50% Alkohol enthält und schüttelt sie in bekannter Weise dreimal mit Petroleumäther aus. Das so erhaltene Gewicht ist vom ursprünglichen abzuziehen. Daß die zum Neutralisieren der Fettsäuren verbrauchte Alkalimenge stets niedriger ist als diejenige des Alkalis, kann nicht durch die wasserleichtlöslichen Fettsäuren verursacht sein, sondern erklärt sich durch den Aciditätsverlust, welchen die freien Fettsäuren beim Erwärmen erleiden u. durch flüchtige Fettsäuren, welche wohl in die PAe., bezw. Ä.-Lsg. übergehen, aber beim Erwärmen des Verdunstungsrückstandes verschwinden und daher beim späteren Neutralisieren nicht mehr zugegen sind. Bei der HEHNERschen Methode gehen in die wss. Lsg. Fettsäuren über und zwar in wesentlich höherem Grade als beim Ausschütteln, bei einer Olivenölkernseife etwa 2% der Seife. Die indirekte Wasserbest. als Differenz zu 100%, nachdem die anderen Bestandteile bestimmt sind, die von mehreren Seifen empfohlen wird, gibt in den meisten Fällen zu hohe Resultate. Vf. führt als Beispiel seiner Untersuchungsweise je die Analyse einer Olivenkernseife, brauner Toiletteseife und Schmierseife an. (Z. f. angew. Ch. 19. 385—88. 2/3. [17/1.] Höchst a/M.)

Wox.

J. A. Cordier, *Biologische Studie der Weine. Anwendung zur Analyse.* Wein, welcher irgend eine giftige Substanz enthält, läßt sich nicht zu Schaumwein verarbeiten. Diese Tatsache hat den Vf. veranlaßt, die Schaumprobe zum Nachweis von giftigen Stoffen im Wein zu verwerten. Es genügt, den Alkoholgehalt des betreffenden Weines auf 8° herabzusetzen, 25 g Zucker pro l hinzuzugeben, eine Kolonie reiner Weinhefe einzuführen und die Fl. 8 Tage lang in einer vollen, gut verstopften Flasche bei 18° stehen zu lassen. Der entstandene Druck und die Gasentw. gibt bei einiger Übung ohne weiteres den Grad der Aktivität und der Vermehrung der Hefe an. Mit den Weinen der Champagne läßt sich diese Schaumprobe mindestens 6 mal hintereinander anstellen. Kaliumbisulfit verhindert die Probe erst dann, wenn es in ziemlich großer Menge vorhanden ist, dagegen genügen Spuren von Fluoriden und anderen Giften, um die Vermehrung der Hefezellen zu beeinträchtigen. *Mycoderma vini* und *M. aceti* scheinen noch empfindlicher zu sein. Die etwa vorhandenen giftigen Stoffe, wie Kupfersalze und Fluoride, lassen sich in der abfiltrierten Hefe nachweisen. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 79—81. Febr. Mikrobiolog. Lab. der Marne.)

DÜSTERBEHN.

Maxime Carimantrand, *Neue Grundlagen für die Wertbestimmung in den Analysenberechnungen der Weine. Ermittlung des Wasser-, Zucker- und Spirituszusatzes.* Vf. beschreibt die Methoden, welche er seit mehr als 5 Jahren bei der

Weinbeurteilung in Anwendung bringt. Er bestimmt die Gesamtacidität, die flüchtigen SS., die freie und gebundene schweflige S., die gebundene Essigsäure, die freie und gebundene Weinsäure, die Citronensäure, das Kaliumsulfat, die reduzierenden Zucker, das Glycerin und die Asche. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 174—81. 5/3.)

DÜSTERBEHN.

Maxime Carimantrand, *Neue Grundlagen für die Wertbestimmung in den Analysenberechnungen der Weine. Ermittlung des Wasser-, Zucker- und Spirituszusatzes (Fortsetzung). Bestimmung des Zuckers in den unvollständig vergorenen Traubenweinen und den Likörweinen.* Vf. beschreibt seine Methode zur Zuckerbest., welche in der Best. des Zuckers durch FEHLINGsche Lsg. vor und nach der Inversion und einer polarimetrischen Unters. des Weines, verglichen mit einem auf 15° gespritzten Traubenmost von bekanntem Zuckergehalt besteht. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 181—87. 5/3.)

DÜSTERBEHN.

Bergdolt, *Die Sortierung der Gerste im Laboratorium.* Nach dem Gerstenbonitierungssystem von HAASE erscheint die Sortierung als ein wichtiges Hilfsmittel, da die Gerste um so stärkemehreicher und deshalb auch um so wertvoller sei, je größer und vollbauchiger die Körner sind. Wie die mitgeteilten Verss. zeigen, ist der Ausfall der Sortierung sehr erheblich von Dauer und Tourenzahl des Sortierens abhängig, weshalb hier eine Vereinbarung des Verf. nötig ist. Vf. schlägt als einheitliche Norm vor, daß man 100 g Gerste 5 Minuten lang bei 300—320 Touren pro Minute sortiert. (Z. f. ges. Brauw. 29. 157—59. 9/3. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.)

WOY.

L. Borchardt, *Über Fehlerquellen bei der Bestimmung des Acetons im Harn.* Verss. des Vfs. zeigen zunächst, daß man aus nicht zu konz. Traubenzuckerlsgg. bereits ohne Säurezusatz durch Erhitzen geringe Ketonmengen abspalten kann, größere nach Zusatz von Schwefelsäure. — Verss. mit einer Acetonlsg. (0,075%) bei Zusatz von Traubenzuckerlsg. ergaben wesentliche Unterschiede, je nachdem nur bis ca. zur Hälfte oder bis auf wenige ccm abdestilliert wurde. Im ersten Falle waren die Resultate leidlich richtig, im letzteren erhielt man weit höhere Zahlen, als es der verwendeten Acetonlsg. entsprach. Noch größer werden die Fehler bei Zusatz von Schwefelsäure. Die gebildete Acetonmenge (bezw. jodoformbildende Substanz) übertrifft bei weitem die Summe des Acetons und der aus dem Traubenzucker bei H₂SO₄-Zusatz allein abspaltbaren Ketone. Sicher spielen hier komplizierte katalytische Prozesse eine Rolle. — Bei der quantitativen Acetonbest. muß der zuckerhaltige Urin so stark mit W. verd. werden, daß im Destillationskolben mehr als 50 ccm Rückstand bleiben, oder man vermeidet zu starke Einengung durch Zutropfenlassen von W. — Die von GEELMUYDEN angegebene vereinfachte Acetonbest. (Z. f. klin. Med. 58. 1. 1905) ist nur bei zuckerfreien Urinen anzuwenden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 62—66. März. Wiesbaden. Chem. Lab. des städt. Krankenhauses.)

RONA.

H. Wislicenus, *Zur Ausführung der vereinbarten Vergleichsanalysen mit gewachsener Tonerde.* Die vereinbarten Verss. mit gewachsener Tonerde (Collegium 1905. 230; C. 1905. II. 992) haben infolge von Schwierigkeiten bei Beschaffung der nötigen Tonerde eine Verzögerung erlitten, können jetzt aber nach Erreichung einer gleichmäßig wirkenden Tonerde begonnen werden. Vf. gibt ganz genaue Arbeitsvorschriften, deren Innehaltung für die bei den Verss. beteiligten Labora-

torien gefordert wird. (Collegium 1906. 77—84. 10/3. und 87—88. 17/3. [28/2.] Tharandt.) Wox.

Rud. Ditmar, *Die praktische Bedeutung der Untersuchungsmethode zur Ermittlung des Reinkautschuks nach Joseph Torrey.* (Vgl. S. 293.) Vom Vf. ausgeführte Verss. haben ergeben, daß die erreichbare Genauigkeit der *kolorimetrischen* TORREYschen Methode (The India Rubber Journal 30. 417; C. 1905. II. 1612) eine so geringe ist, daß die Methode weder für die Best. des Reinkautschuks in Rohkautschuksorten, noch in Kautschukartikeln verwendbar ist. (Gummi-Ztg. 20. 418. 2/2. Graz. Kautschuk-Lab. des Vfs.) ALEXANDER.

Rud. Ditmar, *Über die Löslichkeit des bloß mit Schwefel vulkanisierten Kautschuks und von Kautschukwaren in Pyridin und über Essigester als Lösungsmittel für Kautschukharze.* Verss. des Vfs. haben ergeben, daß *Pyridin* erhebliche Mengen von vulkanisiertem Kautschuk löst, und daß deshalb dieses Lösungsmittel bei der Analyse von Kautschukwaren nicht in der von C. O. WEBER empfohlenen Weise zur Extraktion von Teer, Pech, Asphalt benutzt werden kann. — *Essigester*, der ein größeres Harzlösungsvermögen besitzt, als Aceton, löst auch kleine Mengen von Kautschuk u. kann als Harzlösungsmittel bei der Analyse nur benutzt werden, wenn der gelöste Kautschuk durch A. ausgefällt und bei der Best. des Kautschuks mit einbezogen wird. (Gummi-Ztg. 20. 441. 9/2. Graz. Kautschuk-Lab. des Vfs.) ALEXANDER.

Utz, *Beiträge zur Bestimmung der Verseifungszahl von Balsamen.* (Vgl. S. 709.) Vf. hat bei einer größeren Anzahl von Peru- und Copaivabalsamsorten die VZ. einerseits auf h. Wege nach Vorschrift des D. A. B., andererseits auf k. Wege nach den Angaben von K. DIETERICH bestimmt. Die vergleichende Unters. ergab bei den *Perubalsamen*, daß nur in ganz wenigen Fällen bei reinen Balsamen eine vollständige Übereinstimmung der beiden Verff. erzielt wurde, während in allen anderen Fällen die DIETERICHsche Methode etwas höhere Werte lieferte, als das Vf. des D.A.B. Das Bzn. liefs sich durch CCl_4 nicht ersetzen. Beim *Kopaibalsam* blieb die auf k. Wege gewonnene VZ. vielfach hinter der auf h. Wege gewonnenen zurück, jedoch wurden auch mittels der k. Verseifung ganz konstante Zahlen erhalten. Von den untersuchten Maracaibobalsamen zeigten 2 eine anormale SZ., mehrere eine wesentlich höhere VZ. und EZ., als DIETERICH (SZ. h. 75—85, EZ. 3—6, VZ. k. 80—90) angibt. Derartige Balsame dürften verfälscht sein. Die Werte für *Parabalsam* waren ebenfalls höher, als die von DIETERICH gefundenen, während diejenigen für *Angosturabalsam* sich als n. erwiesen. Das Bzn. liefs sich auch beim *Kopaivabalsam* nicht durch CCl_4 ersetzen. (Apoth.-Ztg. 21. 205. 14/3. Würzburg. Chem. Abt. d. hygien.-chem. Unters.-Station.) DÜSTERBEHN.

Dynamit-Aktien-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., *Untersuchung von Sicherheitssprengstoffen.* Für die Charakterisierung eines Sprengstoffs kommen neben anderen Größen wesentlich die bei der Explosion entwickelte Wärmemenge u. der durch die Explosionsprodd. geleistete, vor allem durch die Natur der entstehenden Gase, ihr Volumen u. ihre Temperatur bedingte Druck in Betracht. Die rechnerische Ermittlung stimmt mit der experimentellen überein bei einfach zusammengesetzten Sprengstoffen u. solchen, die vollständig vergasen u. dabei Prodd. einer vollständigen Verbrennung liefern. Bei Sprengstoffen dagegen, die nicht vollständig vergasen, und bei denen die Verbrennung des C u. H wegen Mangels an O nicht vollständig ist, kann der chemische u. damit der thermische Verlauf der Explosion verschieden sein je nach dem Verhältnis, in welchem der C und H an der Verbrennung teilnehmen. Der Verlauf der Rk. ist abhängig vom Druck, also bei der Detonation

im geschlossenen Raum von der jeweiligen Ladedichte, d. i. Verhältnis der Sprengstoffmenge zum Volumen des Explosionsraumes. Mit steigender Ladedichte nimmt der Gehalt der Gase an CO_2 und CH_4 zu, der an CO und H ab; bei der maximalen Ladedichte, der eigenen Dichte des Sprengstoffs, entstehen wahrscheinlich nur CO_2 u. CH_4 neben H . Die bisher experimentell über die Explosion der meisten Sprengstoffe ermittelten Daten beziehen sich wegen des Mangels einer entsprechenden Kalorimeterbombe ausschliesslich auf sehr niedrige, 0,01 nicht übersteigende Ladedichten; die Centralstelle für wissenschaftlich-technische Unterss. in Neubabelsberg konstruierte nun eine Nickelstahlbombe (Beschreibung s. Original), in der, in Anpassung an die Verhältnisse im Bohrloch, Sprengstoffe noch bei Ladedichten bis zu 0,5 zur Explosion gebracht werden können. Mit dieser Bombe wurden Explosionswärme, Gasvolumen u. Zus. von folgenden Sprengstoffen bestimmt: Kohlencarbonit, Carbonit I u. II, NOBELS Wetterdynamit I u. II, Nobelit, ungefrorebarer Nobelit, Donarit, Astralit, Fulmenit, Wetterastralit und Wetterfulmenit. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 4—7. 1/1. 24—26. 15/1. 42—43. 1/2. 56—58. 15/1. 72—74. 1/3. Hamburg. Fabrik SCHLEBUSCH-MANFORT.) BLOCH.

Technische Chemie.

E. Gerland, *Elektrotechnik*. Vf. berichtet über Neuerungen aus dem Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 245—48. 21/3.) BLOCH.

M. Couleuru, *Elektrolytische Perchlorate*. Von den Perchloraten sind wichtig KClO_4 , NH_4ClO_4 u. NaClO_4 , letzteres als Zwischenprod. bei der Darst. der anderen. Vf. skizziert die elektrolytische technische Herst. von NaClO_4 ; diese erfolgt in zwei Phasen: 1. Darst. von NaClO_3 , 2. Darst. von NaClO_4 , da es noch nicht gelungen ist, NaCl direkt in NaClO_4 mit guter Stromausbeute überzuführen. (Chem.-Ztg. 30. 213—15. 14/3. Paris.) BLOCH.

W. Henneberg, *Zur Kenntnis der Abtötungstemperatur der auf dem Malze lebenden schädlichen Mikroorganismen*. Auf dem Malze findet sich eine große Anzahl von Mikroorganismen, die für die Brennerei und Hefefabrik schädlich sein können, z. B. Kahmhefen, Buttersäure-, Essig- und Fäulnisbakterien. Nach Vf. sind die eigentlichen Schädlinge die sogenannten „wilden Milchsäurebakterien“. Zur Abtötung der Schädlinge ist ein höheres Erhitzen als das bei der Verzuckerung oft angewandte ($62^\circ \frac{1}{2}$ Stunde) für die gewöhnlichen Verhältnisse völlig unnötig. Die Arten, die Sporen bilden, überleben diese Temperatur, sie sterben auch bei 90° und vielfach selbst bei 100° nicht ab. Sie haben jedoch in modernen, gut geleiteten Betrieben keine Bedeutung mehr, da sie in vorschriftsmässig angesäuerten Maischen überhaupt nicht zur Entw. kommen können. — Das Hefegut würde bei $72,5^\circ$ 1 Minute oder bei 65° 10 Minuten lang zu sterilisieren sein. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 29. 93—94. 15/3. Technisch-wissenschaftl. Lab. d. Inst. f. Gärungsgew.) PROSKAUER.

Werner Esch, *Über Magnesia usta für Kautschukartikel*. Vf. weist darauf hin, dass die sogenannte „schwere“ Magnesia usta vor der leichten bei der Verwendung zur Fabrikation von Kautschukwaren den Vorzug verdiene, weil die leichte Magnesia usta die Fabrikate mikroporös macht und sich leichter bei der Einw. von Luft u. Feuchtigkeit verändert, als die schwere Magnesia usta. (Gummi-Ztg. 20. 419. 2/2.) ALEXANDER.

B. Hodurek, *Der neuere Stand der Imprägnierungstechnik*. Vf. behandelt die gesamte Imprägnierungstechnik, insbesondere die Konservierung von Holz, die

Dichtung von Papier, Geweben, Treibriemen etc., Herst. der Dachpappe, Imprägnierung der zur Beleuchtung verwendeten Kohlenstifte, Nahrungsmittelkonservierung. (Österr. Chem. Ztg. [2] 8. 541—46. 1/12. u. 566—70. 15/12. 1905.) Woy.

Ad. Samtleben, *Zum Cyangehalt des Steinkohlengases*. Vf. wurde durch Erscheinungen an Gasometerteilen, Blauwerden der Blechteile, im Betriebe des Bernburger Gaswerkes veranlaßt, über Höhe und Verbleib der im Rohgase enthaltenen Cyanmengen Aufschluß zu gewinnen. Die Analyse des Sperrwassers ergab einen Gehalt von 13,5 g HCN pro cbm. Das Bassin (2500 cbm Wasserinhalt) enthielt somit 33,75 kg HCN, die sich nach 2-jährigem Betriebe bei 2,8 Mill. cbm Gasabgabe aufgespeichert hatten. Die Zus. der im ersten Betriebsjahre erhaltenen, ausgebrauchten Reinigungsmasse (die lufttrockene M. enthält 3,65% Berlinerblau) sprach für die Annahme, daß ein großer Teil des HCN die Reiniger, ohne gebunden zu werden, passiert hatte. Um ein Urteil über die Mengen HCN zu gewinnen, die in das Stadtgas übergehen, wurde dieses wiederholt nach dem von NAUSS (J. f. Gasbel. 45. 953; C. 1903. I. 265) angegebenen Verf. untersucht. Nach den Resultaten mußte die Cyanaufnahme durch die Reinigungsmasse in verhältnismäßig vollkommener Weise vor sich gegangen sein. Um volle Sicherheit über die Wirkung der Reinigeranlage zu gewinnen, wurde der Cyangehalt vor und hinter den Reinigern untersucht; die erhaltenen Zahlen bestätigten die auf Grund der Stadtgasunterss. gewonnene Ansicht, daß die Reiniger bezüglich der Cyanabsorption zufriedenstellend arbeiteten. Im Durchschnitt wurden 92,5% der HCN zurückbehalten. Die erwähnte erstjährige M. hätte aber mehr als 3,65%, etwa 6,3% Blau enthalten müssen. Die angestellte Betriebskontrolle ergab also keine Erklärung. Ob eine Zufuhr von 2% Luft den Rückgang des Blaus bei der Reinigung veranlaßt hatte, konnte nicht festgestellt werden, da bei Verss. in dieser Richtung die analytische Methode bei Best. des Cyans hinter den Reinigern versagte.

Über den Verlauf der Cyanbildung während der Destillation hat Vf. gleichfalls Unters. mit englischer Yorkshirekohle (Silkstone) und einer Zwickauer Knorpelkohle angestellt, welche beide unter annähernd gleichen Bedingungen bei Hellrotglut u. Dunkelorange- und vergast wurden. Wie aus den im Original mitgeteilten Tabellen und graphischen Darst. ersichtlich, zeigen die Vergasungen im Anwachsen und Zurückgehen des Cyangehaltes unverkennbare Analogien. Bei der englischen Kohle nimmt der Cyangehalt rasch zu u. erreicht bei Hellrotglut kurz nach der zweiten Stunde (329,8 g HCN in 100 cbm) und bei Dunkelorange- und kurz nach der dritten Stunde (338,5 g HCN pro 100 cbm) seinen Höhepunkt. Ähnliche Verhältnisse zeigt auch die sächsische Kohle. (J. f. Gasbel. 49. 205—9. 10/3. Bernburg.) POHL.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1a. Nr. 168401 vom 27/3. 1904. [13/3. 1906].

James Douglas Darling, Philadelphia (V. St. A.), *Verfahren zur Reinigung von Kohlenstaub und zur Trennung des Graphits vom Begleitgestein mittels Öls und Wassers in einem mit einem Sieb ausgestatteten Behälter*. Man hat bereits Kohlenstaub, insbesondere Graphit, von der Gangart (Quarz, Silikaten, Eisenoxyd) dadurch zu befreien gesucht, daß man den mit Öl, z. B. Petroleum, angefeuchteten, zerklüfteten Graphit mit W. verrührt, infolgedessen das Gemisch von Öl u. Graphit im

W. aufsteigt, während die zerkleinerte Gangart niedersinkt, wobei sie ein im Behälter horizontal gelagertes Sieb passiert, das bestimmt ist, etwa niedersinkende Öl-Graphitkugeln aufzuhalten, während es die beiden Bestandteile für sich allein mit Leichtigkeit durchlassen würde. Zur schnelleren Aufbereitung des *Rohgraphits* nach diesem Verf. wird nun ein Wasserstrom von oben nach unten durch den mit dem genannten Sieb versehenen Scheidebehälter hindurchgeleitet, während dicht über dem Sieb ein Rührwerk arbeitet, um die M. in innige Berührung mit dem W. zu bringen. Der Wasserstrom führt infolgedessen die Gangart nach unten durch das Sieb hindurch, während der reine Graphit (bezw. die Kohle) und das Öl oberhalb des Siebes durch das Rührwerk in dem W. schwebend erhalten werden, bis sämtliche Gangart durch das Sieb abgeführt ist. Sodann wird die über dem Sieb befindliche, nur noch aus Öl u. reinem Graphit bestehende M. zwecks Abtrennung des letzteren herausgenommen.

Kl. 6e. Nr. 169030 vom 28/9. 1904. [27/3. 1906].

Raymond Combret, Paris, *Verfahren zur Herstellung von gelöstem Calciumphosphat enthaltendem Essig*. Der zur Ernährung und Wiederherstellung der Gesundheit zu verwendende calciumphosphathaltige Essig wird durch Auflösen von *Calciumphosphat* in Essig hergestellt; wird dabei *Tricalciumphosphat* verwendet, so wird dasselbe vorteilhaft zuvor in das gallertartige Hydrat durch Auflösen des *Tricalciumphosphats* in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak in der Kälte übergeführt. An Stelle des *Triphosphats* kann auch das *Bi-* oder das *Monocalciumphosphat* oder eine saure Lsg. von *Tri-* und *Bicalciumphosphat* dem *Essig* zugesetzt werden. Durch den bekannten Zusatz freier Phosphorsäure zu Essig soll der diätetische u. s. w. Effekt nicht erreicht werden können.

Kl. 8m. Nr. 168080 vom 27/10. 1904. [1/3. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166308 vom 13/2. 1904; vgl. I. Zus.-Pat. 167348. S. 982.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser*. Das Verf. des Hauptpatents wird nun dahin abgeändert, dass man anstatt der dort verwendeten *p-Amino-* u. *p-Diamino-* oder *p-Amino-p-oxyderivate* der *Diphenylaminreihe* das *p-Oxydiphenylamin* u. seine Substitutionsprodd. mit Ausnahme der vorgenannten *Aminoderivate* zur Anwendung bringt. Das Verf. selbst kann in der Weise ausgeführt werden, dass man die beiden Komponenten entweder gleichzeitig oder nacheinander oder in bereits kondensierter Form als Leukokörper im Färbe- oder Druckwege auf die Faser bringt, trocknet und durch ein *Oxydationsmittel* den Farbstoff innerhalb der Faser bildet und fixiert. Man gelangt so zu sehr lebhaften blauvioletten Farbstoffen, die auch ohne Tanninbeize sehr gut wasch- u. seifenecht sind. Namentlich der Farbstoff aus *Tetraäthyl-diaminobenzhydrol* mit *p-Oxydiphenylamin* zeichnet sich durch vorzügliche Seif- und Sodaechtheit aus. Die Nuancen der neuen Farbstoffe sind wesentlich reiner u. lebhafter als die mit *p-Aminodiphenylamin* hergestellten und können daher sehr gut zum Nuancieren der nach ersterem Verf. erhältlichen *Marineblau*nuancen dienen.

Kl. 8m. Nr. 168156 vom 28/12. 1904. [1/3. 1906].

The Calico Printers Association, lim., Manchester, *Verfahren zum Bedrucken oder Färben von Baumwolle und anderen pflanzlichen Faserstoffen mit direkt ziehenden oder substantiven Farbstoffen*. Das Verf. bezweckt die Fixierung der direkt ziehenden oder substantiven Farbstoffe auf der Faser mittels unl. *Magnesiumverbindungen* u. besteht darin, dass man eine solche, insbesondere *Magnesiumhydroxyd*, entweder vor oder nach dem Bedrucken, bezw. Färben auf der Faser,

die mit einer l. Magnesiumverb., z. B. *Magnesiumsulfat*lg. getränkt ist, durch Behandeln mit Alkalien (auch Alkalisilikat zur B. von *Magnesiumsilikat*) niederschlägt.

Kl. 8n. Nr. 168113 vom 28/2. 1903. [5/3. 1906].

Max Becke und A. Beil, Höchst a/M., *Verfahren, die Aufnahmefähigkeit von Gespinsten aus Wolle für Farbstoffe teilweise zu verändern*. Die aus den Patenten 142115 und 168026 (vgl. S. 1197) bekannten Verf. lassen sich nun auch benutzen, um die Aufnahmefähigkeit der Gespinnste nur stellenweise zu verändern, und zwar geschieht dies dadurch, daß man starke *Schwefelsäure* von 64—66° Bé. auf örtlich begrenzte Stellen dieser Gespinnste, Vorgespinnte und Gewebe zur Einw. bringt. Die starke Schwefelsäure kann dabei mit indifferenten Verdickungsmitteln, wie fein gefälltes, trockenes Bariumsulfat (Blanc fixe) oder Kaolin, China clay etc. verdickt zur Anwendung gebracht werden. Es ist ohne weiteres klar, daß mittels des neuen Verf. die mannigfachsten Effekte erzielt werden können.

Kl. 8n. Nr. 168288 vom 8/12. 1904. [2/3. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Aufdruck von Indigo auf pflanzliche Fasern*. Bei dem SCHLIEPERSCHEN Verf. zum Aufdruck von Indigo mittels Glykoselösung finden trotz seiner ausschließlichen Verwendung immerhin noch Verluste an Farbstoff statt; außerdem ist das Verfahren verhältnismäßig teuer. Es hat sich nun ergeben, daß die Glykoselsg. vorteilhaft durch *Maltoselsgg.*, welche z. B. durch Verzuckern von Stärkekleister mit *Malz-auszug*, bezw. „*Diastophor*“ erhalten wird, ersetzt werden kann.

Kl. 10a. Nr. 168939 vom 28/5. 1904. [22/3. 1906].

Gustav Reiningger, Westend b. Berlin, *Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute an Ammoniak und Cyanverbindungen in Koksöfen, anderen Entgasungsöfen und in Vergasungsöfen*. Das aus Pat. 150 542 bekannte Einbindungsverf. für zu verkokende, schlecht backende Kohlen mittels eines möglichst h. hergestellten Gemisches von Kalk und entwässertem Teer wird nun zur Steigerung der Ausbeute an *Ammoniak* und *Cyan* dadurch verbessert, daß an Stelle des genannten Gemisches ein heiß hergestelltes Gemenge aus *entwässertem Teer* und technischem *Calciumcyanamid* zum Einbinden der zu verkokenden Kohle verwendet wird.

Kl. 10b. Nr. 169081 vom 23/2. 1904. [22/3. 1906].

Victor Joseph Kuess, Tunis, *Verfahren zum Festmachen von Petroleum oder anderen Mineralölen*. Ein fest eingebundenes Petroleum (*festes Petroleum*) erhält man, wenn man eine Mischung von *Kolophonium* oder einem anderen *Harz der Terpenreihe*, tierischem Fett und *Mineralöl* (Petroleum) nacheinander mit *Ätznatron* (zwecks Verseifung), *Salzsäure* (zwecks Verflüssigung der Masse) und wieder mit *Ätznatron* (zwecks Wiederverseifung) in zum Einwirkenlassen der einzelnen Zusätze auf die ganze Masse ausreichenden Zeitabschnitten und in solchen Mengen, daß die Masse stets alkalisch bleibt, versetzt. Die fest gewordene Masse wird entweder für sich oder in Mischung mit Sägespänen oder dergleichen nach vorheriger Schmelzung oder Verdünnung mit W. brikettiert.

Kl. 12a. Nr. 168901 vom 12/6. 1904. [21/3. 1906].

Adolf Wultze, Charlottenburg, *Verfahren zum Erwärmen oder Verdampfen von Flüssigkeiten*. Das bekannte Mehrkörpererwärm-, bezw. -verdampfverfahren, bei welchem Wärmemittel u. zu erwärmende oder verdampfende Fl. so gegeneinander geführt werden, daß das Wärmemittel den App. etwa mit der Ursprungstemperatur der zu erwärmenden Fl. verläßt, während die erwärmte Fl. oder der aus ihr ent-

wickelte Dampf in dem folgenden Körper als Heizmittel dient, wird nun so abgeändert, daß die Fl. oder der Dampf während des Überganges aus dem einen in den anderen Körper eine Wärmezufuhr erfährt oder überhitzt wird. Dabei kann der im letzten Verdampfungskörper erzeugte Dampf behufs Schaffung eines Kreislaufprozesses und Vermeidung des Verlustes an latenter Wärme in einen vorhergehenden Verdampfungskörper zurückgeführt. Es werden durch dieses Verf. also die natürlichen Wärmeverluste ausgeglichen, u. gewährt daselbe außerdem noch wesentliche Vorteile. Denn während bei den bisherigen Mehrkörperverf. wegen der Notwendigkeit, mit absteigendem Temperaturgefälle zu arbeiten, hinsichtlich der Anzahl der Einzelkörper, in denen ein gewisser Temperaturabstand zwischen Heizdampf und Heizgut gewahrt werden muß, Beschränkungen geboten sind, steht es bei dem vorliegenden Verf. frei, die in das Apparatsystem erstmalig eingeführte Wärme, soweit sie nicht etwa durch Strahlung nach außen verloren geht, auf eine beliebige Anzahl von App. zu übertragen. Eine weitere Folge der immer wieder auf die ursprüngliche Wirksamkeit gebrachten Wärme ist die Möglichkeit zur Durchführung der oben bereits erwähnten kreisförmigen Aufstellung der Heizkörper, wodurch man des den bekannten Mehrkörperapp. anhaftenden Nachtheiles überhoben wird, den aus dem letzten Körper entweichenden Dampf mittels Kondensatoren niederzuschlagen u. dadurch der in ihm steckenden latenten Wärme zu berauben.

Kl. 12a. Nr. 168034 vom 1/12. 1904. [8/3. 1906].

Giuseppe Banfi, Mailand, *Verfahren zur Herstellung gereinigter Tier-, bezw. Knochenkohle mittels einer Säure*. Zur Herst. gereinigter Tier-, bezw. Knochenkohle wird *gasförmige, schweflige S.* auf gewöhnliche, zerkleinerte Knochenkohle in Ggw. von W. unter schwachem Druck zur Einw. gebracht, um das vorhandene Calciumcarbonat und Calciumphosphat in lösliche und somit entfernbare Kalksalze zu verwandeln. Zu diesem Zweck eignet sich besonders solche schweflige S., welche durch Verbrennen von Schwefel oder auch Pyriten in einem Luftstrom gewonnen wird, weil diese Gasmischung außer der schwefligen S. eine gewisse Menge freien Sauerstoff und eine große Menge Stickstoff enthält, welche Gase das erwähnte Bewegen oder Durchrühren der M. begünstigen und folglich die Berührung der schwefligen S. mit der in W. getauchten Tierkohle inniger gestalten. Die durch Filtration von der dann noch auszuwaschenden Kohle abgetrennte Fl., in welcher das Calciumbisulfit und Monocalciumphosphat vorhanden sind, wird allmählich zum Sieden erhitzt, wodurch Fällung von Calciumphosphat mit einer gewissen Menge Calciumsulfit stattfindet. Gleichzeitig entwickelt sich gasförmige, schweflige S., welche aufgefangen und wieder verwendet oder in anderer Weise verwertet werden kann. Das erhaltene Calciumphosphat dient als Düngemittel oder für andere Zwecke, für welche es mit Schwefelsäure behandelt werden kann, um das Sulfit zu zersetzen, indem schweflige S. in Freiheit gesetzt wird. Auch kann es nach einem neuerdings vorgeschlagenen Verf. mit Monocalciumphosphatlg. behandelt werden.

Kl. 12a. Nr. 168344 vom 3/9. 1904. [3/3. 1906].

Société anonyme métallurgique „Procédés de Laval“, Brüssel, *Verfahren, Rauch oder fein verteilten Staub enthaltendes Gas unter Verwendung von gepulvertem Material zu reinigen*. Man hat schon verschiedentlich versucht, Rauch oder fein verteilten Staub durch Kohlenpulverschichten aus Gasen abzuschneiden, ohne jedoch einen kontinuierlichen und sicheren Betrieb zu erzielen. Dies soll nun dadurch erreicht werden, daß das gepulverte Material während des Durchganges des Rauches durch dasselbe kräftig gepeitscht wird, wodurch die Verstopfung der Kohlenpulverschicht ausgeschlossen wird, indem die Pulvertelchen fortlaufend in schwebender

Bewegung gehalten werden. Der Abstand derselben voneinander, d. h. die Dicke der Schicht, kann durch Einfüllen, bezw. Entnahme von Kohlenpulver reguliert werden. Das Peitschen wird zweckmäßig mit Hilfe von rotierenden Stäbchen herbeigeführt, welche das in einem Behälter befindliche gepulverte Material derart bearbeiten, daß es energisch herumgeworfen wird, so daß es den ganzen Querschnitt des Cylinders füllt.

Kl. 12n. Nr. 168601 vom 8/6. 1904. [24/3. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Verminderung der Phasenverschiebung im Stromkreise bei der Behandlung von Gasen mit elektrischen Flammenbögen*. Der zur Regelung der Stromstärke von Flammenbögen erzeugenden Wechsel- oder pulsierenden Gleichströmen erforderliche hohe induktive Widerstand wird bisher in Form einer Drosselspule verwendet; die letztere hat jedoch den Übelstand, daß der OHMsche Widerstand sehr klein im Verhältnis zum scheinbaren, induktiven Widerstand ist; hierdurch verhütet sie zwar das Auftreten ungewünscht starker Ströme im Flammenbogen, verursacht aber gleichzeitig eine sehr große Phasenverschiebung, wodurch der Leistungsfaktor des Stromkreises auf einen sehr kleinen Wert herabgedrückt wird. Es findet infolge dessen eine sehr ungünstige Ausnutzung der maschinellen Anlage statt. Man kann nun den Leitungsfaktor ganz wesentlich vergrößern, wenn man anstatt Drosselspulen *Transformatoren* benutzt. Hierbei sollen die in den sekundären Wicklungen induzierten Ströme ebenso wie die primären Ströme zur Speisung von Flammenbögen dienen. Transformatoren haben bereits in der Beleuchtungstechnik eine Anwendung gefunden, u. zwar in der speziellen Anordnung, daß der primäre Kreis zur Betätigung des Reguliermechanismus dient, während der sekundäre Kreis den Lichtbogen der Lampe speist (amer. Patent 677 605). Hierbei ist aber im primären Stromkreis kein Lichtbogen. Von diesem Verf. unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß sowohl im primären, wie im sekundären Stromkreis Flammenbögen sind, und ferner dadurch, daß es sich nicht auf zur Beleuchtung dienende Bogenlampen, sondern auf Flammenbögen zur Ausführung von Gasreaktionen bezieht. Zur Herabminderung der Phasenverschiebung ist ein in beiden Kreisen z. B. mit Flammenbogen belasteter Transformator gegenüber der früheren Anwendung einer Drosselspule insofern vorteilhafter, weil die primären u. sekundären Ströme u. Spannungen beinahe in Phase, aber in einander entgegengesetzter Richtung tätig sind. Der effektive, energieverzehrende Widerstand des speisenden Stromkreises wird hierdurch größer, u. die genelektromotorische Kraft (Selbstinduktion) und somit der Phasenverschiebungswinkel kleiner.

Kl. 12i. Nr. 168450 vom 1/9. 1904. [6/3. 1906].

Max Binsfeld, Köln-Ehrenfeld, *Verfahren zur Darstellung von Nitrit*. Die Darst. von Nitrit aus einer mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Ammoniak versetzten konz. Salpetersäure durch Eintragen von Zinkstaub leidet an manchen Übelständen, deren größter die nebenher laufende B. von Kalihydrat und Stickgas ist. Diese wird nun vermieden, wenn man an Stelle eines der Salpetersäure zuzusetzenden geringen Quantums Ammoniak umgekehrt einer großen Menge des letzteren ein geringeres Quantum nicht zu konz. Salpetersäure zusetzt.

Kl. 12i. Nr. 168870 vom 6/9. 1904. [15/3. 1906].

Société anonyme métallurgique „Procédés de Laval“, Brüssel, *Verfahren zur Verdichtung von Schwefeldämpfen mittels einer Flüssigkeit*. Zur Verdichtung von Schwefeldämpfen, welche unter Umständen mit einem anderen Gase oder anderen Dämpfen gemischt sind, werden dieselben durch einen durch heftiges

Peitschen von fl. Schwefel erzeugten Schwefelregen hindurchgeleitet; dabei wird der fl. Schwefel konstant auf der Schmelztemperatur mittels einer h. Salzlg., welche um den den Schwefel enthaltenden Behälter zirkuliert, erhalten. Während des Durchströmens der Schwefeldämpfe durch den Schwefelregen findet ihre Verdichtung statt, während die ihnen beigemengten anderen Dämpfe und Gase, welche nicht verdichtet werden, aus dem Schwefelbehälter entweichen.

Kl. 12k. Nr. 169 032 vom 19/10. 1904. [19/3. 1906].

Hermann Charles Woltereck, London, *Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf Holzkohle*. Das neue Verf. benutzt einen gewöhnlichen Gasgenerator und Luft als Verdünnungsmittel des Ammoniaks. Der Generator wird mit Holzkohle gefüllt und durch Einblasen von Luft betrieben, bis die im unteren Teile des Generators befindliche Kohle in starkes Glühen gekommen ist. Sodann wird ein Gemisch von Ammoniakgas und Luft unterhalb des Rostes eingeführt, oder besser noch, das Ammoniak wird etwas oberhalb der Zone der größten Hitze in den Generator eingeleitet, wobei sich Cyanwasserstoff in reichlicher Menge bildet. Wesentlich ist hierbei, daß die Temperatur des Kohlenstoffs an demjenigen Punkte, wo er mit Ammoniak in Berührung kommt, hoch genug ist, um alles sekundär, also bei der Rk. gebildete W. wieder zu zersetzen und die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduzieren, da Kohlensäure in gewissem Grade die B. von Cyanwasserstoff verhindert, indem die B. von zwischen Ammoniumcarbonat und Harnstoff belegenen Zwischenprodd. befördert wird. Auch das gebildete W. hat das Bestreben, den gebildeten Cyanwasserstoff zu zersetzen, weshalb man es so schnell wie möglich durch den glühenden Kohlenstoff zu Wasserstoff reduzieren muß. Während bei allen bekannten Verff. der B. von Cyanwasserstoff aus Ammoniak und Kohlenstoff eine Erhitzung von außen stattfinden muß, die infolge der für die Rk. notwendigen sehr hohen Temperaturen große Kosten verursacht, ist hier jede Erhitzung von außen vermieden, indem die für die Rk. notwendige atmosphärische Luft gleichzeitig die Kohle im Innern des Generators verbrennt und hierdurch die notwendige Reaktionstemperatur erzeugt, so daß keine Extrakosten für die Herbeiführung der Rk. entstehen. Die für den Generator benutzte Luft wird vorteilhaft zu einer hohen Temperatur vorgewärmt, wodurch sich der Verbrauch an Kohlenstoff sehr verringert. In gleicher Weise ist es von Vorteil, das Ammoniakgas vor Eintritt in den Ofen zu erhitzen und dasselbe mittels einer Anzahl kleiner, um die Ofenwandung herum angeordneter Röhren einzuführen und zu verteilen.

Kl. 12k. Nr. 169 292 vom 25/12. 1904. [27/3. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 155806 vom 5/6. 1903; vgl. C. 1904. II. 1525.)

Administration der Minen von Buchweiler, Buchweiler i. E., *Verfahren zur Gewinnung von Ferrocyanatrium aus einer Ferrocyancalciumlösung*. Zur Abscheidung des Ferrocyanatriums bei dem Verf. des Hauptpatents wird nun wie folgt verfahren: Die mit der entsprechenden Menge Chlornatrium versetzte Ferrocyancalciumlsg. wird unter gewöhnlichem Druck so lange eingedampft, bis sie beginnt, das Doppelsalz Ferrocyanatriumcalcium auszuschcheiden; alsdann wird mit dem Konzentrieren unter Benutzung eines Vakuums fortgefahren, aber bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur. Hierbei löst sich das bereits ausgefällte Doppelsalz *Ferrocyanatriumcalcium* wieder auf, und entsteht nebenbei auch eine weit konzentriertere Lsg. von Ferrocyanatrium, da das Doppelsalz nur bei niedrigerer Temperatur in Lsg. bleibt, dagegen bei höherer Temperatur ausfällt. Das bei niedrigerer Temperatur in Lsg. gehaltene Doppelsalz hat dabei das Bestreben, sich in Ferrocyanatrium u. Ferrocyancalcium umzusetzen, die löslicher sind als das Doppelsalz selbst;

hieraus ergibt sich, daß, wie oben bemerkt, eine weit konz. Lsg. von Ferrocyan-natrium in den im Vakuum behandelten Laugen sich vorfindet. Ist die Operation so weit gediehen, so wird die Lauge abgelassen u. abgekühlt; aus ihr scheidet sich alsdann Ferrocyan-natrium in erheblicher Menge und in schönen großen Kristallen ab. Die restierende Mutterlauge wird wieder im Vakuum bei einer Temperatur von etwa 60° eingedampft und zwar so lange, bis sie einen solchen Konzentrationsgrad angenommen hat, daß sie auch bei der erwähnten niedrigeren Temperatur anfängt, Doppelsalze in fester Form auszuscheiden. Alsdann wird sie wieder abgelassen, durch Dekantieren vom ausgeschiedenen Doppelsalz getrennt und dann abgekühlt. Es findet hierdurch eine weitere Abscheidung von Ferrocyan-natrium in schönen Kristallen statt. Die nunmehr verbleibende Lauge wird alsdann auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher sich das noch in der Lauge vorhandene Ferrocyan als Doppelsalz ausscheidet. Die jetzt wertlos gewordene Mutterlauge von Chlorcalcium wird abgelassen, und das durch die oben angegebenen Operationen gewonnene Doppelsalz wird unter Zusatz von Chlornatrium zu einer konz. Lauge mit W. in der Wärme aufgelöst. Die Temperatur ist so zu halten, daß sie nicht über den Grad hinausgeht, ungefähr 60—70°, welcher die höchstmögliche Konzentration der Lauge gestattet. Die Überschreitung einer gewissen Temperatur führt nämlich bei den in Frage kommenden Substanzen zu einer erneuten Abscheidung des Doppelsalzes. Die so erhaltene Lauge wird abgekühlt und Ferrocyan-natrium in schönen Kristallen gewonnen. Die Mutterlauge kann nochmals zur Auflösung einer neuen Menge Doppelsalz verwendet werden, kehrt dann aber wegen ihres hohen Gehaltes an Chlorcalcium mit der Rohlauge in den Gesamtprozeß zurück. — Man kann das Verf. aber auch in der Weise ausführen, daß man alles Ferrocyan-natrium in Form des genannten Doppelsalzes gewinnt und dieses wie zuletzt beschrieben auf Ferrocyan-natrium verarbeitet.

Kl. 12ⁿ. Nr. 169193 vom 31/3. 1904. [22/3. 1906].

Robert Schmitz, Basel, *Verfahren zur Wiedergewinnung der in den Abwässern von Seidenfärbereien enthaltenen Zinnverbindungen*. Um aus den genannten Abwässern die Zinnverb. ohne Beigabe von Chemikalien (Kalkmilch) abzuscheiden, werden die Abwässer mit sehr viel W. vermischt und in lebhafte Bewegung versetzt, worauf die Flüssigkeit zwecks mechanischer Trennung der ausgeschiedenen Zinnverb. vom W. in ein Ablagerungsgefäß bekannter Art mit vertikaler Scheidewand und konischem Boden derart geleitet wird, daß sie durch ein durchlochtetes Gefäß unterhalb des Oberspiegels des Ablagerungsgefäßes in ruhigem, nicht aufwirbelndem und gleichmäßigen Strome in dasselbe eintritt. Dabei wird zur heftigen Bewegung des aus dem Sammelbehälter gezogenen Abwassers zwecks chemischer Ausfällung der Zinnverb. und zu dessen gleichzeitiger Beförderung zum Ablagerungsgefäß eine Zentrifugalpumpe verwendet.

Kl. 12^q. Nr. 168115 vom 12/6. 1904. [28/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158077 vom 4/12. 1902; vergl. frühere Zus.-Patt. 158100, 158101, 160789, 160815 u. 163239; vgl. C. 1905. II. 999.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von p-Dioxydiphenyl-p-naphtylendiamin*. Wird bei dem Verf. des Hauptpat. u. der Zusätze 158101 u. 160789 das Erhitzen des 1,4-Naphtylendiamins mit dem p-Aminophenol nur so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Schmelze sich in verd. Natronlauge mit blauer Farbe l., d. h. ehe das Trioxyphenylrosindulin gebildet ist, so enthält die Schmelze ein *p-Dioxydiphenyl-p-naphtylendiamin*, welches aus der mit Salzsäure versetzten u. mit W. verd. Schmelze als blaue Kristallnadeln ausfällt, die behufs Reinigung nach dem Auswaschen mit W. in verd. Natronlauge gel. und durch Salz-

säure wieder ausgefällt werden. Man erhält das Prod. alsdann in Form blauer, glänzender Kristallnadeln, die in verd. Natronlauge ll. mit blauer Farbe sind. In W., ebenso auch in Ä. und Bzl. ist die Verb. unl.; in konz. Schwefelsäure l. sie sich mit blauer Farbe auf; als Farbstoff kommt sie nicht in Betracht. Wird das p-Dioxydiphenyl-p-naphtylendiamin mit p-Aminophenol unter Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Nitrosophenol, erhitzt, so geht es in das Trioxyphenylosindulin über, wie es unmittelbar nach dem Verf. des Hauptpatens erhalten werden kann. Das vorliegende Verf. ermöglicht daher die Darst. des Polyoxyrosindulins in zwei getrennten Operationen.

Kl. 12q. Nr. 169358 vom 16/2. 1905. [27/3. 1906].

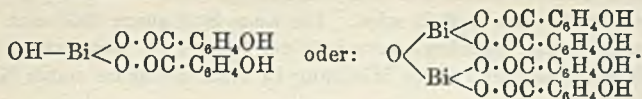
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen des Phenylglycins*. Bei der Darst. des Phenylglycins aus Anilin und Chloressigsäure wurde bisher das Reaktionsgemisch alkal. gemacht, das überschüssige Anilin mit Dampf abdestilliert, die alkal. Lsg. des Glycins von gleichzeitig gebildetem Anilid getrennt und schliesslich das Phenylglycin durch S. in Freiheit gesetzt und ausgefällt. Da das Glycin in W. zll. ist, ist es hierbei nicht zu vermeiden, dass nicht unbedeutliche Mengen desselben in der Mutterlauge zurückbleiben, die man durch weiteres Eindampfen und Ausziehen mittels Äther gewann. Diese immerhin umständlichen Operationen lassen sich bei der bisherigen Arbeitsweise nicht umgehen, da ein direktes Eindampfen der alkal. Lsg. des Phenylglycins nach dem Abdestillieren des Anilins u. der Trennung vom Anilid nicht zum Ziele führte. Die Lsgg. enthalten nämlich die gesamte Menge des der Chloressigsäure entstammenden Chlors als Chlormetall, und es resultiert daher beim Eindampfen ein Gemisch von Phenylglycinalkali und Chloralkali, welches z. B. für die Indigodarst. technisch nur schlecht verwendbar ist. Schliesslich bedarf es noch einer gesonderten Aufarbeitung, wenn man auch das, wie oben erwähnt, stets gleichzeitig entstehende Anilid nicht verloren geben, sondern ebenfalls noch in Glycin umwandeln will. Es hat sich nun gezeigt, dass die Darst. der *Salze des Phenylglycins* in einfacher und technisch ausserordentlich rationeller Weise mit guter Ausbeute gelingt, wenn man zunächst das gesamte entstandene Phenylglycin in sein Anilid überführt, dasselbe abscheidet und alsdann verseift.

Man verfährt hierbei z. B. derart, dass man das in üblicher Weise aus überschüssigem Anilin und Chloressigsäure mit oder ohne Zusatz von W. erhaltene Reaktionsgemisch einige Zeit zweckmässig im Vakuum erhitzt, solange noch W. fortgeht, dann mit Alkali versetzt und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. Man filtriert hierauf das gebildete Anilid, welches in k. W. so gut wie unl. ist, ab u. entfernt hierdurch die sämtlichen anorganischen Beimischungen. Das Anilid lässt sich schliesslich schon mit 1 Mol. Alkali verseifen, so dass man beim Eindampfen direkt reines Phenylglycinalkali erhalten kann.

Kl. 12q. Nr. 168408 vom 1/7. 1905. [6/3. 1906].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Wismutdisalicylat*. Verss. über die B. von Wismutdisalicylaten ergaben, dass das Wismuttrisalicylat, $\text{Bi}(\text{O}\cdot\text{OC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_3$, überhaupt nicht existenzfähig ist, dass es aber gelingt, ausser dem bereits bekannten Monosalicylat und $1\frac{1}{2}$ -fachem Salicylat auch ein Disalicylat herzustellen. Bei der Umsetzung zwischen den normalen Wismutsalzen der Mineralsäuren, z. B. Wismutnitrat und salicylsaurem Natrium, entsteht nämlich nicht das zu erwartende Wismuttrisalicylat, sondern infolge der offenbaren Existenzunfähigkeit dieses Salzes ein Gemisch von Wismutdisalicylat mit freier Salicylsäure, aus welchem man das Wismutdisalicylat in reinem Zustand gewinnen kann, wenn man die Salicylsäure durch Extraktion

mit indifferenten Lösungsmitteln in der Kälte oder durch vorsichtiges Neutralisieren wglöst. Versucht man aber, die Salicylsäure durch Auskochen mit W. zu entfernen, so erhält man als Endprod. nicht das Wismutdisalicylat, sondern das Wismutmonosalicylat. Das so erhaltene *Wismutdisalicylat* ist ein weißes, nahezu geschmackloses Pulver, welches auf 1 Atom Wismut 2 Mol. Salicylsäure enthält, entsprechend der Formel:



Ein mit k. W. hergestellter Auszug reagiert neutral; das Präparat enthält also keine freie Salicylsäure. Auch durch k. A. oder Ä. wird dem Salz Salicylsäure nicht entzogen. Beim Kochen mit W. oder beim Behandeln mit h., wasserhaltigem A. spaltet das Salz, wie bereits erwähnt, die Hälfte seiner Salicylsäure ab unter B. des bekannten Wismutmonosalicylats. Für die therapeutische Anwendung hat das neue Salz besonders zwei Vorteile: den höheren Salicylsäuregehalt und die außerordentlich leichte Abspaltbarkeit der Hälfte seiner Salicylsäure.

Kl. 12q. Nr. 168824 vom 30/8. 1904. [16/3. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167458 vom 18/8. 1904; vgl. S. 1067.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von 1-Chlor-2-naphtol. Das Verf. besteht darin, daß man in dem Verf. des Hauptpat. das α -Naphtol durch β -Naphtol ersetzt; man erhält dann das 1-Chlor-2-naphtol mit seinen bekannten Eigenschaften in ausgezeichneter Reinheit.

Kl. 12q. Nr. 169247 vom 27/1. 1905. [24/3. 1906].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel (Schweiz), Verfahren zur Darstellung von Benzoylsalicylsäure. Die wirkliche Benzoylsalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{cases}$, ist bisher nicht dargestellt (vgl. Ann. d. Ch. **87**. [1883] 161 u. **290**. [1896] 164 u. J. f. pr. Chem. N. F. **47**. [1893] 243); dieselbe, bezw. ihr Natriumsalz wird nun erhalten, wenn man *Dinatriumsalicylat* mit der molekularen Menge oder einem geringen Überschufs von durch Bzn., Ä. oder dergl. verd. *Benzoylchlorid* behandelt und aus dem erhaltenen benzoylsalicylsauren Natrium die freie S. zweckmäßig mit Essigsäure abscheidet. Die *Benzoylsalicylsäure* ist in k. W. fast unl., wl. in h. W., ll. dagegen in Ä., A., Chlf., nicht aber in Bzn. (Petroleumbenzin). Die aus A. kristallisierte S. schm. bei 132°. Sie gibt in ihrer wss.-weingeistigen Lsg. keine Salicylsäurerk., wird aber beim Kochen mit Alkalien rasch in Salicylsäure und Benzoessäure gespalten, wobei erstere durch Eisenchlorid nachweisbar ist. — Die neue S. soll therapeutischen Zwecken dienen.

Kl. 12q. Nr. 169357 vom 9/11. 1904. [27/3. 1906].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung der Aminophenyläthersulfosäure ($\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 2 : 4$). Wird p-Aminophenyläther in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung langsam auf 80–100° erwärmt, so wird eine Sulfosäure gebildet, welche die Sulfogruppe in dem nicht amidierten Kern enthält. Die aus dieser Sulfosäure durch Diazotieren und Kuppeln mit den üblichen Komponenten erhaltenen Farbstoffe eignen sich nicht zur Darstellung von Lacken. Im Gegensatz hierzu wird nun eine als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Lackfarbstoffen sehr wertvolle Sulfosäure dieses Äthers erhalten, wenn man das saure Sulfat des p-Aminophenyläthers bei 180° dem „Backprozess“ unterwirft, wobei die Sulfogruppe in denselben Kern

eintritt, in welchem die Aminogruppe sich befindet. Die so erhaltene *Aminophenyläthersulfosäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = 1:2:4$, unterscheidet sich von der oben erwähnten isomeren dadurch, daß schon ihr Natriumsalz eine weit geringere Löslichkeit besitzt, während die freien Sulfosäuren ungefähr gleich wl. in W. sind. Das Calcium- und besonders das Bariumsalz sind swl.; besonders charakteristisch ist das Kupfersalz, welches selbst aus sehr verd. Lsgg. des Natrium- oder Calciumsalzes in gelblichgrünen Flocken gefällt wird. Die neue Sulfosäure läßt sich glatt diazotieren, wenn man ihr Natriumsalz mit einer wss. Lsg. der berechneten Menge Natriumnitrit vermischt und diese Mischung in verd. Salzsäure unter Kühlung einlaufen läßt.

Kl. 16. Nr. 168396 vom 14/6. 1903. [17/3. 1906].

Walter Mathesius, Hörde i. W., *Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Phosphoriten oder Mineralphosphaten*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man die in bekannter Weise durch Herunterschmelzen von *Phosphoriten*, *Apatiten* oder anderen *Mineralphosphaten* im Ofen unter Kalkzuschlag bis zur Tetrabazizität erhaltene Art *Thomasschlacke* gemäß dem Verf. nach Pat. 137345 einem Dämpfprozess mittels gespannten Wasserdampfes im geschlossenen Dampfkessel bis zum Zerfall in ein trockenes Pulver unterwirft. Hierbei muß dafür gesorgt werden, daß das entstehende Kondensw. nicht von diesem Pulver aufgesaugt werden kann, was schon bei der Aufsichtung in einem Schlackenwagen ohne weiteres herbeigeführt wird, indem das etwa an der Kesselwandung entstehende Kondensw. nicht zu dem Inhalte der Wagen gelangt. Die Dämpfung dauert je nach der Art der Schlacke 3—4 Stdn. bei einem Atmosphärendruck von 3—12 Atm., je nach der Zus. der Schlacke. Auch nichtgespannter Wasserdampf, also Abdampf, kann benutzt werden, wenn man die Bazizität der Schlacken durch Überschufs an Kalk so hoch steigert, daß auch bei niedrig gespanntem Wasserdampf dieser Zerfall eintritt, eine Behandlung, die ohne weiteres durch Vers. feststellbar ist.

Bibliographie.

- Abraham, M.**, u. **Föppl, A.**, Theorie der Elektrizität. Band II: Elektromagnetische Theorie der Strahlung, von M. ABRAHAM. Leipzig 1905. gr. 8. X u. 404 SS. mit 5 Figuren. Leinenband. Mark 10.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände (Band I in 2. Auflage), 1904—1905. 461 und 414 SS. mit 16 Figuren. Leinenband. Mark 22.
- Böhm, C. R.**, Das Gasglühlicht, seine Geschichte, Herstellung und Anwendung. Leipzig 1905. gr. 8. XXII und 656 SS. mit 379 Figuren. Mark 14.
- Bruner, L.**, *Pojecia i teorye chemii.* (Notions et théories de la Chimie.) Varsovie 1904. 8. 242 pg. Mark 5.
- Christensen, O. T.**, Grundtraek af den organiske Kemi. 4. udgave. Kjöbenhavn 1905. 8. 272 pg. mit Figuren. Mark 5,20.
- Deutsch, J.**, Essai sur une nouvelle méthode pour la détermination du poids atomique du Chlore. Genève 1905. 8. 105 pg. Mark 3.
- Dilthey, W.**, Metalloide als Centralatome positiver Ionen. Zürich 1904. 8. 118 SS. Mark 3.
- Dressel, L.**, Elementares Lehrbuch der Physik nach den neuesten Anschauungen. 3., umgearbeitete und vermehrte Auflage. 2 Bände. Freiburg 1905. gr. 8. XXV und 1053 SS. mit 655 Figuren. Mark 16.