

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 10.

9. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Phillip Blackman, *Eine einfache Methode der Dampfdichtebestimmung*. Das Prinzip der im Original durch Fig. erläuterten Methode ist folgendes. Eine gewogene Substanzmenge wird in einem geschlossenen Gefäß von bekanntem Rauminhalt über ihre Verdampfungstemperatur erhitzt u. der alsdann im Gefäß herrschende Druck abgelesen. Letzteres geschieht mittels eines im Gefäß befindlichen Manometers in Gestalt einer länglichen, einseitig zugeschmolzenen Capillare, die außen mit einer Skala versehen ist, u. in deren offenes Ende ein kurzer Quecksilberfaden eingeführt wurde; die Strecke, um welche der Faden durch den herrschenden Druck gegen das geschlossene Ende der Capillare hingepreßt wird, ist ein Maß für den Druck. — Zur Ausführung der Best. bringt man das Manometer in ein Einschmelzrohr, zieht das offene Rohrende zu einer engen Öffnung aus, führt die abgewogene Substanz in einem HOFMANNschen Wägegläschen ein und bestimmt Temperatur u. Lage des Hg-Fadens. Als dann wird das Rohr zugeschmolzen, in einem Heizmantel auf bestimmte Temperatur gebracht und das Manometer wieder abgelesen. Hierauf läßt man abkühlen, öffnet das Einschmelzrohr und bestimmt seinen Inhalt, indem man aus einer Bürette W. einfließen läßt. Zur Berechnung der DD. aus den gewonnenen Daten leitet Vf. eine Formel ab; viele angeführte Beispiele zeigen die Brauchbarkeit der Methode. Die Versuchsdauer ist ca. 45 Min. Es ist nötig, daß die Siedetemperatur der Heizflüssigkeit bedeutend höher ist als die der untersuchten Substanz, da diese unter fortwährend steigendem Druck verdampfen muß. Vor Öffnen des Einschmelzrohres kann man zur Kontrolle das Erhitzen in einer anderen Heizflüssigkeit wiederholen. Auch dieser App. läßt sich mit Vorteil verwenden zur Best. der Gewichtsanteile eines Gemisches von Substanzen, deren Dampfdichten bekannt sind, oder zur Ermittlung von Verunreinigungen. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 48—53. 9/6. London E. HACKNEY Technical Inst.) JOST.

P. von Weilmarn, *Eine Modifikation der Wo. Ostwaldschen Systematik der Kolloide*. (Cf. Vf., S. 126 u. 130; OSTWALD, Ztschr. f. Chem. u. Indust. der Kolloide 1. 291; C. 1907. II. 120.) Vf. gibt folgende *Einteilung der dispersen Systeme* (der Ausdruck „kolloid“ wird vermieden, weil er nach Vf. seinen ursprünglichen Sinn ganz verloren hat):

I. molekular disperse (eigentliche disperse) Systeme (Dispersionen):

1. Lsgg. von Elektrolyten (z. B. NaCl),
2. Lsgg. hochmolekularer Verbb. (z. B. Glutin);

II. aggregiert disperse Systeme (Dispersoide):

3. Suspensoide (z. B. Metallsole; disperse Phase winzige Kryställchen),
4. Emulsoide (z. B. Fll. im kritischen Gebiet; disperse Phase winzige Tröpfchen).

1. und 2. bilden eine ununterbrochene Reihe; ebenso 3. und 4. (weiche und fl. Krystalle). Bei I. liegt chemische Aggregation der Atome zu Molekülen verschiedener Größe (durch den Lösungsprozeß verursacht), bei II. physikalische Aggre-

gation der Moleküle zu Kryställchen, bezw. Tröpfchen vor. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 26—27. Juli. [April.] Petersburg. Chem. Lab. d. Berginstituts.)
GROSCHUFF.

Wolfgang Ostwald, *Einige Bemerkungen zur Systematik der Kolloide*. (Cf. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 291; C. 1907. II. 120.) Vf. kann der v. WEIMARNschen (cf. S. 126) Zuordnung verdünnter, beim Abkühlen nicht erstarrender Gelatinelsgg. zu den Systemen Fl + F (Fl = flüssig, F = fest) statt Fl + Fl (unter dem Ultramikroskop ist eine Unterscheidung, ob feste oder fl. Partikelchen sich ausscheiden, nicht möglich) und der konz. Gelatinelsgg. zu den echten Lsgg. nicht beistimmen (sind verd. Lsgg. dispers, so müssen die konz. es erst recht sein). — Der gelatinöse („hydrophile“) Zustand ist nicht eine Eigentümlichkeit von Stoffen mit hohem Mol.-Gew., sondern ein Resultat physikalisch-chemischer Bedingungen. Daraus, daß die von WEIMARNschen Gallerten Systeme Fl + (F + Fl) sind (disperse Phase zusammengesetzt), folgt noch nicht, daß alle Gallerten so beschaffen sind. — Vf. scheint es vorteilhaft, den Ausdruck „Kolloid“ (s. vorsteh. Ref.) noch beizubehalten, da es keinerlei theoretische Voraussetzungen enthält. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 28—30. Juli.)
GROSCHUFF.

P. Pascal, *Bemerkungen über die magnetische Empfindlichkeit der Lösungen*. (Forts. von S. 578.) Auf Grund seiner Versuchsergebnisse hat Vf. folgende Regel aufgestellt. Jedesmal, wenn in einer wss. Lsg. das Metallion eines Salzes mit seiner Valenz in ein komplexes Ion oder eine kolloidale Verb. übergeht, beobachtet man eine Abnahme der Diamagnetismus des W. übersteigenden magnetischen oder diamagnetischen Eigenschaften des einfachen Metallions. Es kann sogar eine Umkehrung des Magnetismus eintreten. Diese Erscheinungen treten ebenfalls auf, wenn das Metall von einem komplexen Ion in ein anderes noch komplexeres übergeht. — Wenn diese Regel allgemein gültig ist, kann sie dazu dienen, die Komplexität von Verb. des gleichen Typus zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen.

Die von WIEDEMANN (Pogg. Ann. 125. 1 und 177) untersuchten Fälle folgen sämtlich dieser Regel, ebenso die nachstehenden, von Vf. erhaltenen Resultate, die magnetische Empfindlichkeit des W. = $-7,5 \cdot 10^{-7}$, diejenige des luftleeren Raumes = 0 gesetzt. *Ferrosalze*, 2,01 g Fe im l: $\text{Fe}_2(\text{CN})_4\text{K}_8$: $-7,6 \cdot 10^{-7}$, $\text{Fe}_2(\text{PO}_3)_2\text{Na}_8$: $-3,56 \cdot 10^{-7}$, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Na}_8$: $-3,14 \cdot 10^{-7}$, $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Na}_8$: $-2,95 \cdot 10^{-7}$, FeSO_4 : $-1,28 \cdot 10^{-7}$. Die scheinbare Ausnahme des FeCl_3 von der Regel (l. c.) erklärt sich nach WIEDEMANN vollständig durch die Hydrolyse der Lsg. — *Kobaltsalze*, 5,9 g Co im l: CoCl_2 , $\text{CoCl}_2 + n\text{NH}_3$ und $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, gel. in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$: $+3,12 \cdot 10^{-7}$, CoCl_2 , gebläut durch $n\text{HCl}$: $+2,30 \cdot 10^{-7}$, Luteokobaltchlorid: $-7,5 \cdot 10^{-7}$. — *Chromsalze*, 5,2 g Cr im l: Violetter Alaun: $-1,1 \cdot 10^{-7}$, grüner, komplexer Alaun: $-1,25 \cdot 10^{-7}$, CrO_3 : $-7,5 \cdot 10^{-7}$. — *Kupfersalze*, 10,9 g paramagnetisches Cu im l: CuSO_4 : $-4,7 \cdot 10^{-7}$; wird die Lsg. durch Glycerin oder NH_3 komplex gemacht, so gelangt man zu den Werten $-5,87 \cdot 10^{-7}$, bezw. $-6,16 \cdot 10^{-7}$. — *Quecksilbersalze*, 19 g diamagnetisches Hg im l; HgCl_2 u. $\text{Hg}(\text{CN})_2$: $-7,5 \cdot 10^{-7}$, nicht komplexes $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$: $-7,5 \cdot 10^{-7}$, komplexes Jodmercurat, $\text{Hg}_2\text{J}_2\text{K}_4$: $-5,65 \cdot 10^{-7}$.

Um die Oxydationsgeschwindigkeit der komplexen Ferrosalze kennen zu lernen, jagte Vf. durch die 0° k. , 19,9 g Fe im l enthaltende Lsg. einen Luftstrom von 1,5 l pro Minute hindurch u. erhielt dabei Werte — nach 18 Minuten wurden 1 g Ferropyrophosphat, 0,76 g Ferrooxalat und 0,106 g Ferrometaphosphat oxydiert —, die im umgekehrten Verhältnis zur magnetischen Empfindlichkeit, d. i. zur Komplexität, standen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 242—44. [27/7.*] 366. [10/8.*])

DÜSTERBEHN.

Lüppo-Cramer, *Über das Silbergel in den photographischen Schichten.* (Cf. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 227. 353; 2. 103. 171; C. 1907. I. 1098; II. 418; 1908. I. 93.) Während in den Auskopierschichten die kolloiden Sole des Silbers vorliegen, findet sich bei normaler Entw. der Negative das reduzierte Metall als Gel vor, wofür die schwarze Farbe des Negativsilbers und seine starke Adsorptionsfähigkeit spricht [cf. Vf., Kolloidchemie u. Photographie, Dresden 1908 (Verlag STEINKOPFF) S. 108]. Vf. hat die Verss. von LIESEGANG (Photochemische Studien, Düsseldorf 1895, S. 28) über das metallische Silber wiederholt u. ergänzt. *Silbernitrat* gibt bei der Reduktion mit Pyrogallol und Soda ein rein schwarzes, langsam sich absetzendes Ag („A-Form“), welches durch konz. Sublimatlg. sofort ausgebleicht wurde, durch Pyrogallol allein ein rasch sich absetzendes, fast weiß gefärbtes Ag („B-Form“), welches durch Sublimat dunkel gefärbt wird. Ebenso geben alle alkal. Entwickler, ferner Gallussäure und Orthoamidophenol ohne Alkali schwarzes Eisenvitriol, Hydrochinon, Metol ohne Alkali weißes Ag. Bei Ggw. von Sulfit liefern die organischen Entwickler, sowie Eisenoxalat, graues, sich leicht absetzendes Ag (Zwischenstufe zwischen A- und B-Form), welches durch Sublimat sofort dunkel gefärbt wird und dann erst nach mehreren Stunden, und meist nur gering, ausgebleicht wird. Das nach der CAREY LEASCHEN Dextrinmethode gewonnene Silbersol und -gel verhält sich gegen Sublimat wie schwarzes Ag (B. von AgCl). Ausgefälltes *Silberbromid* verhält sich, wenn man dem Entwickler ein Lösungsmittel für AgBr zufügt, ebenso wie AgNO₃, andernfalls ist der Vorgang komplizierter. — Das durch Metol oder Eisenoxalat aus Bromsilberkollodium (ALBERTS Emulsion) erhaltene, sehr helle Ag wird durch Sublimat zuerst stark dunkel gefärbt und bleicht dann langsam aus; Kollodium besitzt offenbar eine viel geringere Schutzwirkg. gegen das Zusammentreten der Silbertheilchen zu größeren Komplexen als Gelatine. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 33—36. Juli. Frankfurt a/M. Wissenach. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER, A.-G.) GROSCHUFF.

L. Doermer, *Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme.* Um zu zeigen, daß freie Salpetersäure beim starken Erhitzen unter Abgabe von freiem O zerfällt, benutzt Vf. ein Reagenrohr aus dünnem Jenenser Glas, das mittels eines Gummistopfens oder paraffinierten Korkes mit einem dünnen, 30—35 cm langen, 1—2 mm weiten Rohr einer langstieligen gewöhnlichen Tonpfeife verbunden ist. Zur Ausführung erhitzt man das Tonrohr mit einem Vierbrenner, das Reagenrohr vorsichtig mit einem gewöhnlichen u. fängt die entwickelten Gase unter Wasser auf. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 252. Juli. Hamburg.) BUSCH.

Jean Becquerel, *Über die Dispersion des magnetischen Drehungsvermögens in der Reihe der Absorptionsbanden von seltenen Erden. Bemerkungen über den Inhalt einiger neuer Mitteilungen von R. W. Wood und G. J. Elias.* Über die Veränderungen des magnetischen Drehungsvermögens in der Reihe von Absorptionsbanden liegt eine Reihe von Unterss. vor, darunter neuerdings solche von WOOD (Philos. Magazine [6] 15. 270; C. 1908. I. 927) und ELIAS (Philos. Magazine [6] 15. 538; C. 1908. I. 1667). Der Vf. rekapituliert seine eigenen Unterss. über die Absorption von Krystallen der seltenen Erden und den Einfluss des Magnetfeldes auf das Drehungsvermögen bei tiefen Temperaturen (vgl. mehrere Arbeiten C. r. d. l'Acad. des sciences 146; C. 1908. I. und früher). Die Erscheinungen lassen sich durch die auf den HALL-Effekt basierende Theorie unter Annahme freier positiver und negativer Elektronen befriedigend erklären. Auf die Einzelheiten kann im Ref. nicht eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] 16. 153—61. Juli. [23/4.]) SACKUR.

Robert Pohl, *Der monomolekulare Reaktionsverlauf der Ammoniakzersetzung durch stille elektrische Entladung*. Die Ergebnisse von LE BLANC über diesen Gegenstand (S. 377) sind im wesentlichen schon vom Vf. früher erhalten worden (Ann. der Physik [4] 21. 879; C. 1907. I. 930). (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 439. 7/8. [Juli.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

W. A. Roth, *Die Dichte und Schmelzwärme des Eises und die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in wässrigen Lösungen*. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsgg. ist relativ wenig genau bekannt, weil die Schmelzwärme des Eises mit Unsicherheit behaftet ist (79—80 cal.). Um Bestst. mit dem Eiscalorimeter für die Berechnung der Schmelzwärme nutzbar zu machen, muß die D. des schmelzenden Eises genau bekannt sein. Die Angaben über die D. des Eises divergieren sehr stark. A. W. SMITH hat die Schmelzwärme des Eises 1903 direkt und genau im elektrischen Maß bestimmt, sein Wert ist nach unwichtigen Korrekturen $79,72 \text{ cal}_{15}$, BOGOJAWLENSKIS Bestst. (Schr. d. Dorp. Naturf. Ges. 13. 1; C. 1905. II. 945) führen zu dem Wert $79,61 \text{ cal}_{15}$, A. A. NOYES' und SAMMETS gelegentliche Best. (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 520; C. 1903. I. 1332) ist kein sehr großes Gewicht beizulegen. Die D. des Eises wird nach eingehender Diskussion aller seit BUNSEN ausgeführten Bestst. zu $0,9168$ angenommen. Die Einzelwerte schwanken von $0,9160$ — $0,9176$! $0,9168$ entspricht fast genau BUNSENS Zahl. Mit diesem Wert führt BEHNS eiscalorimetrische Arbeit (Ann. der Physik [4] 16. 653; C. 1905. I. 1358) zu einer Schmelzwärme von $79,69 \text{ cal}_{15}$, DIETERICIS Arbeit (Ann. der Physik [4] 16. 593; C. 1905. I. 1358) zu dem Wert $79,60 \text{ cal}_{15}$. Als Mittelwert wird $79,67 \text{ cal}_{15}$ angenommen. Eine Neuberechnung von REGNAULTS Zahlen ist unsicher. Mit den neuesten Zahlen für R und T_0 ergibt sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsgg. zu $1,858^\circ$. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 441—46. 21/7. [26/4.] Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

M. Raffo, *Über kolloiden Schwefel*. Man erhält kolloidalen Schwefel außer nach SOBRERO und SELMI leicht und in großen Mengen, wenn man eine konz. Lsg. von Natriumthiosulfat in kalt gehaltene Schwefelsäure (D. 1,84) tröpfelt. Bei der Einw. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf H_2SO_4 bildet sich nämlich unterschweflige Säure, die sich einerseits nach $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ (unlöslicher S), andererseits nach $2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{H}_2\text{S} + 2\text{SO}_3$ zers. (Licht begünstigt ihre Zers.). H_2S und SO_2 setzen sich dann zu kolloidalem S nach WACKENRODER um: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$. Zur Darst. läßt man tropfenweise unter Schütteln eine Lsg. von 50 g reinem, kryat. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 30 ccm W. in 70 g H_2SO_4 (D. 1,84), die in k. W. steht, laufen, gießt 30 ccm W. zu, schüttelt, erwärmt 10 Minuten auf 80° , filtriert durch Glaswolle, läßt 12 Stdn. an einem kühlen Ort stehen und wiederholt das Erwärmen und Filtrieren, bis der gesamte unl. S entfernt ist. Man erhält so eine trübe, gelblichweiße M., welche erwärmt eine klare, lichtgelbe Fl. gibt. Man läßt den S durch Erkalten sich setzen, trennt ihn durch Zentrifugieren, löst ihn in möglichst wenig W., neutralisiert durch Na_2CO_3 , wodurch sich der S zum größten Teil wieder setzt, zentrifugiert und erhält ein Sediment von fast reinem, l. Schwefel und eine Fl., die annähernd 1% kolloidalen S und eine bis zu 6% reichende Menge Na_2SO_4 enthält. Der gefällte S löst sich in W. Der Vf. erhielt so auch eine Lsg. von 4,58% S und 1,48% Na_2SO_4 . Diese Lsg. trübte sich nach 30 Minuten und schied den S größtenteils wieder ab. Die weniger S enthaltenden Lsgg. (1%) sind beständiger. Reinere Lsgg. erhält man durch Dialyse, doch scheiden diese Lsgg. bei

fortschreitender Klärung immer mehr unl. S ab. Enthält die Fl. kein Na_2SO_4 , so enthält sie auch nur Spuren von S. Danach scheint auch für S der kolloide Zustand in reinem W. ausgeschlossen zu sein.

Die so erhaltenen Schwefellsgg. sind im Gegensatz zu den WACKENRODERSchen klar, zeigen zusammenziehenden Geschmack, H_2S -artigen Geruch, trüben sich beim Abkühlen und setzen S ab, der sich beim Erwärmen wieder löst, setzen beim Erhitzen zum Sieden einen weißlichen, amorphen, in CS_2 unl. S ab, verlieren beim Erhitzen mit Knochenkohle den S und werden durch Zusatz gewisser Salze (Lsgg. von NaCl , NaNO_3 , KCl , KNO_3 , K_2SO_4 etc.) gefällt. Die Ndd. lösen sich wieder bei 80° oder beim Verdünnen. Die konz. Lsgg. scheiden im Laufe weniger Stunden amorphen S ab, der mit der Zeit rhombisch und monoklin krystallisiert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 358—60. Juni. [April.] Inst. f. pharmaz. Chemie der Univ. Parma.)

BLOCH.

H. Giran, *Neue Untersuchungen über die Phosphorsäurehydrate und die Molekulargewichte*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 285 und 485.) Nachzutragen ist folgendes. Das vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 711; C. 1902. I. 970) als Mononatriumdiorthophosphat bezeichnete Salz ist in Wirklichkeit das wahre *Mononatriumorthophosphat*, $\text{NaO} \cdot \text{P}(\text{OH})_2 \cdot \text{P}(\text{OH})_3$. (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 565—74. August.)

DÜSTERBEHN.

Heinrich Biltz, *Über „krystallisiertes Bor“*. I. Veranlaßt durch KÜHNE DRP. 147871; C. 1904. I. 64) hat Vf. das „krystallisierte Bor“, über das wir nur unvollkommene Kenntnis besitzen, neu untersucht. Nach KÜHNE gewinnt man Si und B in Krystallen durch aluminothermisches Abbrennen ihrer Oxyde mit Al und S. In der Tat ergibt sich hierbei ein sehr reines Si in guter Ausbeute; für Bor hingegen ist die Vorschrift wenig präzise. Entgegen den Angaben des Patentes sind die Borkrystalle, ebenso wie beim Si, in dem geschmolzenen Al vorhanden; beim Arbeiten nach der Vorschrift bleibt jedoch schließlich nur krystallisiertes Al_2O_3 (Korund) zurück. Bei der Umsetzung von Bortrioxyd mit Al bildet sich zunächst amorphes B, das sich zum Teil im überschüssigen Al löst und beim Erkalten in Krystallen abscheidet. Durch Vermehrung der Al-Menge, bezw. Herabsetzung der Schwefelmenge auf das eben erforderliche Maß läßt sich ein größerer Al-Regulus erzielen, der beim Auflösen in HCl die gesuchten Krystalle liefert. Am zweckmäßigsten mischt man 50 g Bortrioxyd, 75 g S und 100 g Al-Gries im Schamottiegel und entzündet durch Mg-Band oder -Pulver. Die Schmelze, die sich durch Abschlagen des Tiegels leicht gewinnen läßt, zers. man mit W., liest die Al-Kugeln heraus, reinigt sie sorgfältig und behandelt mit konz. HCl. Schließlich erwärmt man die zurückgebliebene schwere, schwarze, glänzende Krystallmasse mit HF und läßt dann noch mehrere Tage mit w., verd. HCl stehen.

Um größere Mengen der schwarzen Krystalle auf einmal zu erhalten, muß man das Mischungsverhältnis ändern, da sonst wenig oder gar kein Al-Regulus gebildet wird. Wahrscheinlich entsteht bei der höheren Versuchstemperatur ein schwefelärmeres Aluminiumsulfid; dafür spricht die Beobachtung, daß die erhaltenen Schlacken sich mit W. viel langsamer umsetzen. Dementsprechend muß für Verss. im größeren Maßstabe verhältnismäßig weniger S u. mehr Al verwendet werden. Ein Gemisch von 250 g B_2O_3 , 250 g S und 600 g Al lieferte 27 g schwarze Krystalle; die auf B_2O_3 berechnete Ausbeute ist jedoch stets geringer als bei kleinen Verss.; auch sind die erzielten Krystalle nicht größer. — Diese Krystalle sind identisch mit der schwarzen Modifikation des „krystallisierten Bors“ (WÖHLER, DEVILLE, LIEBIGS Ann. 101. 113. 347; 105. 68), die als elementares Bor aufgefaßt worden sind, das durch eine isomorphe Beimengung von C, bezw. Al verunreinigt ist. Wie WÖHLER

und DEVILLE beobachteten auch andere Forscher das Auftreten von braunen oder gelben, durchsichtigen Krystallen neben den schwarzen; nach HOPPE bilden sich erstere indessen nur in Ggw. von C. Eine genaue Feststellung der Krystallform gelang in keinem Falle.

Die kristallographische Unters. der vom Vf. aluminothermisch gewonnenen Krystalle wurde von Wülfing ausgeführt. Sorgfältig hergestellte Präparate sind außerordentlich rein und einheitlich. Bei der Fraktionierung nach der D. mit THOULETScher Lag. oder mit Methylenjodidmischungen ergab sich, daß fast die gesamte M. dieselbe D. besaß. Zum Beispiel lieferten 6,5 g Rohprod. 6,1 g mit der D.¹⁰ $2,554 \pm 0,005$; denselben Wert gaben ausgesuchte Stücke eines älteren Präparates. Die Einheitlichkeit der verschiedenen Anteile desselben Präparates u. die Beobachtung, daß bei verschiedenen Darst. aus wechselnd zusammengesetzten Gemischen völlig identische Krystalle erhalten wurden, die mit den früher von HAMPE und anderen dargestellten gleich waren, ließ auf einen einheitlichen Stoff schließen. — Meist sind die Krystalle $\frac{1}{4}$ —2 (— 4) mm groß und undurchsichtig schwarz mit starkem, an Hämatit erinnerndem Glanz; Blättchen von Dünnschliffdicke sind im durchfallenden Licht bei starker Beleuchtung tief dunkelrot bis gelbrot. Solche Blättchen zeigen häufig scharfen, hexagonalen Umriß; dickere Krystalle können wenig verzerrten Oktaedern gleichen, indessen ist ein tafelförmiger Typus vorherrschend, bei dem zwei der scheinbaren Oktaederflächen größer ausgebildet sind. Das gleiche Resultat ergab die Unters. von Krystallen, die von anderen Forschern herrührten; sie gehören dem rhombischen, möglicherweise monoklinen System an.

Bei früheren Unterss. war der Borwert stets nur aus der Differenz gegen 100% abgeleitet worden; eine vollständige Analyse war deshalb um so mehr erforderlich; sie wurde in Gemeinschaft mit Topp ausgeführt. Nach der Schwebemethode wurden die Präparate zunächst von geringen Beimengungen befreit (SIMON). — Zur Al-Best. kochte man die Substanz in 4 Tln. konz. HNO₃ + 1 Tl. W. mehrere Stdn.; eine geringe Menge ungelöst bleibendes schwarzes, krystallinisches Pulver löst sich auch nicht in HNO₃ bei 150°; sie wurde bei der Berechnung in Abzug gebracht. Die HNO₃-Lsg. wurde eingedampft, durch mehrfaches Abrauchen mit HCl-haltigem Methylalkohol völlig von Borsäure befreit und auf Al analysiert. — Für die gewichtsanalytische Borbest. benutzte man die MOISSANSche Anordnung der Methode von GOOCH, die für diese Zwecke besonders zu empfehlen ist. Man löst die Substanz in HNO₃, dampft im Fraktionierkolben bei 140—150° ein u. läßt noch mehrfach Methylalkohol (+ HNO₃) vom Rückstand überdestillieren. Das Borsäure-übertreiben ist beendet, wenn ein mittels Capillare in die Flamme geblasener Tropfen des Destillats diese nicht mehr grün färbt. Hierauf konzentriert man das mit NH₃ neutralisierte Destillat im Vakuum über H₂SO₄, tropft es auf gewogenes u. danach mit W. abgelöschtes CaO und glüht unter Einleiten von O₂ in den Tiegel; die Gewichtszunahme gibt die Menge B₂O₃ an. — Im Mittel wurden 83,7% B u. 17,1% Al festgestellt, wodurch die HAMPEschen Analysen aufs beste bestätigt werden; es liegt also in den schwarzen Krystallen, wie HAMPE festgestellt hatte, ein *Aluminiumborid*, AlB₁₂, vor. — Die aluminothermische Darstellungsmethode ist den früheren Verf. vorzuziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2634—45. 25/7. [11/7.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.)

JOST.

Etienne Bengade, *Untersuchungen über die Bildungswärmen der Alkalioxyde*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. I. 1144.) Nachzutragen ist, daß die Lösungswärme des Rubidiums bei 17,5° und konstantem Druck jetzt zu 47,25 Cal. angegeben wird. (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 540—53. August.)

DÜSTERBEHN.

Wladimir Jufereff, *Leitvermögen von Eisenchlorid und Eisenchlorurlösungen*

und Struktur des Chlorids. Vf. knüpft an die Verss. W. SPRINGS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] 34. 255—68; C. 97. II. 1136) an, der die Ansicht vertreten hat, daß Eisenchlorid die Strukturformel $\text{Fe}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{Cl}_2$ habe und demgemäß in wss. Lsg. so zerfalle. Er mißt die Leitfähigkeit bei 25° für Eisenchlorür und Eisenchlorid von konz. Lsgg. mit zunehmenden Verdünnungen und findet beide bis zur Verdünnung 1,7 l zusammenlaufend, bei 3,6 auseinander gehend, indem die des FeCl_2 sich scharf erhebt und ähnlich der von NaCl verläuft. Die des FeCl_3 verläuft allmählich ansteigend, was auf eine regelmäßige Zus. deutet. Dies legt Vf. als Bestätigung der Anschauung SPRINGS aus, besonders, da die B. des blauen Nd. mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und dessen Ausbleiben mit der gleichen Verdünnung beginnt, bei welcher Vf. die Krümmung in der Kurve des FeCl_2 beobachtet hat. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 82—86. 8/7. [14/5.] Lüttich. Chem Inst. d. Univ.) MEUSSER.

G. Just, *Kinetische Untersuchung der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrodicarbonats*. Bei der Diskussion der bisher angestellten kinetischen Unterss. von Autoxydationen findet der Vf., daß kein einziger Fall so weit verfolgt worden ist, daß die Wirksamkeit aller den Oxydationsvorgang beeinflussender Faktoren ermittelt worden wäre. Bei der Suche nach einem Beispiel, das einen guten Überblick über den Oxydationsverlauf gewährte, erwies sich nur das von BUNTE u. SCHMIDT schon qualitativ erforschte (Ferrodicarbonat) als das übersichtlichste. Im experimentellen Teil beschreibt Vf. die Apparatur, die aus zwei Gasometern mit je einer Zu- u. Ableitung bestand, welche über eine Schlauchpumpe nach PRYTZ und über zwei Trockenflaschen zu dem Reaktionsrundkolben führten. Dieser war durch einen dreifach durchbohrten Stopfen mit einer zu den Gasometern führenden Ableitungsröhre und mit einer weiteren zur Entnahme von Proben dienenden Röhre verschlossen. Die Gasmischungen bestanden aus $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ u. $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$. Die Herst. von Ferrodicarbonat konstanter Zus. verursachte einige Schwierigkeiten, führte aber schließlich durch Fällung von FeSO_4 -Lsg. durch Na_2CO_3 unter möglichstem Luftabschluß, längeres Auswaschen des Nd. und Stehenlassen während einiger Tage zu einem konstant l. Präparat. Über den Einfluß der Gaseschwindigkeit, die Beteiligung des Eisensalzes, des Sauerstoffs, der Kohlensäure an der Rk. und das Ergebnis der Unters. ist schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3695; C. 1907. II. 1592) im wesentlichen berichtet worden, weswegen hier nur auf jene Arbeit und das Original verwiesen werden kann. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 385 bis 420. [1907.] Karlsruhe. Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochemie d. techn. Hochsch.)

MEUSSER.

Fritz Ephraim, *Über Alkalidoppelchloride und -bromide des Zinks*. Kaliumzinkchloride. Außer dem nach MARIIGNAC nur allein bestehenden Salz $\text{K}_2\text{ZnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ gelang es, aus ZnCl_2 im Überschuß enthaltender Mutterlauge das Salz KZnCl_4 in dicken, dem monoklinen System angehörenden Prismen mit ausgeprägter Basis darzustellen. Beide Salze sind wenig zers. an der Luft. — Kaliumzinkbromide. Aus gleichen Teilen $\text{KBr} + \text{ZnBr} + \text{W.}$ entsteht beim Eindampfen die Verb. $\text{KZnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sechsseitige Tafeln. Verb. $\text{K}_2\text{ZnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus berechneten Mengen der Komponenten in haarfeinen, zentimeterlangen Nadeln. Die Verbb. sind nicht hygroskopisch. — Natriumzinkchlorid. Es konnte nur die bekannte Verb. $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden. — Natriumzinkbromide. Verb. $\text{NaZnBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde aus $\frac{3}{4}$ Mol. $\text{NaBr} + 1$ Mol. ZnBr_2 erhalten als hygroskopische Schuppen. — Verb. Na_2ZnBr_4 entsteht aus den berechneten Mengen beim Eindampfen in hygroskopischen Nadelchen. — Ammoniumzinkchloride. Die Verbb. $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ und $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ sind erhalten worden. Ammoniumzinkbromide. Außer den bekannten Verbb. $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$ u. $(\text{NH}_4)_3\text{ZnBr}_5$ wurde die Verb. NH_4ZnBr_3 aus den berechneten Mengen in Blättchen erhalten. — Lithiumzinkchloride. Bei Verss.

zu deren Darst. erhielt Vf. ein basisches Zinkchlorid $ZnCl_2$, $ZnCl(OH)$ in mkr. sechseckigen Blättchen. Aus der Mutterlauge entstanden 2–3 mm breite, mehrere cm lange hygroskopische Säulen der Zus. $LiZnCl_3 \cdot 3H_2O$. — Verb. $Li_2ZnCl_4 \cdot 2H_2O$ entstand aus den Komponenten in flachen, hygroskopischen, rechtwinklig abgeschnittenen Prismen. — Aus 6 Mol. $LiCl$ und 1 Mol. $ZnCl_2$ wurde eine sirupöse Fl. der Zus. $Li_2ZnCl_4 \cdot 10H_2O$ erhalten, in der Vf. eine Verb. vermutet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 56–70. 8/7. [9/5.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.)
MEUSSER.

Moritz Kohn, *Zwei Beobachtungen über die Zerlegung des Quecksilberjodids*. Wie $HgCl_2$ u. $Hg(NO_3)_2$ läßt sich, wie Vf. gefunden hat, auch das schwer zerlegbare Quecksilberjodid durch alkal. Arseniklsg. völlig zerlegen, so daß das Quecksilber abfiltriert werden kann. Die Lsg. muß ca. 6% NaOH enthalten.

Durch 10 cem H_2O_2 (3% ig.) in alkal. Lsg. mit ca. 3 g NaOH: 35–45 cem W. wird 0,2–0,5 HgJ_2 fast völlig zerlegt, so daß metallisches Hg abgeschieden wird, welches nach 2stdg. Stehen gut filtrierbar ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 108–10. 8/7. [13/5.] Wien II. Chem. Univ.-Lab.)
MEUSSER.

A. Lottermoser und A. Rothe, *Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges. Über die Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch amorphes Jodsilber*. (cf. LOTTERMOSER, Ztschr. f. physik. Ch. 62. 359; C. 1908. I. 2137.) Das amorphe Jodsilber wurde in Anlehnung an KÖTHNER u. AEUER (LIEBIGS Ann. 337. 123; C. 1904. II. 395) hergestellt, indem mit stark ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. aus einer ammoniakal. KJ-Lsg. die Verb. $(AgNH_2)J$ gefällt, diese zuerst mit W., dann mit HNO_3 jedesmal bis zum Aufhören der NH_3 -Bk., zuletzt mit W. unter Schütteln gewaschen wird, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers sich nicht mehr ändert. — Nach einem zweiten Verf. wurde zu einer $\frac{1}{10}$ -n. KJ-Lsg. nur gerade so viel einer $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. gegeben, bis unter heftigem Schütteln Gelbildung eingetreten ist; das Gel wird gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers sich nicht mehr ändert. — Eine vollkommene Befreiung des AgJ von $AgNO_3$ ist in letzterem Falle nicht möglich. Bei aufsteigender $AgNO_3$ stellt sich dagegen das Gleichgewicht schon bei einfachem Umschütteln mit der Hand ein; die Adsorptionsgleichung: $x/m = \beta \cdot c^{1/p}$ erwies sich dabei als gültig. — Die KJ-Adsorption wurde durch Best. der elektrischen Leitfähigkeit der überstehenden Lsg. studiert. Infolge einer zunehmenden Strukturveränderung des AgJ (wahrscheinlich Kornvergrößerung) gehorcht der Vorgang nicht der Adsorptionsgleichung; die Adsorption zeigt ein Maximum, welches nicht mit dem Maximum der nebenherlaufenden Hydrosolbildung zusammenfällt. — Weitere Verss. zur Ermittlung des *Peptisationsmaximums von Jodsilber durch verschiedene Salze* bestätigten die Regel, daß positive Hydrosole besonders empfindlich gegen mehrwertige Anionen, negative gegen mehrwertige Kationen sind. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 31–33. Juli.)
GROSCHUFF.

F. A. H. Schreinemakers, *Über einige Doppelsalze des Kupfersulfats*. An der Hand von Tabellen und Kurventafeln wird das Verhalten der Systeme Wasser-Kupfersulfat-Lithiumsulfat, Wasser-Kupfersulfat-Ammoniumsulfat u. Wasser-Kupfersulfat-Kupferchlorid bei 30° besprochen. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Chemisch Weekblad 5. 465–72. 27/7. [Mai] Leiden. Anorgan. Chem. Lab.)
LEIMBACH.

A. Gutbier und H. Micheler, *Oxyde des fünfwertigen Wismuts*. Durch die Ergebnisse der Arbeit RUFFS über die Fluoride und Oxyde des fünfwertigen Wismuts (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 220; C. 1908. I. 1151) legen die Vf. die früher er-

haltenen Resultate nochmals fest (vgl. z. B. Ztschr. f. anorg. Chem. 50. 210; C. 1906. II. 1172). Die Arbeitsergebnisse RUFFs werden bezüglich des hochoxydierten Wismutperoxyds bestätigt, aber die Vf. halten daran fest, daß die braunen bis gelben Ndd., die man aus Lsgg. von Bi^{V} in HF erhalten kann, mit den aus Cl₂ und KOH entstehenden Prodd. nicht zu vergleichen sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 143—45. 8/7. [31/5.] Erlangen. Chem. L. d. Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Karl Struve, *Über das Molekulargewicht des Hexekontans*. Vf. stellt das Hexekontan aus Myricyljodid mit staubförmigem Kalium dar. F. 100—101° (unkorr.). Durch Molekulargewichtsbest. wurde die Formel $\text{C}_{60}\text{H}_{132}$ bestätigt. (LIEBIGs Ann. 362. 123—24. 9/7. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

J. Marcusson, *Die Vorgänge bei der Verseifung der Fette*. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 171—80. August 1908. [10/6. 1907.*]. — C. 1906. II. 1813; 1907. II. 788.) HAHN.

William Robert Lang, John Francis Mackey und Ross Aitken Gortner, *Einige Ester der arsenigen Säure*. Ester der arsenigen Säure entstehen beim Kochen von Arsenitrioxyd mit Alkoholen nur in sehr geringer Menge, da sie durch das gebildete W. sehr schnell wieder zers. werden. Bessere Resultate erhält man, wenn man As_2O_3 mit dem Alkohol zusammen in Ggw. von wasserfreiem Kupfersulfat stehen läßt. Zur Darst. der Ester erhitzt man die Alkohole mit As_2O_3 in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem CuSO_4 beschickten Soxhlet trägt; in dieser Weise erhält man Ausbeuten von ca. 55—60%; beim Methyl- und Äthylalkohol bringt man das CuSO_4 in das Siedegefaß; die hier erreichten Ausbeuten betragen nur resp. 33 und 4,5%, da das CuSO_4 diesen Alkoholen das W. nur wenig oder gar nicht zu entziehen vermag. Zur Analyse wurden die Ester mit W. zers. und As_2O_3 jodometrisch bestimmt. Die Ester haben die normale Zus. $(\text{RO})_3\text{As}$. — *Propylester*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{AsO}_3$, Kp. 216°. *Isobutylester*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{AsO}_3$, tiefgelbe Fl., Kp.₃₀ 157°, zers. sich unter 760 mm bei 242°, D. 1,069. *Isomylester*, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{AsO}_3$, gelbe Fl., Kp.₃₀ 185°, zers. sich unter 760 mm bei 284°, D. 1,050 (vgl. AUGER, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 907; C. 1907. I. 400). — Ebenso erhält man Ester des Phenols und seiner Homologen; diese Ester müssen durch Schütteln mit Bzl. von dem in ihnen ll. As_2O_3 befreit werden. *Phenylester*, gelbes Öl, Kp.₃₀ 305°, erstarrt bei —31°, D. 1,59. — *Benzylester*, blaue Fl., Kp.₃₀ 255°, erstarrt bei —36°, D. 1,43, n = 1,572. — *o-Tolyester*, dunkelbraune Fl., Kp.₃₀ über 360°. — *m-Tolyester*, dunkelbraune Fl., Kp.₃₀ 346°, D. 1,45. — *p-Tolyester*, braune Fl., Kp.₃₀ über 360°, D. 1,46. — Die Analyse der aromatischen Ester wurde so ausgeführt, daß zu einem Teil des mit W. zers. Materials überschüssiges Jod gegeben wurde, das mit Thio-sulfat zurücktitriert wurde, zum anderen überschüssiges $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, das mit Ferro-lsg. zurücktitriert wurde; der Verbrauch an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ergibt die Menge des As_2O_3 ; zieht man die diesem entsprechende Jodmenge von dem Gesamtjod ab, so findet man die zur B. der Trijodphenole verbrauchte Menge Jod. — Alle Ester sind in Methylalkohol, A., Ä., Bzl., Chlf., Essigester ll.; sie lösen alle große Mengen von As_2O_3 . (Proceedings Chem. Soc. 24. 150—51. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1364 bis 1372. Juli. Toronto. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

W. Van Bijn, *Über Glycerinphosphorsäure und ihre Salze*. Die Abhandlung stellt die Einleitung dar zu einer demnächst zu veröffentlichenden Experimental-

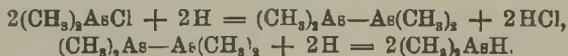
unters. und bringt eine ausführliche Zusammenstellung der über Glycerinphosphorsäure u. ihre Salze vorliegenden Literatur. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 905—11. 25/7. 929—35. 1/8. 954—59. 8/8. 969—77. 15/8.) HENLE.

W. Oechsner de Coninck und L. Arzalier, *Einwirkung löslicher Körper auf unlösliche*. Die Vf. erhitzen 1 Mol. *Bariumsulfat* mit einer konz. wss. Lsg. von 1 Mol. *Methylaminhydrochlorid* 650 Stdn. auf 90°; es trat keine Rk. ein. Erhitzen sie jedoch 1 Mol. BaSO₄ mit einer konz. Lsg. von 2 Mol. CH₃NH₂·HCl, so war schon nach 26 Stdn. eine bemerkbare Rk. eingetreten; es war wohl eine teilweise wechselseitige Umsetzung zwischen dem unl. BaSO₄ und dem sl. Methylaminchlorhydrat eingetreten. Ferner belichteten die Vf. 1 Mol. BaSO₄ in einer konz. wss. Lsg. von 2 Mol. *Kaliumchlorid* durch zwei Wintermonate, erhitzen dann 2 Monate auf 90—95° und belichteten dann wieder etwa einen Monat lang. Auch hierbei war eine merkliche Rk. eingetreten, wahrscheinlich wieder doppelte Umsetzung. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 577—78. [29/4.] Inst. de Chimie générale Montpellier.) BLOCH.

Maurice François, *Über ein Monomethylaminmagnesiumdoppelphosphat*. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 97—102. 1/8. — C. 1908. II. 294.) DÜSTERBEHN.

William M. Dehn, *Reaktionen der Arsine*. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 35. 1; C. 1905. I. 798.) Vf. bespricht zusammenfassend die Rkk. der *Arsine* und kommt zu dem Schlusse, daß diese Rkk. am besten durch die folgenden Annahmen erklärt werden können: 1. Die beiden reagierenden Substanzen enthalten ungesättigte (Partial- oder latente) Valenzen. 2. Es findet eine molekulare Vereinigung der beiden Substanzen statt. 3. Das Prod. der molekularen Vereinigung befindet sich infolge der Verteilung der Gesamtvalenzen der Kernelemente in einem instabilen Zustande, wodurch 4. eine Tendenz zur Umkehrung der Rk., 5. eine Tendenz zur Umlagerung und 6. eine Dissoziation des Produktes der molekularen Vereinigung in beständigere Verb. veranlaßt wird.

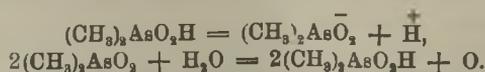
Experimentelles. I. Elektrolytische Reduktion von Arsinderivaten. Nach den Ergebnissen früherer Unterss. entsteht bei der Reduktion sowohl von *Kakodylchlorid* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1378), als auch von *Kakodyl* (DEHN, l. c.) Dimethylarsin als Endprod. Durch die vorliegenden Verss., deren Ausführung im einzelnen aus dem Original zu ersehen ist, wird den Nachweis erbracht, daß *Kakodyl* ein Zwischenprod. bei der Reduktion von *Kakodylchlorid* ist, und daß die Rk. in den folgenden Stadien verläuft:



Aus den Ergebnissen der Verss. mit *Kakodylchlorid* und *Kakodyl* u. aus dem Umstande, daß *Kakodylsäure* bei der Reduktion mit Zn u. HCl leicht in Dimethylarsin übergeführt werden kann, könnte geschlossen werden, daß auch die elektrolytische Reduktion der *Kakodylsäure* nach der Gleichung:



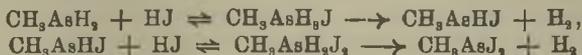
verlaufen müsse. In Wirklichkeit wird jedoch kein Arsin entwickelt. Wahrscheinlich entsprechen die Vorgänge den Gleichungen:



II. Primäre Arsine. Mit Elrick Williams. Studien mit gasförmigem,

primärem Methylarsin. Methylarsonsäures Na wurde durch Zn und HCl reduziert, das Gemisch aus H und gasförmigem *Methylarsin* in eine große, mit W. gefüllte Flasche geleitet, die so eingerichtet war, daß das Gasgemisch vor der Oxydation geschützt war, und Anteile desselben in HEMPELSche Gasbüretten geleitet werden konnten. In den HEMPELSchen Röhren wurde dann das Gasgemisch mit den betreffenden Reagenzien zusammengebracht.

H J. Die Verss. zeigen, daß die Rkk.:



langsam verlaufen (vgl. DEHN, l. c.) oder leicht umkehrbar sind. — Propyljodid. Die Rk. $\text{CH}_3\text{AsH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{J} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{AsH}_2\text{J}$ wurde sichergestellt. — AgNO_3 . Der bei Einw. von AgNO_3 -Lsg. entstehende schwarze Nd. besteht aus einem Gemisch aus Ag u. methylarsonsäurem Ag, $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Ag}$. — Bei Einw. von Methylarsinoxyd entsteht entsprechend der Gleichung:

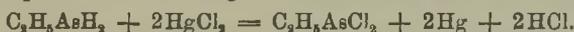


ein ziegelrotes Polymerisationsprodukt, dem wahrscheinlich die Konstitutionsformel $\text{CH}_3\text{As}-\text{AsCH}_3$ zukommt. — H_2S , gelbes Schwefelammonium, KNO_3 , KOH , NiCl_2 , $\text{CH}_3\text{As}-\text{AsCH}_3$ Formaldehyd, Essigsäure, Anilin, Nitrobenzol und Benzotrichlorid wirken auf gasförmiges Methylarsin nicht ein.

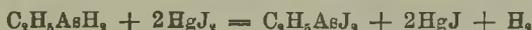
Äthylarsin. Jod. Die Rk.: $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsH}_2 + \text{J}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2 + \text{H}_2$ wurde sichergestellt. — Brom. Die Endrk. entspricht der Gleichung:



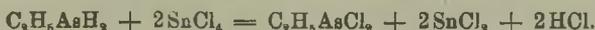
doch deuten sichere Anzeichen auf die B. von Zwischenprodd. hin. *Dibromäthylarsin*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$, Öl, Kp. 192° , Pt-Salz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2 \cdot \text{PtCl}_4$, gelblichweiße Krystalle. — Schwefel löst sich schnell in $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsH}_2$ unter B. eines viskösen Öles. Die Einw. entspricht der Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsH}_2 + \text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{AsS} + \text{H}_2\text{S}$. — HgCl_2 . Die Endrk. entspricht der Gleichung:



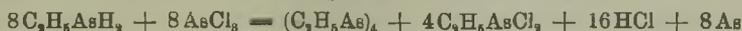
HgJ_2 wirkt entsprechend der Gleichung:



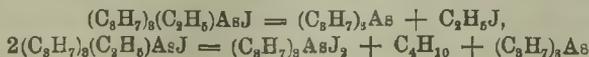
ein. — SnCl_4 . Die Endrk. entspricht der Gleichung:



Bei der Einw. von PCl_5 entsteht als Zwischenprodukt ein fester, orangegelber Körper, der von den Ausgangsmaterialien und vom Endprod. der Rk. $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$, verschieden ist. — AsCl_3 wirkt entsprechend der Gleichung:



ein. — Bei der Einw. von SbCl_3 in äth. Lsg. entsteht ein rotbrauner, amorpher Körper, der nach längerer Zeit schwarz wird und bei Aufarbeitung der Reaktionsprodd. entflammt. Die äth. Lsg. enthält neben $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ etwas unverändertes SbCl_3 . — Wasser wirkt bei 6-stünd. Erhitzen auf 180° , HCl (D. 1,20) bei 2-stünd. Erhitzen auf 70° nicht ein. — Beim Erhitzen mit *Isopropyljodid* auf 70° findet keine Kondensation statt, erst bei 3-stünd. Erhitzen auf 110° entsteht *Trisopropyläthylarsoniumjodid*, das sich beim F. entsprechend den Gleichungen:

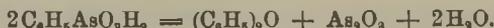


zers. — *n-Propyljodid* gibt bei der gleichen Temperatur *Tri-n-propyläthylarsoniumjodid* (erweicht bei 230°, schm. unter Zers. bei 237°), aus dem bei Einw. von HgJ_2 in alkoh. Lsg. $(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsHgJ}$ als hellgelber Nd. entsteht.

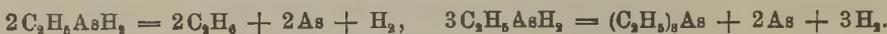
n-Propylarsin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{AsH}_2$, wurde in der üblichen Weise aus *n-Propylarsonsäure* durch Reduktion mit amalgamierten Zn und konz. HCl dargestellt. Entsprechend wurde aus Benzylarsonsäure *Monobenzylarsin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{AsH}_2$, erhalten. Schwach gelbe Fl., Kp.₇₆₃ 140°. Gibt mit PtCl_4 (10%₀ig. Lsg.) das Chlorplatinat, $\text{C}_7\text{H}_7\text{AsH}_4\cdot\text{PtCl}_4$, als schwarze, amorphe Masse. Bei der Oxydation des Arsins entsteht neben Benzylarsonsäure (F. 167°) das rote, *polymere Produkt* $(\text{C}_7\text{H}_7\text{As})_4$.

Tri-n-propylarsin, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{As}$, entsteht bei 1–2-stündigem Erhitzen von 103 g *n-Propylchlorid*, 120 g AsCl_3 u. 75 g Na am Rückflußkühler. Kp.₇₈ 158°, Kp.₉₀ 167°.

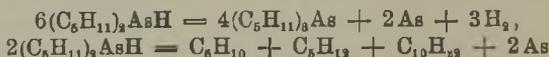
Zers. von Arsenderivaten durch Erhitzen. *Isoamylarsonsäure* ist unterhalb 240° beständig, bei 4-stünd. Erhitzen auf 285° zers. sie sich entsprechend der Gleichung: $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AsO}_3\text{H}_2 = 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. — *Phenylarsonsäure* (F. 150°) ist bei 3-stünd. Erhitzen auf 285° beständig u. zers. sich erst bei 24-stünd. Erhitzen auf 320° entsprechend der Gleichung:



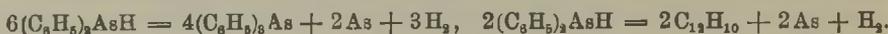
Monophenylarsin ist bei 180° beständig, oberhalb 240° zers. es sich nach der Gleichung: $3\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As} + 2\text{As} + 3\text{H}_2$. — *Methylarsin* ist bei 240° beständig, bei 3-stünd. Erhitzen auf 310° zers. es sich unter B. von Methan, As und H_2 . — *Äthylarsin* zers. sich bei 3-stünd. Erhitzen auf 235° entsprechend den Gleichungen:



Diisoamylarsin beginnt bei 220° sich entsprechend den Gleichungen:



zu zers. — *Diphenylarsin* ist unterhalb 245° beständig und zers. sich bei 3-stünd. Erhitzen auf 295° nach den Gleichungen:



Tri-n-propylarsin ist unterhalb 287° beständig, bei 2-stünd. Erhitzen auf 295° zers. es sich teilweise nach der Gleichung: $4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{As} = (\text{C}_3\text{H}_7\text{As})_4 + 4\text{C}_6\text{H}_{14}$. Entsprechend zers. sich *Triäthylarsin* bei 3-stünd. Erhitzen auf 265° teilweise unter B. von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{As})_4$ u. Butan. — *Benzylarsin* zers. sich bei 2-stünd. Erhitzen auf 250° nach der Gleichung: $4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{AsH}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{As})_4 + 4\text{H}_2$. — *Kakodyl* zersetzt sich bei 2-stünd. Erhitzen auf 340° nach der Gleichung:



Die B. von *Trimethylarsin* wurde durch Darst. der HgCl_2 -Verb. $[(\text{CH}_3)_3\text{As}]_2\text{HgCl}_2$ (weiße, perlmutterglänzende Blättchen aus W.) festgestellt und ergibt sich außerdem aus der B. von *Trimethylarsindibromid*, $(\text{CH}_3)_3\text{AsBr}_2$, bei Einw. von Br in Chlf. Orangerote, prismatische Krystalle, F. 94°, die sich an feuchter Luft schnell zers.

III. Reaktionen des Dimethylarsins. Mit **Burton B. Wilcox**. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 35. 1; C. 1905. I. 798.) Bei 1-stünd. Erhitzen von Isoamylen mit der äquimol. Menge *Dimethylarsin* auf 120° findet keine Einw. statt. Auch bei 2-monatlichem Stehen mit der äquimol. Menge Benzylchlorid in Ä. und bei 2-stünd. Erhitzen mit Metaphosphorsäure auf 95° treten keine Rkk. ein. — Bei Einw. von Phenylarsindichlorid entsteht *Dimethylarsinphenylarsindichlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$, weiße, kompakte Krystalle, die sich an der Luft schnell

zers. — Bei 5-stünd. Erhitzen mit der äquimol. Menge Diisoamylarsinchlorid auf 100° entsteht *Diisoamyltrimethylkakodyl*, $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$. — Mit *n*-Propyljodid vereinigt sich Dimethylarsin unter B. von *Dimethyl-*n*-propylarsoniumjodid*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{AsHJ}$, weiße Krystalle, wl. in CHCl_3 , das bei 2-stünd. Erhitzen mit überschüssigem Isoamyljodid auf 120° in *Dimethyl-*n*-propylisoamylarsoniumjodid*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{AsJ}$, übergeht.

Aus Diisoamylarsin und *n*-Propyljodid wurde durch 2-stünd. Erhitzen auf 160° *Diisoamyl-di-*n*-propylarsoniumjodid*, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{AsJ}$, dargestellt. Bei 2-stünd. Erhitzen von 1 Mol. Kakodyl mit 4 Mol. *n*-Propyljodid auf 140° entsteht *Dimethyl-di-*n*-propylarsoniumjodid*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{AsJ}$ (hellgelbe Krystalle). — *HgCl}_2*-Verb., $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{AsJHgCl}_2$, weiße Blättchen (aus h. W.).

Bei der Einw. von Acetyljodid auf Dimethylarsin entsteht wahrscheinlich ein Additionsprod., das unter B. von $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ und CH_3CHO zerfällt. Beim Schütteln der äth. Lsg. der Reaktionsprod. mit wss. HgCl_2 Lsg. wurde die *Verb.* $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}_2\text{O} \cdot \text{HgJCl}$ als voluminöser, weißer Nd. erhalten. — Chlorkohlensäure-äthylester wirkt entsprechend der Gleichung:



ein. Die Ggw. von Kakodylchlorid in den Reaktionsprod. ergibt sich aus der B. der *Verb.* $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}_2\text{O} \cdot \text{HgCl}_2$ beim Schütteln der äth. Lsg. mit wss. HgCl_2 -Lsg. — Die Endrk. bei Einw. von Schwefeldichlorid entspricht der Gleichung:



doch konnte die B. von Zwischenprod. nachgewiesen werden. — Arsen-trioxyd wirkt in der Hauptsache entsprechend der Gleichung:



ein. — Die Einw. von Arsen-trichlorid entspricht der Gleichung:

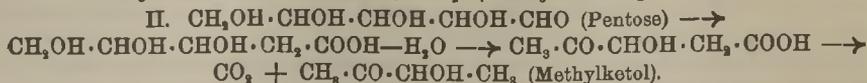
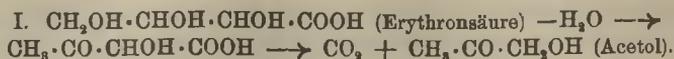


(Amer. Chem. Journ. 40. 88–127. Juli 1908. [5/8. 1907.] Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.)
ALEXANDER.

Walther Löb, Zur Kenntnis der Zuckerspaltungen. Erste Mitteilung. *Die Einwirkung von Zinkcarbonat auf Formaldehydlösungen.* Es werden die Gründe zusammengestellt, die den Vf. zur Aufstellung seiner Gärungshypothese, nach der zunächst eine Aufspaltung des Zuckermoleküls in (COH_2) -Reste eintritt und eine Synthese zwischen diesen Resten zu A. und CO_2 sich anschließt, geführt haben. Zur Prüfung der Möglichkeit dieser Auffassung wird das Verhalten des Formaldehyds u. des Zuckers unter denselben Bedingungen untersucht, um zu erfahren, ob Prodd., die bei dem Abbau des Zuckers auftreten, auch bei synthetischen Vorgängen aus Formaldehyd entstehen. — Die Resultate der vorliegenden Unters. sind:

1. Bei der Einw. starker KOH auf konz. Formaldehydlsgg. entstehen außer Methylalkohol und Ameisensäure Polyoxysäuren, nicht Milchsäure, Glycerinsäure, Glykolsäure, nicht die entsprechenden Aldehyde u. keine faßbaren Mengen flüchtiger neutraler Prodd. außer Methylalkohol. — 2. Bei der Einw. von ZnCO_3 auf konz. Formaldehydlsgg. bilden sich außer geringen Mengen Methylalkohol und Ameisensäure als flüchtige Prodd. Acetol und Methylketol; ferner Polyoxysäuren, Zucker (β -Acrose) und vielleicht Spuren von Milchsäure. — 3. Der primäre Prozeß der Zinkcarbonatrk. ist wahrscheinlich die Zuckerbildung. — 4. Auch Glucose liefert beim Kochen mit ZnCO_3 Acetol und Methylketol.

Während die B. der Polyoxysäuren noch unaufgeklärt ist, kommen für die Acetol- u. Methylketolbildung folgende Vorgänge als wahrscheinliche in Frage:



Zur Isolierung der flüchtigen Prodd. wird die Mischung von 100 ccm 40% ig. Formaldehydls. mit 20 g ZnCO_3 nach 70-stdg. Kochen am Rückflußkühler mit Wasserdampf behandelt, im Destillat werden durch Phenylhydrazin die Osazone gefällt und das *Methylglyoxaloszaron* von dem in A. swl. *Diacetylosazon* durch die verschiedene Löslichkeit in A. getrennt. Das Destillat zeigt Jodoformreaktion. Im Destillationsrückstand lassen sich die in A. unl. Ca-Salze der Polyoxysäuren nach Entfernung vom Zn und Behandlung mit CaCO_3 durch A. von dem entstandenen Zucker trennen. Spuren von Milchsäure scheinen durch Oxydation des Acetols zu entstehen. (Biochem. Ztschr. 12. 78—96. 22/7. [19/6.] Berlin. Biochem. Abtlg. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses) LÖB.

Johannes Scheiber, *Über die N-Alkylketoxime. IV.* (Forts. von LIEBIGs Ann. 357. 25. 39; C. 1907. II. 1967. 1968.) Es hat sich früher gezeigt, daß von den vielen untersuchten Ketonen nur Aceton, Acetessigester und Diacetyl faßbare Verbb. mit β -Hydroxylaminderivaten geben. Die hierbei entstehenden primären Additionsprodd. konnten nur beim Diacetyl in einigen Fällen isoliert werden, u. bei dreien von ihnen konnte die normale Molekulargröße ebullioskopisch, bezw. kryoskopisch festgestellt werden. Vf. versucht nun, mit Hilfe dieser Methode die B. dieser Verbb. auch in denjenigen Fällen festzustellen, wo ihre Isolierung nicht möglich ist. Auf diese Weise wurde in Bzl.-Lsg. die Einw. von β -Benzylhydroxylamin auf Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylbutylketon, Methylbenzylketon, Diäthylketon, Acetophenon, *m*-Nitroacetophenon, Methyläthylidketon und Benzil untersucht. Die Ergebnisse zeigen in den meisten Fällen mit Sicherheit, daß eine Addition stattfindet. Außerdem ergibt sich folgendes. Die Reaktionsfähigkeit des Acetons findet in seinen Homologen eine schnell zunehmende Schwächung. Methylbenzylketon zeigt die größte Neigung zur Rk. Ersatz von Methyl durch Äthyl oder Phenyl hebt die Additionsfähigkeit des Ketons auf. Methyläthylidketon reagiert momentan, Benzil gar nicht. Zur Erzielung direkt vergleichbarer Resultate wurden Verss. mit isotonischen Lsgg. angestellt (s. folgendes Ref.). Schließlich wurde die Wrkg. eines basischen Zusatzes kryoskopisch untersucht. Es ergab sich, daß die basischen Zusätze anscheinend nicht in dem erwarteten Maße beschleunigend wirken; beim Triäthylamin zeigen sich sogar Anzeichen von Behinderung. (LIEBIGs Ann. 362. 54—63. 9/7. [2/5.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von BECKMANN.) POSNER.

Johannes Scheiber und Paul Brandt, *Über die N-Alkylketoxime. V.* Die schon im vorhergehenden Ref. behandelte kryoskopische Unters. der Rk. zwischen Ketonen und β -Benzylhydroxylamin bei Abwesenheit und bei Ggw. von Basen wird hier zur Erzielung vergleichbarer, zahlenmäßiger Resultate in isotonischen Lsgg. fortgesetzt. Von Ketonen wurden untersucht: Aceton, Methyläthylketon, Methylbutylketon, Methylhexylketon, Diäthylketon, Methylbenzylketon und Acetophenon. Die zahlenmäßigen Ergebnisse und Kurven müssen im Original nachgesehen werden. Am reaktionsfähigsten ist Methylbenzylketon, dann folgt Aceton, dann Methylbutylketon und etwa gleichwertig Methyläthylketon und Methylhexylketon. Diäthylketon ist schon relativ träge. Bei Abwesenheit von Basen entstanden fast stets nur die Additionsprodd. (*N-Benzylketoximhydrate*). Bei Ggw. von Basen tritt nach der

Addition höchst wahrscheinlich Abspaltung von W. und B. von *N-Benzylketoximen* ein, deren Existenz danach mit ziemlicher Sicherheit bewiesen ist. (LIEBIGS ANN. 362. 64—77. 9/7. [2/5.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von BECKMANN.) POSNER.

Carl Thomae, *Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Methyläthylketon*. Erwiderung an Herrn WILHELM TRAUBE. Die Herbeiführung der Rk. (Arch. der Pharm. 243. 291 u. später; C. 1905. II. 115. 540. 555) gelang dadurch, daß das NH_3 nicht, wie beim Aceton, als Gas, sondern in Form seiner gesättigten alkoh. Lsg. zur Rk. gebracht wurde. Für dieses, auch von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 778; C. 1908. I. 1529) angewandte Verf. macht Vf. seine Prioritätsansprüche geltend, zumal da der Alkoholzusatz für die ganze Methode von einschneidender Bedeutung ist. Ein Unterschied der Verff. beider Autoren besteht nur in der Aufarbeitung; während Vf. die Base sofort zur Analyse brachte, reinigte sie TRAUBE über das saure Oxalat. — Vf. wollte sich durch seine Mitteilungen (vgl. auch Arch. der Pharm. 244. 641—64; C. 1907. I. 808. 809. 810) das Arbeitsfeld sichern. (Arch. der Pharm. 246. 373—77. 24/7. [30/5.] Göttingen.) JOST.

Carl Thomae, *Notiz zu meinen Veröffentlichungen über Ketonammoniakverbindungen*. Mit Bezug auf die Veröffentlichungen von TRAUBE (vgl. den Inhalt des vorstehenden Referates) erklärt Vf., daß seine Mitteilungen als vorläufige zu betrachten sind, da Publikationen über angekündigte Verss. noch ausstehen. (Arch. der Pharm. 246. 378. 24/7.) JOST.

W. A. Schmidt, *Über Mumienfettsäuren*. Alle Mumien, gleichgültig welchen Zeitalters, enthalten Fettsäuren, diejenigen der koptischen Periode (etwa 500 nach Chr.) nur höhere (einschließlich Ölsäure), die der XXI. Dynastie (etwa 1000 vor Chr.) daneben auch eine beträchtliche Menge niederer Fettsäuren, insbesondere *Butter-* u. *Capronsäure*. Die flüchtigen SS. finden sich teils frei im mumifizierten Gewebe, teils als Na-Salze in der *Trona*, der natürlichen ägyptischen Soda, mit der die Einbalsamierer die Körperhöhlen ausfüllten. Die letzteren SS. stammen jedoch nicht von einem der Trona beigemischten Fett her, sondern sind ebenso wie die frei vorkommenden allmählich aus den höheren SS. entstanden. Diese selbst haben sich durch Zers. des Gewebes gebildet, und zwar zum Teil aus dem Körperfett, zum Teil aus dem mumifizierten Eiweiß. Die B. der flüchtigen SS. darf hiernach nicht einer direkten Zers. des Eiweißes durch Fäulnis zugeschrieben werden. (Chem.-Ztg. 32. 769—70. 12/8. Kairo. Governm. School of Med.) HAHN.

J. M. Lovén, *Die optisch-aktiven Thiomilchsäuren und Thiodilactylsäuren*. Der Vf. hat mit den optisch-aktiven Formen des *Phenyläthylamins*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, (Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 305; C. 1905. II. 1583) Spaltverss. an Thiodilactylsäuren (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1132; C. 96. I. 1224) ausgeführt. Die Verss. mit der monosymmetrischen S., deren neutrales u. saures Salz gut kristallisieren, fielen ebenso wie die mit der leichter l. S., deren saures Salz nur schwierig kristallisiert, negativ aus. Doch konnte der Vf. die d- u. l-Thiodilactylsäure auf andere Weise erhalten und durch deren Zusammenbringen die monosymmetrische S. vom F. 125° gewinnen, welche somit, wie erwartet, die racemische Form darstellt, während die leichter l. bei 109° schmelzende inaktive S. meso-Form ist. Die durch Oxydation der Thiomilchsäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SH}$, erhaltene *Dithiodilactylsäure*, $[\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{S}_2$, bildet meist körnig-kristallinische Krusten, welche Mischkristalle von rac. u. meso-Säure sind. Durch Überführung über das neutrale K-Salz in das saure Salz des aktiven Phenäthylamins wurde dagegen hier eine Spaltung in die optisch entgegengesetzten Komponenten erzielt. Aus ihnen konnte

der Vf. durch Reduktion die entsprechenden aktiven Thiomilchsäuren und aus diesen mit α -Brompropionsäure ein Gemisch nahezu gleicher Mengen von aktiven und inaktiven Thiodilactylsäuren, $[\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{S}$, darstellen, welches durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden konnte.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von *rac. Thiomilchsäure* trägt der Vf. 2,5% ig. Na_2Hg in die mit verd. H_2SO_4 sauer gehaltene Lsg. von Trithiodilactylsäure unter Kühlung ein, bis kein H_2S mehr entweicht (2 Atome Na auf 1 Mol. Brenztraubensäure). Die beim Abdest. des Ä. hinterbleibende rohe S. versetzt der Vf. mit etwas W., dann ein wenig Eisensalz, dann mit K_2CO_3 bis zur schwach alkal. Rk. und läßt in flachen Schalen an der Luft stehen, bis die violettrote Farbe verschwunden ist. Das K-Salz der *rac. Dithiodilactylsäure* krystallisiert aus u. wird aus W. unter Vermeidung von Erwärmung umkrystallisiert. Löst man es im gleichen Gewicht W. und gibt die entsprechende Menge H_2SO_4 zu, so fällt die *rac. Säure* in feinen, voluminös gruppierten Nadeln aus. Zur Spaltung der letzteren übergießt man sie mit dem zehnfachen Gewicht von k. W. und fügt unter Rühren die zur B. des sauren Salzes nötige Menge d- oder l-Phenyläthylamin zu (ohne Erwärmen, da sonst die *rac.* Form in die *meso*-Form übergeht?). Es krystallisiert dann das Salz derjenigen Dithiodilactylsäure aus, die in dem gleichen Sinne dreht wie das zur Spaltung verwendete Phenäthylamin. Aus der entgegengesetzt drehenden Mutterlauge wird das Phenäthylamin als saures Sulfat abgedehnt, die *rac. S.* in Ä. gelöst, der Rückstand nach Abdunsten des Ä. in der 20fachen Menge W. gelöst, die Hälfte der Lsg. mit dem im gleichen Sinne drehenden Phenäthylamin genau neutralisiert und die andere Hälfte zugefügt. Es krystallisiert jetzt das Salz, das den optischen Antipoden vom vorhin erhaltenen bildet. Die Salze, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_3 + [\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{S}_n$, bilden seidglänzende Nadeln (aus 5 Tln. h. W.) und sind wl. in k. W. Durch verd. H_2SO_4 und Ausschütteln mit Ä. werden daraus die aktiven SS. gewonnen. *d-Dithiodilactylsäure*, glänzende, rhombische Tafeln, F. 116,5°; Löslichkeit etwa viermal so groß als bei der *rac.*; $[\alpha]_D^{15}$ in gesättigter wss. Lsg. = +429°. — Neutrales K-Salz; kleine zerfließliche Schuppen.

Trägt man in aktives Phenäthylaminsalz, das mit seinem fünffachen Gewicht W. übergossen ist, unter Rühren und Köhlen 2,5% ig. Na_2Hg ein (4 Atome Na auf 1 Mol. Salz), bis die H-Entw. aufgehört hat, entfernt das Phenäthylamin durch Abheben und Ausäthern, so erhält man *aktive Thiomilchsäure* auf die gleiche Weise, wie oben angegeben. Der Vf. isolierte so *l-Thiomilchsäure* und reinigte sie durch Dest. im Vakuum; Kp.₁₅ etwa 99,5—101°; D._{19,2} 1,193; $[\alpha]_D^{15} = -45,47^\circ$ (im Vergleich zur Dithiosäure auffallend niedrig). — *l-Quecksilberthiomilchsäure*, $[\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{S}_2\text{Hg}$; haarfeine Nadeln (aus h. W.), swl. in k. W. — *Thiodilactylsäure*; mit BaCl_2 entsteht ein Gemisch der Ba-Salze von aktiver und *meso*-Säure, das mit H_2SO_4 zerlegt, mit einem Körnchen *meso*-Thiodilactylsäure versetzt, zuerst diese ausscheidet und beim Abkühlen unter 0° aktive S. (43%) auskrystallisieren läßt. d- u. l-Thiodilactylsäure bilden große, glasglänzende, rhombische, durch ein Flächenpaar abgeschnittene Prismen vom F. 117°, l. in 2,186 Tln. W. von 13° (*meso*-Säure l. in 2,438 Tln. W. von 14°), $[\alpha]_D^{19}$ der gesättigten wss. Lsg. = -188,8—190°. l-Thiodilactylsäure entsteht auch in geringer Menge aus dem Na-Salz der rechtsdrehenden α -Brompropionsäure und Na_2S . Es wird also beim Austausch von Brom gegen Schwefel die *Drehungsrichtung* umgekehrt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 63 bis 73; 4/7. [Mai.] Univ.-Lab. Lund.)

BLOCH.

A. Scholz, Über Ferro- und Ferridoppelsalze mehrbasischer Säuren. Vf. prüft auf Veranlassung von SKRAUP, ob auch andere Säuren wie die Oxalsäure gelbe Ferro- und grüne Ferridoppelsalze bilden. Es gelang die Darst. der malonsauren Doppelsalze. Ferro-K- und NH_4 -Malonat stimmen bezüglich Farbe, Löslichkeit

und Oxydationsfähigkeit überein. Ferri-K-, Na- und NH_4 -Malonat entsprechen sich in Krystallwassergehalt, Farbe und Krystallgestalt; abweichend ist die viel größere Löslichkeit des Ferri- NH_4 -Salzes. — Bei den übrigen untersuchten SS. erfolgte bei den Verss. zur Darst. der Ferrodoppelsalze immer Oxydation. In den meisten Fällen ließ sich aber doch der Farbenumschlag in Gelb konstatieren, so daß anzunehmen ist, daß alle diese sehr unbeständigen Ferrodoppelsalze gelb gefärbt sind wie die der Malon- und Oxalsäure. — Bei den Verss. zur Darst. der Ferridoppelsalze bildete sich bei der Essigsäure das einfache Ferrisalz, während Bernsteinsäure, Glutarsäure, Fumar- und Maleinsäure die basischen Ferrisalze gaben. Das maleinsäure basische Ferrisalz fällt zum Unterschied von den anderen nur beim Erwärmen der Lsg. aus.

Kaliumferrooxalat, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (vgl. EDER, VALENTA, C. 80. 813), durch Kochen von Ferrooxalat mit einer K-Oxalatlg. im CO_2 -Strom; goldgelbe, glänzende, durchsichtige Krystalle, trocken, ziemlich luftbeständig, feucht leicht oxydabel. — Kaliumferrioxalat, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, aus Ferri- und K-Oxalat bei Ggw. von etwas Oxalsäure; smaragdgrüne Krystalle. — Doppelsalze der Malonsäure: Ferro-K-Salz, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht am besten aus Ferrojodid- und K-Malonatlg. in einer CO_2 -Atmosphäre; goldgelbe Krystalle, in CO_2 haltbar, leicht oxydabel; ll. in luftfreiem W. — K-Ferrisalz, $\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, aus FeCl_3 und K-Malonat nicht gut rein zu erhalten; entsteht am besten aus 1 Mol. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $1\frac{1}{2}$ Mol. K-Malonat und $1\frac{1}{2}$ Mol. Malonsäure. Smaragdgrüne, große Krystalle (aus W.), ll. in W., l. in A. — Beim Mischen von 1 Mol. FeJ_2 und 2 Mol. Na-Malonat geht die grüne Farbe sofort in Gelb über; die Fl. trübt sich aber trotz Luftabschluß, und das Na-Ferrosalz ist nicht fest zu erhalten. — Na-Ferrisalz, $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Malonsäure und Na-Malonat; smaragdgrüne, durchsichtige Krystalle (aus W.), sl. in W. — NH_4 -Ferrosalz, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus FeJ_2 + NH_4 -Malonat; gelbliche Krystalle (aus W.), l. in W. unter teilweiser Zers.; färbt sich an der Luft rasch braun. — NH_4 -Ferrisalz, $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Malonsäure + NH_4 -Malonat; smaragdgrüne Krystalle (aus W.), sl. in W. — Die aus 1 Mol. Ferrichlorid und 3 Mol. K-Maleinat entstehende blutrote Fl. gibt beim Erwärmen auf dem Wasserbad einen Nd., der sich beim Erkalten wieder löst. Beim Absaugen der h. Fl. hinterbleibt ein amorpher Körper der Zus. $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)$. (Monatshefte f. Chemie 29. 439—50. 27/6. [9/4. *] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Erich Benary, Über den Chloracetylcyanessigester und seine Derivate. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1079; C. 1907. I. 1249). Bei der Einw. von Chloracetylchlorid auf Cyanessigester entsteht der Chloracetylcyanessigester, in analoger Weise die Bromverb. Sie besitzen stark saure Eigenschaften, die der Methinwasserstoff unter dem Einfluß der benachbarten negativen Radikale erlangt. Bei der Umsetzung mit sekundären Aminen tritt einfacher Austausch von Cl gegen den basischen Rest ein, beim Ammoniak hingegen findet gleichzeitig Alkoholaustritt statt und es tritt Ringschluß ein. Bei Anwendung von Äthylamin erhält man den α -Cyan- γ -äthylaminoacetessigester und gleichzeitig die cyclische Verb. Der Ringschluß wird demnach durch am N haftende Radikale erschwert, bei den angewandten aromatischen primären Aminen entstanden ringförmige Substanzen überhaupt nicht in faßbarer Menge. Während die cyclischen Verbb. mit neutralem N stark sauer sind, reagieren die durch einfachen Austausch des Cl entstandenen auf Lackmus neutral. Es sind gut krystallisierende hochschmelzende Substanzen, deren salzsaure Salze durch Soda zerlegt werden. Gleichzeitig besitzen sie schwach saure Eigenschaften, was besonders bei der Piperidinverb. besonders deutlich wird (vgl. den experimentellen Teil). Eine Carbonylgruppe ließ sich mit Ketonreagenzien nicht nachweisen; möglicherweise liegen daher diese Verbb. in der Enolforn vor, wenn

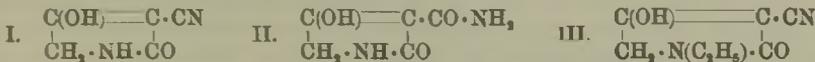
auch die saure Natur dafür nicht als Beweis gelten kann (vgl. RABE u. SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 872; C. 1908. I. 1706); daß aber besondere Neigung in der Enolform zu reagieren vorhanden ist, geht daraus hervor, daß bei Umsetzung des Chloracetylcyanessigesters mit tertiären Aminen sich betainartige Prodd. bilden. — Bei der Rk. des Chloracetylcyanessigesters mit Phenylhydrazin trat eine Spaltung ähnlich der bei den Acetylcyanessigestern (vgl. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 1193; C. 95. II. 83) beobachteten ein.

Experimentelles. *Chloracetylcyanessigsäureäthylester*, $C_7H_9O_3NCl = ClCH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. aus Cyanessigester + Na in äth. Lsg. und Chloracetylchlorid unter Eiskühlung; Reinigung über das Cu-Salz, das durch Behandeln mit Ä. und Schwefelsäure zerlegt wird; aus PAe. Nadeln, F. 42—43°, ll. in allen organischen Solvenzien, nur mäßig in PAe., swl. in W.; reagiert auf Lackmus stark sauer, ll. in Soda, färbt $FeCl_3$ stark rot; wird beim Kochen mit W. zers., von k. NaOH nicht angegriffen. Cu-Salz: $Cu(C_7H_9O_3NCl)_2$, aus absol. A. saftgrüne Kryställchen, F. 171—172° unter lebhafter Zersetzung. — *Bromacetylcyanessigsäureäthylester*, $C_7H_9O_3NBr$, B. in analoger Weise; Nadeln (aus PAe.), F. 59—61°; in allen übrigen Solvenzien ll., wl. in W., färbt $FeCl_3$ rot, reagiert stark sauer; Cu-Salz: aus absol. A. grüne, prismatische Körnchen, F. 163—164° unter lebhafter Zers. — *Chloracetylcyanessigsäuremethylester*, $C_6H_7O_3NCl$, B. in analoger Weise unter Verwendung von Cyanessigsäuremethylester; das Cu-Salz wird in Ä. suspendiert u. mit H_2S zerlegt; aus PAe. Körnchen, F. 72—73°; l. in Ä., A. und PAe., ll. in Chlf. und Bzl., wl. in W. Cu-Salz: aus Methylalkohol grüne Nadelchen, zers. sich bei 188—189°.

α -Cyan- β -äthoxy- γ -chlorcrotonsäureäthylester, $C_8H_{11}O_3NCl = ClCH_2 \cdot C(OC_2H_5) \cdot C(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. aus dem Ag-Salz des Chloracetylcyanessigesters + Jodäthyl in Ä.; aus Ä. harte, farblose Nadeln, F. 93—94°, färbt nicht $FeCl_3$, l. in A., Ä., ll. in Bzl., Essigester, wl. in PAe., W. Fügt man zu seiner Lsg. in A. alkoh. Ammoniak hinzu, so fällt auf Zusatz von W. der *α -Cyan- β -amino- γ -chlorcrotonsäureäthylester*, $C_7H_9O_3N_2Cl = ClCH_2 \cdot C(NH_2) \cdot C(CN) \cdot COOC_2H_5$, aus; aus A. + W. Krystallpulver, F. 128—129°; l. in A., A., wl. in PAe., W.; zeigt neutrale Rk., ist unl. in SS. u. Alkalien; er entsteht ebenso auch aus dem Prod., das aus dem Chloracetylcyanessigester mit Jodmethyl erhalten wird, woraus die Stellung der NH_2 -Gruppe hervorgeht. — *α , γ -Dicyanacetessigsäureäthylester*, $C_8H_9O_3N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. aus Chloracetylcyanessigester und einer Lsg. von KCN in W. bei 50—60°; beim Ansäuern fällt die Cyanverb. aus; aus Ä. farblose Nadeln, F. 87 bis 89°; l. in W., wl. in Ä., leichter in Chlf., A., Essigäther; $FeCl_3$ erzeugt blutrote Färbung; mit Kupferacetat entsteht ein wl., grünes Salz. — *Benzaldicyanacetessigester*, $C_{15}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH \cdot C(CN) \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. aus dem Cyanid + Benzaldehyd in einer Lsg. von KOH in A. Aus Essigester schwefelgelbe Nadeln, F. 145—146° unter vorübergehendem Sintern; wl. in W., Ä., A., leichter in Essigester und Chlf.; reagiert sauer, l. in Soda, wird durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt; beim Erwärmen mit NaOH wird Benzaldehyd abgespalten. Die gleiche Substanz entsteht auch mit Piperidin als Kondensationsmittel. Hiermit gewinnt man auch leicht aus dem Cyanid und Zimtaldehyd den *Cinnamaläcyancetessigester*, $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C(CN) \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, aus absolutem A. orangefarbene, verfilzte Nadeln, schm. bei 159—160° unter vorübergehendem Sintern zu einer roten Fl.; wl. in A., Ä., sl. in Essigester, Bzl., unl. in W.

Die folgenden durch Umsetzung des Chloracetylcyanessigesters mit Basen entstandenen Verb. reduzieren alle ammoniakal. Ag-Lsg. in der Wärme mehr oder weniger leicht und werden durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — *4-Cyan-3-keto-5-pyrrolidon*, $C_5H_4O_3N_2$ (I), B. aus Chloracetylcyanessigester und wss. Ammoniak unter Zusatz von NaOH, was sich bei allen diesen Umsetzungen empfiehlt; aus wenig h. W. fast farblose, harte Körnchen; beginnt sich bei 210° unter Bräunung zu zers.,

schm. völlig bei 220–221°; wl. in den üblichen organischen Solvenzien, all. in k., all. in h. W. Ag Salz: $\text{AgC}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, Nadelchen. Beim Kochen mit Baryt wird das Cyanid nicht angegriffen; beim Kochen mit 30%ig. KOH entsteht das K-Salz des 4-Carbamino-3-keto-5-pyrrolidons, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3$ (II); das Amid selbst fällt beim Ansäuern der Lsg. in w. W. aus; aus h. W. mkr. Prismen, die sich bei 215° unter vorhergehender Bräunung lebhaft zers.; swl. in Ä. A., k. W.; gibt mit AgNO_3 keine Fällung. — Versetzt man die Chlorverb. mit NaOH und wss., 33%ig. Äthylaminlsg., so scheidet sich nach 24 Stdn. ein weißes Krystallmehl ab, das den α -Cyan- γ -äthylaminoacetessigsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, bildet; aus absolutem A. kleine Nadeln, beginnt sich bei 215° unter Bräunung zu zers., schm. völlig bei 225°; wl. in Ä., Bzl., A., Chlf, k. W., scheidet sich aus h. W. in langen Nadeln ab; reduziert in der Wärme leicht FEHLINGSche Lsg., $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, aus A. weiche, verfilzte Nadelchen, zers. sich lebhaft bei 173 bis 174°, ll. in W. Aus der alkoh. Lsg. des Esters mit Natriumäthylat fällt auf Zusatz von Ä. das Na-Salz als voluminöse, flockige, an der Luft zerfließende M. aus. — Dampft man das Filtrat der eben beschriebenen Substanz im Vakuum fast bis zur Trockne ein, nimmt in W. auf und säuert an, erhält man das 1-Äthyl-4-cyan-3-keto-5-pyrrolidon, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ (III), aus wenig h. W. kleine, vielfach ver-



wachsene Blättchen; die Substanz beginnt bei 200° sich zu bräunen, zers. sich von da ab allmählich und schm. völlig bei 228°; ll. in W., l. in A., swl. in Ä., PAe., Bzl. Ammoniumsalz, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, aus A. + Ä., weißes Krystallpulver, F. 194–195°.

α -Cyan- γ -anilidoacetessigsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, B. aus Chloracetylcyanessigeste + NaOH + Anilin; aus A. farblose Blättchen, die sich bei 212–213° zers.; wl. in Ä., Bzl., l. in A., Eg., Chlf., swl. in k. W. Das Hydrochlorid bildet aus w., HCl-haltigem A. farblose Nadeln, F. 182–183° unter lebhafter Zers. — α -Cyan- γ -o-methoxyphenylaminoacetessigsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, B. in analoger Weise aus Anisidin; aus absol. A. weiße Nadelchen, F. 207–208° unter vorhergehendem Erweichen, l. in A., ll. in Chlf., Eg., wl. in Ä., Bzl., W. — α -Cyan- γ -piperidoacetessigsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_5\text{H}_9\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, B. in analoger Weise aus Piperidin, aus h. W. farblose Nadeln, die sich unter vorhergehendem Sintern bei 215–216° zers.; wl. in allen organ. Solvenzien und k. W. Hydrochlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, F. 159–160° unter Zers.; Na-Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$, aus der alkoh. Lsg. des Esters und Natriumalkoholat vierseitige Blättchen, die sich gegen 300° bräunen, bei 310° unter starker Zers. schm. u. luftbeständig sind; l. in w. W. mit stark alkal. Rk., beim Einleiten von CO_2 scheidet sich der freie Ester ab. Cu-Salz, $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Cu}$, wl., blauer Nd., zers. sich bei 226–227°. — α -Cyan- γ -dimethylaminoacetessigsäureäthylester, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, B. in analoger Weise unter Anwendung von 33%ig. wss. Dimethylaminlsg.; aus absol. A. feine Nadeln, F. 208–209° unter Zers.; ll. in W., Eg., wl. in A., swl. in Ä., Bzl., Chlf. Das Hydrochlorid bildet aus HCl-haltigem A. Aggregate nadelförmiger Krystalle, F. 143–144°; das Cu-Salz, $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2)_2$, violett Pulver, zers. sich bei 226–227°.

Trimethylbetain des Acetylcyanessigsäureäthylesters, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}$

$\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. B. in analoger Weise unter Anwendung von 33%ig. wss. Trimethylaminlsg.; aus absol. A. umkrystallisiert, F. 205–206° unter Zers.; aus wenig h. W. hexagonale Plättchen ohne Krystallwasser; ll. in W., wl. in allen organ. Substanzen außer Eg.; wird nicht durch k. NaOH angegriffen; die wss. Lsg. reagiert neutral und schmeckt stark bitter. Die Substanz ist auffallend schwach basisch,

wodurch die direkte B. von Cl-freier Substanz erklärlich ist. — *Pyridinbetain des Acetylcyanessigsäureäthylesters*, $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot C : C(CN) \cdot COOC_2H_5$, B.

aus der Chlorverb., W. und Pyridin; aus h. W. vielfach verwachsene, keilförmig zugesetzte Krystalle, die sich unter vorhergehender Bräunung unter allmählichem Sintern bei 250—251° zers.; nicht merklich l. in k. W., swl. in den üblichen organ. Solvenzien. — Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Chloracetylcyanessigeste in wss. Lsg. bildet sich das α -Phenylhydrazido- β -acetylphenylhydrazin, $C_{14}H_{16}ON_4$ (vgl. RUPE u. ROESLER LIEBIGS Ann. 301 92; C. 98. II. 431), aus A. farblose Blättchen, F. 178°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2399—2411. 11/7. [29/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Robert Behrend und Friedrich Lohr, *Über die Phenylhydrazone der Glucose*. Der eine der Vff. hat früher (BEHREND, LIEBIGS Ann. 353. 110; C. 1907. I. 1535) die Darst. zweier *Phenylhydrazone der Glucose* beschrieben. Es hat sich nun gezeigt, daß die bei 106—107° schm. Verb. kein Phenylhydrazon, sondern eine lockere Verb. aus 2 Mol. eines Phenylhydrazons mit 1 Mol. Phenylhydrazin ist. Das zugrunde liegende Hydrazon wird jetzt als β -Hydrazon bezeichnet. Das frühere β -Hydrazon von SKRAUP ist ein Gemisch dieses Hydrazons mit etwas α -Hydrazon. Das β -Hydrazon bildet noch eine andere Phenylhydrazinverb., die aus je 1 Mol. zusammengesetzt ist. Beide Hydrazone bilden beim Erhitzen mit Pyridin eine Pyridinverb. des β -Hydrazons, so daß man das α -Hydrazon in das β -Hydrazon umwandeln kann. Die beiden Hydrazone sind linksdrehend, erhitzt man sie aber in Pyridinlsg., so beobachtet man Rechtsdrehung. Wahrscheinlich entsteht hierbei das noch nicht isolierte dritte rechtsdrehende Isomere. Die beiden isolierten Hydrazone sind wahrscheinlich echte Hydrazone im Sinne von Syn- und Antiform.

Experimenteller Teil. *Glucose- α -phenylhydrazon*. Wird am besten aus 20 g Glucose in 5 g W. + 15 g Eg. mit 15 g Phenylhydrazin in 160 ccm absol. A. durch Stehenlassen bei 20° erhalten. Fast farblose, zu Drusen vereinigte Blättchen; zll. in k. W., swl. in k. A. und Ä. F. 159—160°. $[\alpha]_D^{19}$ anfangs = -7,16°, schließlich = -49,40° (0,9744 g Substanz in 25 ccm W.). Der Mittelwert für die Enddrehung aus mehreren Verss. = -51,2°. Anfangsdrehung bei Ggw. einer Spur Pyridin = -85,40°. In Pyridinlsg. ist die Anfangsdrehung fast dieselbe; sie geht so langsam zurück, daß sich die Enddrehung bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestimmen läßt. *Verb.* ($C_{12}H_{18}N_2O_6$), $C_6H_5N_2$ (2 Mol. Glucose- β -phenylhydrazon + 1 Mol. Phenylhydrazin). Die früher (l. c.) als β -Hydrazon beschriebene Verb. vom F. 106—107°. Aus 3 g α - oder β -Glucose in 1,5 g W. mit 6 g Phenylhydrazin in 20 ccm absol. A.; l. in A. unter Dissoziation; swl. in Ä., Bzl., Chlf. $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. anfangs = -4,40°, schließlich = -48,20°. — *Verb.* $C_{11}H_{18}N_2O_6$, $C_6H_5N_2$ (1 Mol. Glucose- β -phenylhydrazon + 1 Mol. Phenylhydrazin). Aus 3 g Glucose und 9 g Phenylhydrazin. Farblose Prismen aus A. F. 86—87°; ll. in W. unter Abspaltung von Phenylhydrazin. Mit A. entsteht die Verb. ($C_{12}H_{18}N_2O_6$), $C_6H_5N_2$; swl. in Ä. $[\alpha]_D$ in ca. 4%ig. wss. Lsg. anfangs = -2,82°, schließlich = -28,45°. — *Pyridinverb. des Glucose- β -phenylhydrazons*, $C_6H_{12}O_6NNHC_6H_5$, C_6H_5N . Aus dem α - oder β -Hydrazon oder einer der Phenylhydrazinverb. beim Erhitzen mit Pyridin. Trapezförmige Täfelchen aus Pyridin. F. 100—101°; swl. in Ä., l. in W. und A. unter Abspaltung von Pyridin. $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. (0,8150 g in 25 ccm) anfangs = -3,38°, schließlich = -32,21°. — *Glucose- β -phenylhydrazon*, $C_6H_{12}O_6N \cdot NHC_6H_5$. Aus der Pyridinverb. oder aus der Phenylhydrazinverb. beim mehrtägigen Stehen mit absol. A. Farblose, prismatische Nadelchen. F. 140—141° (unkorr.); zwl. in k. W., wl. in k. A., zll. in h. A., swl. in Ä. $[\alpha]_D^{19}$ anfangs = -4,52° (0,8015 g

in 25 ccm W. mit einer Spur Pyridin), schließlich = $-53,74^{\circ}$ (1,1073 g in 25 ccm W.). In Pyridinlsg. zeigt sich anfänglich geringes Ansteigen der Linksdrehung, dann Übergang zur Rechtsdrehung bis $+7,51^{\circ}$, dann wieder langsamer Rückgang. Geht beim Umkrystallisieren aus A. und etwas Eg. bei Zimmertemperatur in das α -Hydrazon über. Letzteres, mit A. gekocht u. dann im Eischrank auskrystallisiert liefert wieder β -Hydrazon. (LIEBIGS Ann. 362. 78—114. 9/7. Hannover. Organchem. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

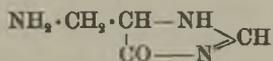
H. Bierry und J. Giaja, *Über die diastatische Zersetzung der Lactose und Maltose und ihrer Derivate*. Es wurden vergleichende Verss. angestellt über die Einw. von tierischer *Lactase* und *Maltase* verschiedener Herkunft auf Lactose und Maltose selbst und auf Derivate dieser Zucker; die verwandte *Lactase* u. *Maltase* wurden einmal aus Darm oder Pankreas eines Säugetiers, ein zweites Mal aus dem Gastrointestinalsaft eines Mollusks gewonnen. Ließ man macerierten Darm eines Kuh- oder Schafsfötus unter Zusatz eines Antisepticums 2—5 Tage auf das Lacton der von E. FISCHER u. J. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 361; C. 89. I. 419) dargestellten Lactobionsäure einwirken, so wurde dies nur sehr wenig angegriffen, wogegen Lactose unter denselben Bedingungen vollständig hydrolysiert wurde. Der verdauende Saft der Weinbergsschnecke dagegen bewirkte eine Aufspaltung sowohl der Lactobionsäure wie auch der Lactose und selbst des Lactosazons unter B. von Galaktose und Gluconsäure; daß diese Wrkg. in der Tat der im Saft enthaltenen Lactase zuzuschreiben ist, wird dadurch bewiesen, daß durch Erhitzen des Saftes auf 70° sein Hydrolysiervermögen gegenüber Lactobionsäure und Lactose zerstört wird. — Ähnlich ausgeführte Verss. mit Maltose und der nach E. FISCHER und J. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1941; C. 89. II. 682) hergestellten Maltobionsäure ergaben analoge Resultate. Durch macerierten Hundedünndarm wird Maltose rasch zers., das Lacton der Maltobionsäure aber nur sehr wenig hydrolysiert, wogegen der Saft der Weinbergsschnecke in beiden Fällen hydrolysierend einwirkt und auch Maltosazon unter B. von Glucose und Glucosazon zers. — Die Verss. lehrea, daß Funktion und chemische Struktur der der Verdauung unterworfenen Substanz auf die durch Lactase u. Maltase hervorgebrachten hydrolytischen Rkk. von wesentlichem Einfluß sind, u. daß andererseits in der Wrkg. dieser beiden tierischen Diastasen je nach ihrer Herkunft spezifische Unterschiede bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 268—70. 27/7.)* HENLE.

Julius Tafel und Rudolf Mayer, *Hydrolyse von Xanthenen und Desoxyxanthenen*.

Der Unterschied, welcher in der Spaltbarkeit der Desoxyxanthine durch Mineralsäuren (vgl. TAFEL, DODT, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3752; C. 1907. II. 1402) beobachtet worden ist, veranlaßte die Vff. zu einer systematischen Unters. dieser Bk. Es wurde gefunden, daß nicht nur ein quantitativer Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch eine qualitative Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes vorliegt. Das Desoxyxanthin und alle in der Stellung 3 nicht methylierten Desoxyxanthine werden bei gelindem Erwärmen mit SS. leicht unter B. von CO_2 , NH_3 und 5-Amikomethyl-4-imidazolonderivaten gespalten. Beim Desoxyxanthin, Desoxyheteroxanthin und Desoxyparaxanthin verläuft die Spaltung unter gleichen Bedingungen mit nur unwesentlich verschiedener Geschwindigkeit. Weit beständiger gegen SS. sind die Desoxyxanthine aus 3-Methylxanthin, Theobromin, Theophyllin und Kaffein; tritt eine Spaltung ein, so verläuft sie weit komplizierter und führt zu nicht definierbaren Prodd. — Es wurde ferner die Spaltbarkeit der Desoxyxanthine durch Baryt untersucht u. mit derjenigen der Xanthine verglichen. Nach den Verss. von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3269; C. 99. I. 339) über die Spaltung der Xanthine mit KOH war es wahrscheinlich, daß die

Spaltbarkeit mit der Acidität der Xanthine in direktem Zusammenhange stehe. Diese einfache Beziehung kann aber auf Grund der Aciditätsbest. von WOOD (Journ. Chem. Soc. London 89. 1839; C. 1907. I. 541) nicht bestehen. Die Resultate der Verss. der Vf. gehen mit denjenigen von E. FISCHER mit KOH ganz parallel. Eine einfache Beziehung zwischen Acidität u. Spaltbarkeit ließ sich weder bei den Xanthinen, noch bei den Desoxyxanthinen feststellen. Die Regel, welche für die Xanthine wenigstens angenähert gilt, daß die Spaltbarkeit mit der Zahl der Methylgruppen wächst, gilt bei den Desoxyxanthinen nicht. Eine einfache Beziehung zwischen Spaltbarkeit durch alkal. Hydrolyse und der Stellung der Methylgruppen, wie sie für die Säurehydrolyse der Desoxyxanthine gefunden worden ist, läßt sich weder für die Xanthine, noch für die Desoxyxanthine ableiten. (Näheres vgl. die Tabellen III. u. IV. im Original.)

Isolierung der Spaltprodukte der Desoxyxanthine durch Säurehydrolyse. Zur quantitativen Best. der Kohlensäure und des Ammoniaks wurden die Basen mit einer gewogenen Menge 20%ig. H₂SO₄ erwärmt, die Kohlensäure wurde in einem Kaliapp. zur Absorption gebracht u. das Ammoniak durch Titration der Spaltflüssigkeit mittels Barytflsg. bestimmt. Der quantitative Verlauf der Spaltung wurde für Desoxyxanthin, Desoxyheteroxanthin u. Desoxyparaxanthin festgestellt. — Für die Gewinnung der Aminomethylimidazolonsalze aus den Desoxybasen wird zweckmäßig HCl statt H₂SO₄ angewandt. — Beim Erwärmen von Desoxyheteroxanthin mit konz. HCl auf dem Wasserbade erhält man das salzsaure Salz des *1-Methyl-5-aminomethyl-4-imidazolons*. Die aus dem Salz durch NaOH gewonnene freie Base, C₆H₉ON₃ (Zus. analog der untenstehenden Formel), wird aus A. durch Ä. als eine weiße, flockige M. gefällt, die sich in W. sehr leicht zu einer stark alkal. reagierenden Fl. löst. — C₆H₉ON₃·HCl. Nadeln, sill. in W., swl. in A. und anderen organ. Solvenzien. Die wss. Lsg. entfärbt Bromwasser sofort. Das Salz gibt mit Chlf. und alkoh. KOH die Isonitrilrk. — (C₆H₉ON₃·HCl)₂PtCl₄. Gelbrote Nadeln, l. in h. W. — Pikrat, C₆H₉ON₃·C₆H₃O₇N₃. Gelbe, lanzettförmige Kristalle, ll. in h. W., wl. in A. und Aceton, unl. in Ä. — Das Hydrochlorid des



5-Aminomethyl-4-imidazolons, C₄H₇ON₃, HCl (siehe nebenstehende Formel) wird auf analogem Wege aus Desoxyxanthin gewonnen und zeigt ähnliche

Eigenschaften wie obiges Hydrochlorid. — Bei der Spaltung des Desoxyparaxanthins mit HCl bei 80° wird das salzsaure *1-Methyl-5-methylaminomethyl-4-imidazolons*, C₈H₁₁ON₃·HCl, erhalten; Nadeln aus W. durch Ä. + Ä. — Deoxytheophyllin u. Desoxykaffein gaben beim Erhitzen mit 20%ig. H₂SO₄ oder konz. HCl ölige oder harzige Prodd., aus welchen sich definierbare Verbb. nicht isolieren ließen.

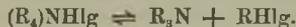
Reaktionsverlauf bei der Säurehydrolyse der Desoxyxanthine. Bei dem Desoxyxanthin, Desoxyheteroxanthin u. Desoxyparaxanthin wurde der Reaktionsverlauf durch Best. der CO₂-Mengen ermittelt, die in gleichen Zeitintervallen aus je 1/1000 Mol. der Base durch Erwärmen mit 2 ccm einer 20%ig. H₂SO₄ auf 58,5° erhalten wurden. Das Ergebnis dieser Messungen ist bereits oben mitgeteilt (vgl. Tabellen im Original). An dem Desoxyparaxanthin wurde der Reaktionsverlauf, ferner durch Best. des in bestimmten Zeitintervallen unter gleichen Bedingungen gebildeten NH₃ festgestellt. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung der hier erhaltenen Werte mit den durch CO₂-Best. ermittelten. — Desoxytheobromin wurde unter gleichen Bedingungen zu 78%, Desoxykaffein zu 92% unverändert wiedergewonnen.

Der Reaktionsverlauf der Hydrolyse durch Ba(OH)₂ bei den Xanthinen und Desoxyxanthinen wurde durch die Geschwindigkeit der Spaltung ermittelt. Letztere wurde durch die Wägung des Bariumcarbonats gemessen, welches in gleichen Zeitintervallen aus gewogenen Mengen der Basen durch Erhitzen mit

krystallisiertem Ba(OH)₂ und W. in strömendem Wasserdampf erhalten wird. Über die Ergebnisse s. Einleitung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2546—56. 25/7. [29/6.] Würzburg, Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

E. Wedekind und F. Paschke, *Der Mechanismus der Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze und der Lösungszustand quartärer Ammoniumsalze*. (33. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.) Bezüglich der 32. Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1029; C. 1908. I. 1684) bemerken Vff., daß damals die Racemisationsgeschwindigkeit des Bromids der inaktiven Benzylmethylallylphenylammoniumbase noch nicht bestimmt war und diejenige des Jodids mit der von v. HALBAN gefundenen Spaltungskonstante nicht übereinstimmte u. deshalb die Möglichkeit offen blieb, daß die Racemisation, außer durch Spaltung, auch durch intramolekulare Vorgänge mitbestimmt sein könnte. Zur Klärung haben Vff. die fehlenden Racemisationskonstanten der Bromide ermittelt und andererseits den chemischen Zerfall nach verschiedenen Methoden kinetisch untersucht. Außer durch Titration (v. HALBAN), ermittelte man auf kryoskopischem Wege die zeitliche Änderung des Mol.-Gew. der Salze in Bromoformlg.; vereinzelt konnte die zeitliche Abnahme des Salzgehaltes gewichtsanalytisch durch direkte Fällung mit Ä. bestimmt werden. Die Titration, nach v. HALBAN ausgeführt, erwies sich als nicht zuverlässig genug; Vff. schüttelten die Chlf.-Lsg. mit viel W. aus und ermittelten das noch ungespaltene Salz in der wss. Lsg.

Die Unters. mehrerer Salze ergab, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Zers. und der Inaktivierung übereinstimmen. In den untersuchten Lösungsmitteln zerfallen also die Salze in Tertiärbasen und Halogenalkyle, was sich bei den aktiven Modifikationen durch entsprechende Drehungsabnahme zu erkennen gibt (vgl. auch v. HALBAN, S. 687). Aktive u. inaktive Salze haben dieselbe Zersetzungsgeschwindigkeit und gleiche Spaltungsleichgewichte. Bei Jodiden u. Bromiden ist jedoch die Lage des Gleichgewichts erheblich verschieden; bei ersteren findet man ca. 6% unverändertes Salz, bei den Bromiden dagegen 40—50% (25%). Somit stellt die spontane thermische Dissoziation einen umkehrbaren Vorgang dar:



Bezüglich des Lösungszustandes zeigen kryoskopische Messungen in Bromoform das Vorhandensein von Doppelmolen. Mit Hilfe des Verteilungssatzes gelang der gleiche Nachweis für Chlf.-Lsg. Die zeitliche Beobachtung der Veränderung der Gefrierpunktsdepression in Bromoform, sowie auch der Abnahme der Leitfähigkeit bestätigten durchweg die durch Titration gefundenen Werte; die mit *Allylmethylphenylbenzylammoniumjodid* und *-bromid*, sowie mit *Propylmethylphenylbenzylammoniumjodid* ausgeführten Verss. sind in Tabellen zusammengestellt.

Außer Chlf. und Bromoform besitzt Tetrachloräthan und ferner Bzl., CS₂ und Äthylbromid die Fähigkeit, quartäre Ammoniumsalze zu spalten. Da die Salze in den drei letztgenannten Stoffen praktisch unl. sind, so wurden Mischungen mit wenig A. untersucht. In A. und W. konnte selbst bei längerem Erwärmen auf 45° eine Spaltung nicht beobachtet werden. — Vff. bemerken, daß sie auch die Bildungsgeschwindigkeit eines asymmetrischen Ammoniumsalzes in Chlf. gemessen haben; die spontane Dissoziation der Salze ist durch die Ggw. bestimmter Radikale bedingt. — In bezug auf die (nach Abfassung dieser Arbeit erschienene) Abhandlung von v. HALBAN (S. 687) weisen Vff. darauf hin, daß die Bezeichnung *Racemisation* in der 32. Mitteilung (l. c.) nur im Sinne von Inaktivierung gebraucht wurde, ohne über den eigentlichen Vorgang etwas aussagen zu sollen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2659—65. 25/7. [8/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Thomas Percy Hilditch und Samuel Smiles, *Aromatische Selenoniumbasen*.

(Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.: C. 1907. I. 1117.) Man löst 8 g AlCl_3 in 10 g Phenetol, fügt 3 g Selenioxyd hinzu, erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbade, zers. das Prod. mit Eis, behandelt mit Dampf und zieht den Rückstand mit Chl. aus; das in Lsg. gegangene *Triphenylselenoniumchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeCl}$, wird in alkoh. Lsg. mit Tierkohle behandelt, worauf es beim Eindunsten im Vakuum als fast farblose, halb feste M. zurückbleibt. Chloroplatinat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2\text{S}_2\cdot\text{PtCl}_2$, Nd. beim Eingießen der konz. Lsg. in Aceton in W., F. ca. 82–83° (Zers.), sil. in Aceton, A.; das Jodid und Hydroxyd krystallisieren ebenfalls nicht. — *Triänylselenoniumchlorid* wird analog erhalten; das Chlorid, Jodid und Hydroxyd sind amorph; Chloroplatinat, amorph, zers. sich unterhalb 90°; Dichromat, $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_8)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, orangebraunes Pulver, das sich bei 68–70° zers. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1384–87. Juli. London. Univ. College. Organ.-Chem. Lab.) FRANZ.

Haavard Martinsen, *Beiträge zur Reaktionskinetik der Sulfurierung*. Bei der Fortsetzung seiner Studien über die Reaktionskinetik der Nitrierung (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 385; 59. 605; C. 1905. I. 438; 1907. II. 1496) zeigte es sich, daß *p*-Nitroanisol augenblicklich 1 Mol. HNO_3 aufnahm, wenn es vor der Nitrierung nur eine kürzere Zeit mit H_2SO_4 in Berührung gewesen war, daß aber scheinbar dieselbe Rk. einen größeren Zeitraum in Anspruch nahm, wenn es vorher einen Tag oder länger in H_2SO_4 verweilt hatte. Da die Sulfogruppe die Nitrierung des *p*-Nitroanisols fast ebenso stark wie eine NO_2 -Gruppe gehemmt hatte, so nahm der Vf. hier bei *p*-Nitroanisol den Eintritt einer Sulfurierung im zweiten Falle an. Er wies die Entstehung des *p*-Nitrosulfoanisols qualitativ nach u. maß die Sulfierungsark. in ihrer Geschwindigkeit. — Da das gebildete *p*-Nitrosulfoanisol sich leicht weiter nitrierte, so studierte er die Sulfurierung am *p*-Nitrotoluol. Dieses hat den Vorteil, daß es augenblicklich in 2,4-Dinitrotoluol übergeht, das — wie auch *p*-Nitrotoluolsulfosäure — selbst bei 46° nur langsam HNO_3 aufnimmt; ferner wirkt konz. H_2SO_4 gar nicht auf *p*-Nitrotoluol, während absol. und schwach rauchende H_2SO_4 mit passender Geschwindigkeit sulfieren. — Das Verf. besteht kurz darin, daß in verschiedenen Schwefelsäuren reines *p*-Nitrotoluol zu 0,4, 0,2 und 0,1 Normalität in gut verschlossenen Glaskolben gel., von Zeit zu Zeit eine Probe herauspipettiert u. mit einer passenden Menge 0,2 molarer Vorratslg. von HNO_3 (in gewöhnlicher konz. H_2SO_4 gel.) gemischt (event. mit H_2SO_4 verdünnt) und nach einer passenden Nitrierungszeit eine Probe im Nitrometer auf den Gehalt an freier HNO_3 analysiert wurde.

Der Vf. gibt folgende Zusammenfassung seiner Resultate: 1. Die *Sulfurierung des p*-Nitrotoluols, in H_2SO_4 gel., ist in bezug auf die organische Substanz eine Rk. erster Ordnung. 2. Die Sulfurierung wird durch das bei der Rk. entstandene W. beeinflusst, indem sie gehemmt wird. 3. Die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene Schwefelsäuren wirken, ist um so größer, je stärker die S. ist. Eine und dieselbe Menge W. scheint relativ viel kräftiger zu wirken, wenn sie zu einer absol. S. als Verdünnungsmittel, als zu einer rauchenden zugefügt wird. 4. Die Sulfierungsgeschwindigkeit bei 25° läßt sich durch folgende Werte der Koeffizienten ausdrücken: in Medium H_2SO_4 , 2,4% SO_3 : $k_1 = 0,003$; H_2SO_4 : $k_1 = 0,0004$; 99,4% H_2SO_4 , 0,49% H_2SO_3 : $k_1 = 0,0000005$. 5. Der Geschwindigkeitskoeffizient wächst für je 10° Temperaturerhöhung auf das Doppelte bis Zweieinhalbfache. 6. Es ist ein schnelles und einfaches Messungsverf. angegeben, mit welchem man die Kinetik der Sulfurierung verfolgen kann. Das Verf. läßt sich nicht nur bei Sulfurierung in verd., homogener Lsg. brauchen, sondern auch bei konz., sogar heterogener Lsg.; es ermöglicht z. B. auch die Best. der Löslichkeit nitrierbarer Stoffe in Schwefelsäuren, man bestimmt dazu die Menge in einem bestimmten Vol. gel. Substanz durch den Verbrauch von HNO_3 bei einer nachfolgenden Nitrierung.

Der Vf. isolierte die *p*-Nitro-*o*-toluolsulfosäure als Ba-Salz, $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba$; fast farblose Nadeln (aus W.). — Diejenigen Substituenten des Benzolkerns, welche die Nitrierungsgeschwindigkeit in negativem (oder positivem) Sinne beeinflussen, sind auch in bezug auf die Sulfierungsgeschwindigkeit negativ (oder positiv). — Das Verf. läßt sich auch als Vorlesungsversuch verwenden; man löst *p*-Nitrotoluol oder andere Stoffe in schwach rauchender H_2SO_4 bei einer ausprobierten Temp., wo die Sulfierung etwa im Laufe einer Stunde beendigt ist, und verd. gleich große Proben mit gleichen Vol. W.; es scheidet sich dann um so weniger Substanz aus, je länger sie in der S. verweilt hatte. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 713—25. 2,6. [Februar.] Lab. d. techn. Schule Kristiania.)

BLOCH.

Jul. Obermiller, *Die Acidität der verschiedenen Phenolsulfosäuren*. LEY und ERLER haben nach Leitfähigkeitsmessungen an Legg. der Dinatriumsalze der Phenolcarbonsäure angenommen, das Phenolwasserstoffatom der Phenol-*o*-sulfosäure sei weniger sauer als das der *p*-Säure (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 401; C. 1908. I. 2037). Diese Beobachtung steht nach ihrer Ansicht mit OSTWALDS Aciditätsregel im Einklang, wonach die Acidität des Wasserstoffs der zweiten Säuregruppe mit der Näherung der Säuregruppen aneinander abnimmt. Vf. bemerkt hierzu, daß es gar nicht sicher sei, daß bei der *p* Stellung die Gruppen weiter voneinander entfernt seien als bei der *m*-Stellung. (Vergl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 65; C. 1908. I. 946). Daß ferner das Phenolwasserstoffatom der *o*-Säure weniger sauer sei als das der *p*-Säure, trifft bei den Sulfosäuren nicht zu. Es zeigt nämlich das Dimagnesiumsalz der Phenol-*o*-sulfosäure weniger Neigung zur Hydrolyse als das *p*-Salz, und wegen des Zusammenhanges zwischen Acidität und hydrolytischem Zerfall folgt, daß der Phenolwasserstoff der *o*-Säure saurer als der der *p*-Säure ist. Die Tendenz des Cu-Salzes zur B. basischer Salze kann daher auch nicht mit der geringeren Acidität dieser *o*-Säure zusammenhängen. Andererseits steht diese Tendenz im Gegensatz zum hydrolytischen Zerfall, wo viel S. mit wenig Base eine Verb. eingeht. Im Einklang mit dieser Auffassung ist die Tendenz, basische Bleisalze zu bilden, am geringsten, bei der *p*-, stärker bei der *o*-Säure, am stärksten bei der 2-4-Disulfosäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 79—81. 8/7. [10/5.] Stuttgart. Inst. f. Elektroch. u. techn. Ch. d. Hochsch.)

MEUSSER.

Kurt H. Meyer, *Über die Halochromie der Chinone*. Chinone besitzen allgemein die Fähigkeit, mit SS. oder gewissen Metallhalogeniden salzartige Verbb. zu bilden, deren Farbe regelmäßig bedeutend tiefer ist als die der freien Chinone. Diese Farbsalze sind lockere Additionsverbb., denn durch Einw. von W. erhält man aus ihnen leicht das unveränderte Chinon zurück. Solche Doppelsalze (mit $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$) sind völlige Analoga der Salze mit anorganischen SS. — An Diphenylchinomethan und Benzaurin wurde spektroskopisch nachgewiesen, daß die Zinnchloridsalze und die Sulfate der Chinone das gleiche Absorptionsspektrum besitzen, also optisch gleichwertig sind. — Benzochinon liefert mit $SnCl_4$ ein rotes Doppelsalz; dergleichen Toluchinon, Xylochinon und Thymochinon. β -Naphthochinon verbindet sich mit $SnCl_4$ zu einem grünen Salz; da sich aber das Chinon aus ihm nicht unzers. wieder gewinnen läßt, so ist es zweifelhaft, ob auch dem reinen Salz die grüne Farbe zukommt. Wahrscheinlich wird dies durch die Beobachtung, daß Phenanthrenchinon außer den roten Salzen auch solche von tiefgrüner Farbe bildet; mit SO_2 vereinigt es sich bei tiefer Temp. zu einem ziegelroten Additionsprod. Die roten Salze entstehen wahrscheinlich, wenn nur ein O-Atom an der Salzbildung teilnimmt, die grünen, wenn beide beteiligt sind.

Durch Einführung von Halogen scheint die Basizität und damit die Fähigkeit, Farbsalze zu bilden, bedeutend vermindert zu werden; weder von Chloranil, noch

von Tetrachlor-o-chinon ließ sich ein Doppelsalz isolieren. Entsprechend wie die gewöhnlichen Chinone verhalten sich die Methylenchinone (*Fuchson, Benzaurin*); die Lichtabsorption ihrer Lsgg. in Chlf., ferner die der SnCl_4 -Doppelsalze in Chlf. und der Lsgg. in konz. H_2SO_4 wurde nach HARTLEY und BALY aufgezeichnet und ist in 2 Figuren dargestellt. Während die freien Chinone das Violett nur allgemein absorbieren, ohne ein Band zu zeigen, besitzen die SnCl_4 -Salze und die Sulfate dasselbe charakteristische Absorptionsband im Blaugrün. Auch hier sind also die Doppelsalze tiefer farbig als die freien Verbb. — Benzophenon und Benzil liefern gleichfalls Doppelsalze. — Bezüglich der Konstitution der Chironsalze ist anzunehmen, daß in ihnen das Chinon keine formulierbare Änderung erfährt; die Farbvertiefung erfolgt lediglich durch Anlagerung von S. oder Metallhalogenid. Das SnCl_4 -Salz des Benzophenonchlorids, wie auch die Doppelsalze des Triphenylchloromethans sind von demselben Standpunkte aus zu betrachten, desgleichen die halochromen Triarylcarbinolsulfate; in der Tat enthalten letztere Verbb. 1 Mol. H_2SO_4 mehr als dem normalen Sulfat entspricht. Bei tiefer Temp. liefert Triphenylchloromethan gelbe Verbb. mit überschüssiger HCl.

Benzochinonzinnchlorid, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}, \text{SnCl}_4, \text{C}_6\text{H}_6$, aus den Komponenten in Bzl.; dunkelrote, lange, voluminöse Nadeln; zers. sich größtenteils im Exsiccator. Bisweilen wurden dunkelrote Blättchen erhalten, deren Zus. annähernd dem benzol-freien Prod. entsprach. — *α -Naphthochinonantimonpentachlorid*, $\text{O} : \text{C}_{10}\text{H}_6 : \text{O}, (\text{SbCl}_5)_3$, rote Nadeln aus CS_2 ; wird im Exsiccator grünlich unter weitgehender Zers. Nur aus der frisch bereiteten Substanz läßt sich das Chinon durch A. wieder gewinnen. — *Anthrachinonantimonpentachlorid*, $\text{O} : \text{C}_{14}\text{H}_8 : \text{O}, (\text{SbCl}_5)_3$; zinnoberrote Nadeln aus Chlf.; wird an der Luft gelb, dann farblos; bildet mit W. sofort Anthrachinon zurück. — *β -Naphthochinonzinnchlorid*, $\text{O} : \text{C}_{10}\text{H}_6 : \text{O}, \text{SnCl}_4$; grüne Flocken aus CS_2 ; liefert mit W. oder A. gelblichgrüne Zersetzungsprod. — *Phenanthrenchinon* liefert folgende Salze, aus denen sich das Chinon unverändert wieder gewinnen läßt. ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$)₂, HgCl_2 , kleine, rote Krystalle. — $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$, rotviolette Nadelchen aus Eg. — ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$)₂, FeCl_3 ; rostrote Prismen. — Kühlt man die hellgelbe, konz. Lsg. in fl. SO_2 auf -50° ab, so erstarrt sie zu ziegelroten Krystallen, die beim Erwärmen zur hellgelben Lsg. schm. n. beim Verdampfen des SO_2 das Chinon hinterlassen. — $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2, \text{SnCl}_4$, dunkelgrüne Nadelchen aus Chlf.; wird an der Luft rot und beim Erhitzen oder im Exsiccator wieder grün. Aus Bzl. erhält man ein grünes, Bzl.-haltiges Salz. — $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2, \text{AlCl}_3$, aus Chinon in Chlf. u. AlCl_3 in Nitrobenzol; grüner Nd. (unrein); raucht stark an der Luft und wird rasch gelb. — *Benzophenonantimonpentachlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}, (\text{SbCl}_5)_2$, aus CS_2 gelbe Nadeln. — *Benzilszinnchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{SnCl}_4$, gelbe Tafeln aus CS_2 . — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_4$, gelbe Nadeln aus der Bzl.-Lsg. der Komponenten. — Durch Einw. von HCl auf *Triphenylchloromethan* bei -60° entsteht $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl} \cdot (\text{HCl})_6$; eigelb; verliert schon bei -45° HCl. — Analog liefert *Triphenylbrommethan* das Doppelsalz $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr} \cdot (\text{HBr})_6$; eigelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2568—76. 25/7. [17.] Leipzig und Marburg. Chem. Univ.-Inst.)

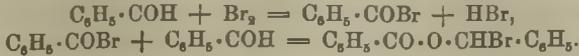
JOST.

Marcel Guerbet, *Neue synthetische Methode zur Darstellung der primären Alkohole der aromatischen Reihe.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 102—9. 1/8. — C. 1908. I. 1388; II. 507.)

DÜSTERBEHN.

W. Herz und Hermann Dick, *Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd.* Nach LIEBIG und WÖHLER und CURTIUS bilden Br und Benzaldehyd Brombenzylbenzoat. Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß diese Umsetzung nach dem Schema einer bimolekularen Rk. verläuft, zumal da das Brom-

benzylbenzoat als Additionsprod. von Benzaldehyd und Benzoylbromid aufgefaßt werden kann:



Auf die Reinigung aller benutzten Verbb. wurde besonderer Wert gelegt. Das Br gewann man aus reinstem Br durch Entwässern mit H_2SO_4 und fraktionierte KrySTALLISATION. — Der Fortgang der Rk. wurde verfolgt durch Titration des zu bestimmten Zeiten noch unverbrauchten Br. Ausgeführt wurden die tabellarisch zusammengestellten Verss. wie von HERZ und MYLIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3816; **40**. 2898; C. 1907. I. 247; II. 582) beschrieben. — Zwei Versuchareihen in Chlf. zeigen, daß die Konstantenwerte, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, von der Konzentration unabhängig sind. — Der Einfluß von CS_2 als Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist von dem des Chlf. nur wenig verschieden; in CCl_4 dagegen sind die Werte für die Konstanten etwa 1000-mal so groß wie bei Chlf., bezw. CS_2 . Da bei vorstehenden Verss. die Reihenfolge der Lösungsmittel bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit anders ist, als bei der Einw. von Br auf Zimtsäure, so ist zu schließen, daß der Einfluß der Lösungsmittel für jeden Typus von Umsetzungen individuell verschieden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2645—48. 25/7. [16/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Franz Kunckell, *Über das 1-Chloracetyl-m-chlortoluol und zwei Dinitrochlor-toluylsäuren*. Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf m-Chlortoluol in CS_2 bei Ggw. von AlCl_3 entsteht 1-Chloracetyl-m-chlortoluol, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CO}(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_3(2)]\text{Cl}(4)$; weiße Nadeln aus A., F. 90° ; ll. in A., Ä., Chlf., CS_2 , Bzl., Lg.; unl. in W.; reizt die Schleimhäute. Die Stellung der eingetretenen Chloracetylgruppe wurde durch Oxydation mit KMnO_4 nachgewiesen, wobei m-Chlortoluylsäure (F. 171°) gebildet wird. — Löst man Chloracetylchlorid in rauchender HNO_3 u. erwärmt mehrere Stunden auf $80-90^\circ$, so scheidet sich Dinitrochlor-toluylsäure, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl}(\text{CH}_2) \cdot \text{COOH}$, in reiner Form ab; blaßgrüne Nadelchen aus sd. W.; F. 223° ; ll. in Ä.; etwas schwerer in A. und Chlf.; swl. in W. — Liefert beim Erwärmen mit Anilin Dinitrocarboxy-tolylphenylamin, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)(\text{COOH})\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; F. 174° . — Unter etwas abgeänderten Bedingungen erhält man aus Chloracetylchlorid und rauch. HNO_3 eine isomere Dinitrochlor-toluylsäure; lange, blaßgrüne Nadeln aus sd. W.; F. $187-191^\circ$. — Mit heißem Anilin bildet sie gleichfalls ein Phenylaminderivat, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$; goldgelbe Nadeln aus A.; F. 216° . — Die Konstitution der beiden Dinitrochlor-toluylsäuren steht noch nicht fest. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2648 bis 2650. 25/7. [15/7.] Bostock. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

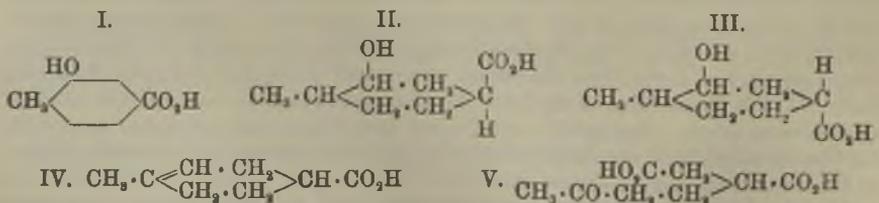
J. Bougault, *Neue Darstellungsweise von gemischten Anhydriden organischer Säuren*. Jod reagiert bekanntlich auf die wss. Lsg. des Na-Salzes der Phenylisocrotonsäure unter B. des Jodlactons, $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, in Ggw. eines sehr großen Sodaüberschusses, aber unter B. von Benzoylacrylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Gibt man aber zu der die Phenylisocrotonsäure u. überschüssiges Na_2CO_3 enthaltenden wss. Lsg. eine genügende Menge einer organischen S. (Benzoessäure, Zimtsäure etc.) in Form ihres Na-Salzes und darauf allmählich Jod, so erhält man einen Nd. des gemischten Anhydrids der Benzoylacrylsäure und der betreffenden aromatischen Säure. Dargestellt wurden auf diese Weise die gemischten Anhydride der Benzoylacrylsäure einerseits und der Benzoesäure, Zimtsäure, Phenyllessigsäure und Benzoylpropionsäure andererseits.

Benzoessäurebenzoylacrylsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, farblose Nadeln, F. 158° , unl. in W., fast unl. in k. A., etwas leichter in sd. A., Ä. u.

Bzl., am leichtesten in Chlf. Durch Sodalsg. wird das Anhydrid in der Kälte nicht angegriffen, bei Wasserbadtemp. aber langsam, rascher durch sd. Natronlauge unter B. von Acetophenon (aus der Benzoylacrylsäure) zerlegt. Die sd., alkoh. Anhydridlg. entwickelt auf Zusatz von etwas Sodalsg. sofort den Geruch des Benzoesäureäthylesters. Durch sd., verd. Essigsäure wird das Anhydrid in kurzer Zeit in seine Komponenten, bei gleichzeitigem Zusatz von Zn in Benzoesäure u. Benzoylpropionsäure gespalten. — Die übrigen gemischten Anhydride, das *Zimtsäurebenzoylacrylsäureanhydrid*, F. 154°, *Phenyllessigsäurebenzoylacrylsäureanhydrid*, F. 118°, und das *Benzoylpropionsäurebenzoylacrylsäureanhydrid*, F. 156°, zeigen ein analoges Verhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 249—51. [27/7.*]) DÜSTERBEHN.

H. Cousin und H. Hérissé, *Oxydation des Isoeugenols. Über das Dehydrodiisoeugenol*. (Vgl. S. 508.) Der beste Weg zur Darst. des Dehydrodiisoeugenols, $C_{10}H_{12}O_4$, ist der folgende. Man löst 20 ccm Isoeugenol in 180 ccm 95%ig. A., gibt unter Rühren 40 ccm Eisenchloridlg., D. 1,26, u. darauf 120 ccm W. hinzu, filtriert den entstehenden Nd. nach 24 Stdn. ab, wäscht ihn mit 40 ccm 45%ig. A. aus u. kristallisiert ihn aus 95%ig. A. um. Ausbeute 20—23% des angewandten Isoeugenols. Farblose, wasserfreie Nadeln oder flache Blättchen, F. 133° (korr), unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg. u. Alkalilauge, wird in absol. alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ grünlichblau gefärbt. — Das gleiche Dehydrodiisoeugenol kann man auch durch Einw. von verd. $FeCl_3$ -Lsg. auf eine wss. Isoeugenollsg., oder durch Einleiten von Luft in die mit einem Glycerinauszug von *Russula delica* versetzte wss. Isoeugenollsg. erhalten. — *Dimethyldehydrodiisoeugenol*, farblose Blättchen, F. 126° (korr.). — *Diacetyldehydrodiisoeugenol*, weiße, harte Krystalle, F. 114° (korr.). — *Dibenzoyldehydrodiisoeugenol*, farblose, strahlig angeordnete Nadeln, F. 119—120° (korr.). Die 3 letzteren Derivate sind unl. in W., l. in A., Ä., Bzl. und Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 247—49. [27/7.*]) DÜSTERBEHN.

Andrew Norman Meldrum und William Henry Perkin jun., *Die cis- und trans-Modifikationen der 1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure und ihre Umwandlung in 1-Methyl- Δ^1 -cyclohexen-4-carbonsäure*. Eine früher beschriebene Synthese der 1-Methyl- Δ^1 -cyclohexen-4-carbonsäure (PERKIN jun., Journ. Chem. Soc. London 85. 416; C. 1904. I. 1439) war umständlich und wenig ergiebig. Das neue Verf. geht von der p-Tolylsäure aus, die durch Sulfonierung in 2-Sulfo-p-toluylsäure übergeführt wird, aus der bei der Kalischmelze 2-Oxy-p-toluylsäure entsteht. Letztere läßt sich zu 1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure reduzieren. Diese S. enthält 3 a. C u. sollte daher in 4 a. Formen existieren; es lassen sich aber nur zwei isolieren, von denen die eine Hydroxyl und Carboxyl in cis-Stellung (II.) enthält, da sie leicht ein Lacton bildet, während die andere die trans-Form (III.) ist, welche beim Erhitzen langsam in das Lacton von II. übergeht. Den beiden Oxy Säuren entsprechen zwei Bromderivate, aus denen bei der Abspaltung von HBr nur 1-Methyl- Δ^1 -cyclohexen-4-carbonsäure (IV.) entsteht. Ein weiterer Unterschied zwischen den



beiden Oxy Säuren zeigt sich im Verhalten gegen Chromsäure, durch welche die

cis-Säure ziemlich leicht zur Ketosäure oxydiert wird, die bei weiterer Oxydation in β -Carboxy- δ -acetylvaleriansäure (V.) übergeht; die trans-Säure wird dagegen viel schwerer angegriffen und liefert dann sofort V.

Experimentelles. 200 g p-Toluylsäure erhitzt man mit 500 ccm Schwefelsäuremonohydrat 8 Stdn. auf 150° und vermischt das erkaltete Prod. mit 650 ccm W.; 2-Sulfo-p-toluylsäure, $C_8H_8O_6S$, bildet farblose Nadeln mit $3H_2O$ aus W. oder Krystalle aus Eg. mit $1H_2O$. Saures Ba-Salz, $Ba(C_8H_7O_6S)_2 + 5H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von 1 Mol. Sulfosäure zur Lsg. des beim Digerieren der Sulfosäure mit $BaCO_3$ entstehenden Ba-Salzes in Tafeln, wl. in W., ab. — Man erhitzt 1 g KOH mit sehr wenig W. im Nickeltiegel auf 200°, trägt langsam 356 g Sulfosäure ein und erhitzt allmählich auf 260° bis die Schm. völlig fl. ist; das Prod. löst man in W., neutralisiert mit H_2SO_4 , filtriert das K_2SO_4 ab und säuert das Filtrat mit HCl an; 2-Oxy-p-toluylsäure (I.) bildet farblose Nadeln aus W., F. 206—207°; ist nur wenig mit Wasserdampf flüchtig. — In die sd. Lsg. von 40 g Oxyssäure in 1250 ccm A. trägt man so schnell wie möglich 150 g Na ein, setzt nach dem Auflösen derselben 300 ccm W. hinzu, neutralisiert nahezu mit HCl, engt ein, säuert an und zieht mit Ä. aus; den äth. Extrakt verestert man durch 48-stdg. Stehen mit 4 Tln. einer 4%ig. alkoh. HCl und fraktioniert den entstandenen Ester bei 20 mm, wobei man die Fraktion 157—163° sammelt. 90 g des Esters löst man in 200 ccm Methylalkohol und 45 g KOH, läßt die Lsg. 24 Stdn. stehen und filtriert das K-Salz der cis-Säure ab; aus dem nahezu neutralisierten Filtrat scheidet sich nach dem Verjagen des Methylalkohols und Ansäuern die trans-Säure ab.

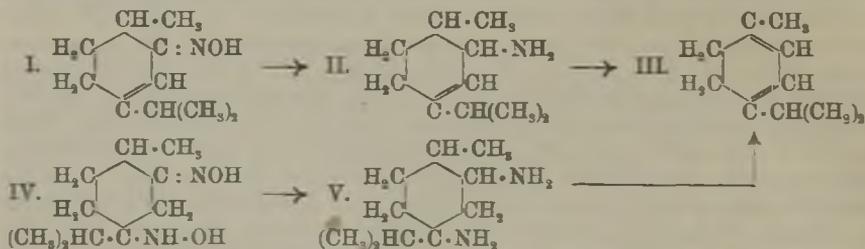
cis-1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure, $C_8H_{14}O_4$ (II.), Prismen aus W., F. 130 bis 132°, ll. in W., Ä.; bei langsamer Dest. unter 20 mm erhält man das Lacton $C_8H_{12}O_3$, Kp₁₇ 128—130°, das beim Abkühlen erstarrt und dann bei 30—33° schm., l. in h. W.; bei der Hydrolyse mit wss. Na_2CO_3 wird die cis-Säure regeneriert. — Erwärmt man die Lsg. der S. in k. gesättigter, wss. HBr auf dem Wasserbade, so scheidet sich die cis-2-Brom-1-methylcyclohexan-4-carbonsäure ab, $C_8H_{13}O_4Br$, Krystalle aus PAe., F. ca. 118° (Zers.) nach dem Rotwerden bei 105°, sl. in Ameisensäure, Chlf., Ä., Bzl., l. in w. W.; beim Kochen mit 5 Tln. Pyridin entsteht 1-Methyl- Δ^1 -cyclohexen-4-carbonsäure, $C_8H_{12}O_4$ (IV.). Krystalle aus PAe., F. 97—99°. — trans-1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure, $C_8H_{14}O_4$ (III.), rechteckige Tafeln aus W., F. 160—161°, wl. in W., Ä., scheint unter 15 mm unzers. zu destillieren, geht aber unter gewöhnlichem Druck in das Lacton der cis-Säure über. — Da die trans-2-Brom-1-methylcyclohexan-4-carbonsäure nicht krystallisiert, wurde sie mittels k., 10%ig., alkoh. H_2SO_4 verestert und der rohe Bromester, Kp₁₀₀ ca. 170—175°, 1 Stde. mit 5 Vol. Diäthylanilin digeriert, wobei der 1-Methyl- Δ^1 -cyclohexen-4-carbonsäureäthylester, $C_{10}H_{16}O_4$, Kp₁₀₀ ca. 148°, entsteht. — Zur Darst. der 1-Methyl- Δ^1 -cyclohexen-4-carbonsäure fraktioniert man das obenerwähnte Gemisch der Ester der cis- und trans-Säure und verseift die Fraktion Kp₃₀ 150—170° mit methylalkob. KOH; die Oxyssäuren werden dann mit k., konz. HBr behandelt u. wie die trans-2-Bromsäure weiterbehandelt.

Zur Oxydation der cis-Säure löst man 30 g in 150 ccm W. und fügt bei 75° allmählich 40 g $K_2Cr_2O_7$ und 30 ccm H_2SO_4 in 150 ccm W. hinzu; die Lsg. wird mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt, im Extraktionsapp. ausgeäthert u. der Extrakt mit 2,5%ig. alkoh. HCl in 4 Tagen verestert; 1-Methylcyclohexan-2-on-4-carbonsäureäthylester, $C_{10}H_{16}O_3$, Öl, Kp₂₅ 146—148°, liefert bei der Hydrolyse mit verd. HCl 1-Methylcyclohexan-2-on-4-carbonsäure, $C_8H_{12}O_3$, Krystalle aus Ä., F. 112—113° (nach vorherigem Erweichen), ll. in W., wl. in k. Ä. — Oxim, $C_8H_{12}O_3N$, Prismen aus W., F. 193—195°, ll. in sd. W., swl. in Ä. — Semicarbazon, $C_8H_{12}O_3N_2$, Krystallpulver F. 193—195° (unter geringer Zers.), swl. in W., Ä. — β -Carboxy- δ -acetylvaleriansäure, $C_8H_{12}O_6$ (V.), entsteht aus 6 g trans-Säure, in möglichst wenig h. W. gel., bei

der Oxydation mit 9 g $K_2Cr_2O_7$ und 8 ccm H_2SO_4 in 50 ccm W. auf dem Wasserbade, Krystalle aus Ä., F. 119—120°, sl. in W.; $KOBr$ erzeugt sofort Bromoform. — *Oxim*, $C_9H_{18}O_2N$, Krystallkrusten aus Bzl., erweicht bei 130° und schm. bei 135 bis 140° unter Zers., ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Bzl., PAe. — *Semicarbazon*, $C_9H_{18}O_5N_2$. — *cis-1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure* liefert unter diesen Bedingungen dasselbe Oxydationsprod. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1416—28. Juli. Manchester. Univ.) FRANZ.

C. Harries und Riko Majima, Zur Konstitution des Terpinens. Die Konstitution des eine der beständigsten Formen der dihydrierten Cymole darstellenden Terpinens hat sich noch nicht exakt festlegen lassen, besonders weil man es in reinem Zustande bisher nicht isolieren u. deshalb direkt nicht einwandfrei abbauen konnte. Veranlaßt durch eine Beobachtung von WALLACH und LAUFFER hatte HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1169; C. 1902. I 1007) für den dem Terpinennitrosit (F. 155—156°) zugrunde liegenden KW-stoff die Formel eines $\Delta^{1,4}$ -Menthadiens aufgestellt. Nachdem AMENOMIJA gezeigt hatte, daß bei der Reduktion des Terpinennitrosits Carvenonoxim, bezw. Carvenon gebildet wird, und WALLACH daraufhin seine frühere Angabe berichtigte, entbehrt obige Formel jetzt der Begründung. Es ist höchst wahrscheinlich geworden, daß sie durch die eines $\Delta^{1,2}$ -Menthadiens zu ersetzen ist. — Bei Vers., das zum Terpinen in nahen Beziehungen stehende (vielleicht mit ihm identische) Carvenen aus Carvenon durch Behandeln mit Chlorphosphor u. nachherige Reduktion mit Zinkstaub zu erhalten, zeigte sich, daß man aus dem leicht entstehenden Chlormenthadien das recht fest sitzende Cl durch schwache Reduktionsmittel nicht herausnehmen kann.

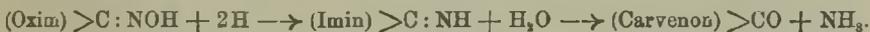
Ein anderer Weg für die Umwandlung des Carvonons in Carvenen ist die Überführung des ersteren in Carvenamin (über das Oxim) oder über das Oxaminoxim in Menthandiamin-(2,4) u. Abspaltung der Amingruppen durch Dest. der Phosphate:



Die Rk. der ersten Gleichung führt eindeutig zum $\Delta^{1,2}$ -Menthadien, die der zweiten kann möglicherweise isomere Prodd. liefern, da eine Abspaltung der Aminogruppen auch nach anderen Richtungen denkbar ist. Wie der Vers. zeigte, entstehen nach beiden Methoden cymolfreie KW-stoffe, die zwar ähnlich, aber nicht identisch sind. Beide enthalten reichlich Terpinen; das nach Methode 2 gewonnene Öl polymerisiert sich bald und wird dickflüssig, enthält also noch einen sehr veränderlichen KW-stoff. Während die bisher als reines Terpinen beschriebenen Verb. wegen ihrer Bildungsweise kaum als einheitlich aufzufassen sind, dürfte das Carvenen ein verhältnismäßig reines Prod. sein; die beobachtete hohe Exaltation deutet auf konjugierte Doppelbindungen hin. — Durch Arbeiten von WALLACH ist es unwahrscheinlich geworden, daß der von HARRIES (LIEBIGS Ann. 328. 322; C. 1903. II. 1062) aus Dihydrocarvylamin erhaltenen Verb. die Konstitution eines $\Delta^{1,2}$ -Menthadiens zukommt. Es ist denkbar, daß bei der B. die außerhalb befindliche Doppelbindung in den Kern wandert, wodurch das asymmetrische C-Atom aufgehoben und das beobachtete optische Verhalten bedingt wird.

Bei der Darst. von *Carvenon* aus *Terpinennitrosit*, resp. *Terpinennitropiperidin* kann man gleichzeitig größere Mengen dieser Körper in der nur mit W. gekühlten Eg.-Lsg. mit Zinkstaub reduzieren. Auch *Terpinennitronitrosit* liefert bei gleicher Behandlung (ca. 38%) *Carvenon*. — Durch Anwendung der Methode der Oximierung (HARRIES, LIEBIGs Ann. **330**. 191; C. 1904. I. 943) ließ sich nachweisen, daß zwei isomere *Carvenonoxime* (I.) existieren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Hydrochloride trennen lassen. Das aus *Carvenon* und Hydroxylaminhydrochlorid in Methylalkohol in festen Krusten erhaltene Hydrochlorid ist ll. in Methylalkohol, etwas weniger leicht in A., wl. in Ä. Aus wenig h. A. kristallisiert bei Zusatz von wenig Ä. ein Hydrochlorid, das schließlich bei 113—114° schm. und beim Neutralisieren Krystalle eines Oxims vom F. 90—92° gibt. Die Mutterlauge liefert durch ein besonderes Verf. das Hydrochlorid des isomeren *Carvenonoxims*; Krystalle vom F. 105—113°; gibt beim Neutralisieren das isomere Oxim als nicht kristallisierendes Öl.

Carvenylamin läßt sich nicht gewinnen durch Reduktion von *Carvenonoxim* mit Zinkstaub und Eg.; es entsteht hierbei vielmehr ein leicht verseifbares *Carvenylimin*, das als Oxalat, $C_{10}H_{17}N \cdot 2(C_2H_3O_4)$, isoliert wurde. Oxalat, kristallinisch, hygroskopisch; im trocknen Zustande beständig; ll. in k. W.; aus der Lsg. scheidet sich allmählich, rasch beim Erhitzen, *Carvenon* ab. Das aus dem Oxalat in Freiheit gesetzte Imin riecht nach NH_3 ; Kp.₁₃ 105°; zers. sich beim Stehen unter Abgabe von NH_3 . Die mit HCl unter Kühlung neutralisierte u. vom abgeschiedenen *Carvenon* ausgeätherte, klare, wss. Lsg. des Iminhydrochlorids trübt sich langsam, schnell beim Erwärmen. — Wird bei der Darst. des *Carvenylamins* erwärmt, so erhält man in der Hauptsache *Carvenon*; es ist somit wahrscheinlich, daß als direktes Reduktionsprod. des Oxims *Carvenylimin* entsteht, welches durch Säure leicht hydrolysierbar ist:



Wie durch besondere Verss. festgestellt wurde, ist es ausgeschlossen, daß bei der B. des *Carvenons* durch Reduktion von *Terpinennitrosit* mit Zinkstaub u. Eg. *Carvenonoxim* als Zwischenglied entsteht (WALLACH). — *Carvenonimin* bildet sich auch bei der Reduktion von *Carvenonoxim* mit Al-Amalgam.

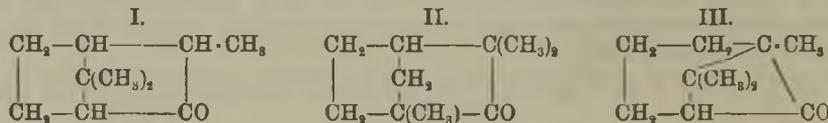
Gleichzeitig erhält man hierbei aber auch *Carvenylamin* [2-Aminomenthen-(3)](II.). Um das Gemisch der beiden Basen zu trennen, zers. man die wss. Lsg. der Oxalate mit NaOH, äthert aus und fraktioniert den Rückstand über BaO; die bei 83—100° unter 9 mm Druck sd. Fraktion liefert schließlich das *Carvenylamin*, $C_{10}H_{15}N$; Kp.₁₀ 86—89°; D.₄²⁰ 0,8762; $n_D^{20} = 1,46966$. — Das Acetylderivat kristallisiert nicht, ebenso das Benzoyl- und Phenylharstoffderivat. — Hydrochlorid u. Nitrat, nicht hygroskopische Krystalle; sl. in W., A. und Ä. — Saures Oxalat, nicht hygroskopisches Pulver; F. unscharf gegen 120°. — *Carvenon* oder $\Delta^{1,5}$ -*Menthadien*, $C_{10}H_{16}$ (III.), durch Neutralisieren von *Carvenylamin* mit H_3PO_4 , Eindampfen und trockene Dest. des Rückstandes unter vermindertem Druck; Öl von angenehmem, nicht starkem, citronenartigem Geruch; Kp.₁₅ 68—70°; D.₄¹⁵ 0,8453; $n_D^{15} = 1,48579$; Mol.-Refr.: ber. 45,25, gef. 46,22. Liefert ca. 30% *Terpinennitrosit*, $C_{10}H_{16}O_3N_2$; F. 155—156°. — *Carvenonoxaminoxim* (IV.), aus *Carvenon* und Hydroxylamin in k. Methylalkohol; F. 162—162,5°, schnell erhitzt, 162,5—164° (nicht, wie früher angegeben, 167—168°).

Behandelt man in der Siedehitze *Oxaminoxim* in Methylalkohol mit gelbem HgO , so bildet sich *Carvenonnitrosoxim*, $C_{10}H_{16} \cdot O_2N_2$; blaue Krystalle aus sd. P.Ae.; F. 113—115°. Wahrscheinlich liegt ein monomolekulares *Carvenonnitrosoxim* oder ein Gemisch davon mit der Dimolekularform vor. — Durch Behandeln von *Carvenonoxaminoxim* mit Na und sd. A. erhält man *Menthandiamin*-(2,4), $C_{10}H_{18}N_2$,

(V.), Kp.₁₃ 121,5°; D.₄²⁰ 0,9192; n_D²⁰ = 1,4848. — Das Hydrochlorid krystallisiert langsam, Sulfat u. Nitrat nicht. — Pt-Doppelsalz, sl. in W. und A. — n. Oxalat, hygroskopisches Pulver. — Das Benzoylderivat krystallisiert nicht, das *Phenylharnstoffderivat*, C₂₄H₃₂O₂N₄, langsam; es schm, aus A. mit W. gefällt, bei 220 bis 222°. — *KW-stoff aus Menthandiamin*, C₁₀H₁₆, durch trockene Dest. des Phosphats im Vakuum; Kp.₁₁ 62–65°; D.₄¹⁷ 0,8611; n_D¹⁷ = 1,488 02; verändert sich leicht an der Luft (D.₄¹⁷ 0,8730). Führt man die trockene Dest. unter gewöhnlichem Druck aus, so polymerisiert sich das entstandene Prod. in 2½ Monaten zum Sirup. — Bei der Zers. des Menthandiaminchlorhydrats mit NaNO₂ bildet sich anscheinend kein Terpinen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2516–29. 25/7. [22/6.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

Walter Hamis Glover, *α-Methylcampher und Fenchon*. Nach der Fenchonformel (I) von WALLACE (LIEBIGS Ann. 300. 319; C. 98. I. 575) wäre zu erwarten, daß das Fenchon dem *α-Methylcampher* sehr ähnlich wäre, was aber nicht zutrifft, da Fenchon nicht sulfonierbar ist, u. viel schwerer (CZERNY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2287; C. 1900. II. 859) als *α-Methylcampher* (MINGUIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 751; C. 1903. I. 971) zu bromieren ist. Die dann später von SEMMLER (Chem.-Ztg. 29. 1313; C. 1906. I. 358) aufgestellte Formel II. erklärt zwar die Schwierigkeit der Bromierung des Fenchons, läßt aber nicht erkennen, warum keine *β-Sulfosäure* entsteht, und bietet keine Erklärung für die B. von *m-Cymol* bei der Dest. mit P₂O₅. Demgegenüber scheint Formel III. ein besseres Bild von den Eigenschaften des *Fenchons* zu geben.



Nun hat schon MINGUIN zwei Monobrom-*α-methylcampher* durch Einw. von Brom auf *α-Methylcampher* und durch Anlagerung von HBr an *Methylenampher* erhalten; da nun der *ω-Brom-β-methylcampher* durch Brom in den *ω,α'-Dibrom-α-methylcampher* übergeführt wird, der auch durch Addition von Brom an *Methylenampher* erhalten wird, der *α'-Brom-α-methylcampher* aber durch Brom nicht angegriffen wird, so können die beiden Körper nicht stereoisomer sein.

Experimentelles. Ein Vers., *α-Methylcampher* aus Natriumcampher und CH₃J darzustellen u. nach der Fraktionierung direkt zu bromieren, führt zu einem weder durch Krystallisation, noch durch partielle Hydrolyse zu zerlegendes Gemisch *α'-Brom-α-methylcampher* u. *α,α'-Dibromcampher*, welche sehr wahrscheinlich isomorph sind. Es wurde daher auf die Hydrolyse des *α-Methylcampher-α'-carbonsäuremethylesters* zurückgegriffen, bei welcher man zweckmäßig 110 g Ester mit 400 ccm 95%ig. A. und 60 g KOH in 50 ccm 12 Stdn. im Autoklaven auf 160 bis 170° erhitzt; man gießt das Prod. in W., äthert aus u. fraktioniert; Blättchen aus verd. A., F. 38–39°, Kp. 220–221°, [α]_D²⁰ = +30° (c = 5 in A.). — *α'-Brom-α-methylcampher*, C₁₁H₁₇OBr, erhält man am besten bei langsamem Zusatz der berechneten Menge Brom zu dem auf dem Wasserbade erwärmten *Methylcampher*, salmiakähnliche Krystalle aus A., F. 62,5°, [α]_D²⁰ = +184,4° (c = 5 in 99,5%ig. A.); die Drehung bleibt bei Zusatz von Natriumalkoholat unverändert (vgl. hierzu LOWRY, Journ. Chem. Soc. London 89. 1033; C. 1906. II. 784). — *ω-Brom-α-methylcampher*, C₁₁H₁₇OBr, aus *Methylenampher* (aus 30 g *α'-Brom-α-methylcampher* in 140 ccm A. bei 16-std. Kochen mit 30 g KOH in 30 ccm W., Kp. 216–219°) bei 6-wöchentlichem Stehen der Lsg. in 3 Tln. einer k. gesättigten Leg. von HBr

in Eg.; man gießt das Prod. in W. und trocknet auf Ton; farblose Prismen aus A., F. 65–66°, $[\alpha]_{D}^{20} = +155,4^{\circ}$ ($c = 5$ in 99,5%ig. A.). Die beiden Isomeren unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Permanganat, durch das letzteres etwas schneller unter Abspaltung von HBr oxydiert wird, während ersteres durch HNO₃ (D. 1,42) in Ggw. von AgNO₃ schnell unter B. von AgBr zers. wird. Ferner wird aber ω -Brom- α -methylcampher beim Erwärmen mit 1 Mol. Brom leicht in ω, α' -Dibrom- α -methylcampher verwandelt; C₁₁H₁₆OBr₂ bildet farblose Nadeln aus A., F. 108°, wl. in k. A., PAe., ll. in Bzl., $[\alpha]_{D}^{20} = +117,5^{\circ}$ (0,715 g in 15 ccm der Lsg. in Bzl.).

Zur Sulfonierung nach REYCHLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 120; C. 98. I. 619) mischt man 2 Tle. H₂SO₄ mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid und fügt zum Gemisch 3 Tle. α -Methylcampher; die sich abscheidende α -Methylcampher- β -sulfosäure bildet Prismen aus Essigester, F. 114–116° (Zers.), zerfließlich, ll. in h. Eg., Essigester, $[\alpha]_{D}^{20} = +18,7^{\circ}$ (0,7608 g in 15 ccm der wss. Lsg.). Das Ba-Salz gewinnt man aus der sauren Mutterlauge durch mehrstündiges Wegkochen der Essigsäure nach dem Verdünnen, Neutralisieren mit BaCO₃ und Einengen des Filtrates; Ba-(C₁₁H₁₇O₃S)₂ + 6H₂O bildet sechseckige Tafeln aus W., die bei 66° im Krystallw. schm.; verliert das Krystallw. über H₂SO₄. Beim Verreiben von PCl₅ mit einem kleinen Überschuß des amorphen K-Salzes und Aufgießen der M. nach 2–3 Stdn. auf viel Eis erhält man α -Methylcampher- β -sulfochlorid, C₁₁H₁₇O₃ClS = C₁₁H₁₇O₃SO₂Cl, Nadeln aus PAe., F. 33°, ll. in den meisten organischen Fl., $[\alpha]_{D}^{20} = +29,5^{\circ}$ ($p = 5$ in Bzl.). — Konz. wss. NH₃ erzeugt α -Methylcampher- β -sulfoamid, C₁₁H₁₉O₃NS = C₁₁H₁₇O₃SO₂·NH₂, Nadeln aus W., F. 150°, $[\alpha]_{D}^{20} = -6,3^{\circ}$ (0,376 g in 15 ccm der Lsg. in Chlf.); ist noch bei 200° beständig. — Aus der Lsg. des Amids in warmer konz. HCl scheidet sich α -Methylcampher- β -sulfanhydroamid, C₁₁H₁₇O₃NS, ab, Krystallpulver aus A., F. 167,5°, unl. in k. W., k. A., wl. in h. A. — Durch 12-stünd. Kochen des analog dem Chlorid erhaltenen Sulfbromids in trockenem Xylol entsteht unter Abspaltung von SO₂ β -Brom- α -methylcampher, C₁₁H₁₇OBr, Nadeln aus verdünntem Alkohol, F. 55°, sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, $[\alpha]_{D}^{20} = +18,8^{\circ}$ (0,2586 g in 15 ccm der alkoh. Lsg.). — α -Methylcampheroxim, C₁₁H₁₉ON = C₁₁H₁₈:NOH, erhält man, wenn man die Mischung von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 g k. W., 11 g α -Methylcampher in 150 ccm A. und 12 g feinem K₂CO₃ 1 Tag stehen läßt, zum Sieden erhitzt, wieder bei gewöhnlicher Temp. mehrere Tage stehen läßt, mit W. verd. und das abgeschiedene Öl mit Wasserdampf destilliert, wobei man den zähen, langsam erstarrenden Anteil gesondert sammelt; Nadeln aus verd. A., F. 55°, ll. in organischen Fl., $[\alpha]_{D}^{20} = +30,3^{\circ}$ ($c = 5$ in A.); unl. in wss. Alkali; beim Kochen mit verd. H₂SO₄ scheint Methylcampherolensäurenitril, Öl, Kp. 226–228°, zu entstehen. Chlorhydrat, C₁₁H₁₉ON·HCl, Nadeln aus der äth. Lsg. des Oxims beim Einleiten von HCl, F. 138° (Zers.), wird durch W. zers. (Proceedings Chem. Soc. 24. 151–52. 16/6; Journ. Chem. Soc. London 93. 1285–99. Juli. Chem. Departm., City and Guilds of London Inst., Central Techn. College.)

FRANZ.

J. Bishop Tingle und Ernest E. Gorsline, *Untersuchung der Claisenschen Kondensation*. II. Eine Mitteilung zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion. In der ersten Abhandlung (Amer. Chem. Journ. 37. 483; C. 1907. II. 30) haben Vff. den Nachweis erbracht, daß Äther, Pyridin und Chinolin bei der CLAISENSCHEN Kondensation von Ketonen und Estern als katalytische Agenzien wirken. In der vorliegenden Abhandlung werden eine große Anzahl von Verss. beschrieben, durch welche der Einfluß ermittelt werden sollte, den Veränderungen der Temp. und des Lösungsmittels auf die Rk. ausüben, und wie das Resultat beeinflußt wird, wenn Na, NaNH₂, Ca, alkoholfreies NaOC₂H₅ und eine absol., alkoh. Lsg. von

NaOC_2H_5 als kondensierende Agenzien verwendet werden. Metallisches Ca ist bisher für diesen Zweck noch nicht benutzt worden.

A. Verss., bei denen *Campher* mit den Äthylestern der Oxal-, Benzoe- und Zimtsäure kondensiert und auch in jedem Falle Temp. und Lösungsmittel variiert wurden, ergaben, daß mit Campher als Keton, metallisches Calcium und Natriumamid als kondensierende Agenzien praktisch wertlos sind, wenn nicht A. hinzugefügt wird. Auch dann muß die Rk. bei relativ hoher Temp. verlaufen, doch ist die Ausbeute an Kondensationsprod. unter solchen Bedingungen ziemlich gut. Zu vollkommen abweichenden Resultaten ist CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 695; C. 1905. I. 801) bei der Kondensation von Aceton u. Acetophenon mit Essigester u. von Aceton mit Benzoesäureäthylester unter Verwendung von NaNH_2 als Kondensationsmittel gelangt. Dies zeigt den starken Einfluß, den sowohl die Art des Ketons oder Aldehyds, als auch die des Esters auf die Rk. ausübt. Aus dem „Lösungsmittelprodukt“ (so bezeichnen Vf. den Rückstand, der hinterbleibt, wenn man das Reaktionsprod. in Eiswasser gießt, nach gutem Schütteln die leichtere Schicht entfernt, über CaCl_2 trocknet u. das Lösungsmittel verdampft) kann man bei der Kondensation von Campher mit Oxalester bei Ggw. von Na beträchtliche Mengen von Campheroxalsäure extrahieren. Das Gleiche ist bei Ggw. von NaNH_2 der Fall, und ebenso ist es bei der Kondensation von Campher mit Zimtsäureester bei Ggw. der genannten Kondensationsmittel. Im Gegensatz dazu findet sich bei Verwendung von Ca im „Lösungsmittelprodukt“ auch nicht eine Spur des Kondensationsprod., das ausschließlich im „Ansäuerungsprodukt“ (dem nach dem Ansäuern der wässrigen Schicht gewonnenen Ätherextrakt) enthalten ist. Der Unterschied wird durch die verschiedene Löslichkeit der während der Rk. gebildeten Na- und Ca-Verbb. bedingt.

B. Einfluß von Natriumäthylat auf die Kondensation. Durch Zusatz einer Spur A. oder einer Lsg. von NaOC_2H_5 in absol. A. zu dem Gemisch aus Keton, Ester, Na und Lösungsmittel setzt die Rk. sofort sehr schnell ein, doch wird die Ausbeute an Diketon immer stark herabgesetzt.

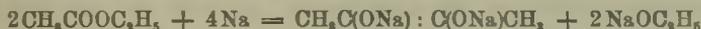
C. Einfluß verschiedener Lösungsmittel und Temperaturen. Die Ergebnisse weiterer Verss. bestätigen die früheren Befunde (l. c.), nach denen das Endresultat praktisch nicht beeinflusst wird, wenn PAe. (Kp. 36°), Lg. (Kp. 50–55°), Hexan (Kp. 90°), Bzl., Toluol oder Xylol als Lösungsmittel benutzt wird. Die Kondensation verläuft in der Regel in diesen Medien langsamer, als in äth. Lsg. Bei einigen Estern oder Ketonen ist jedoch die Tendenz zu reagieren so groß, daß Variationen des Lösungsmittels keinen merkbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Ausbeute an Diketon auszuüben vermögen. Der Einfluß der Faktoren Temp. und Zeit ist unter sonst gleichen Bedingungen im allgemeinen umgekehrt proportional zueinander.

D. Einfluß der Konstitution des Esters auf die Kondensation. Von Estern der aliphatischen Reihe wurden untersucht: Ester der Ameisen-, Essig-, Butter-, Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure, von Estern der aromatischen Reihe solche der Benzoe-, Nitrobenzoe-, Zimt- und Phthalsäure. Um Kondensationsprod. der genannten Ester mit Campher zu erhalten, ist es im allgemeinen notwendig, die nach dem Eingießen des Kondensationsprod. in Eiswasser erhaltene wss. Lsg. anzusäuern und mit Ä. zu extrahieren. In einigen Fällen scheidet sich das Prod. beim Ansäuern aus. Das Ätherextrakt bildet in jedem Falle ein dickes, rotbraunes Öl, aus dem nur mit großer Schwierigkeit reine Prodd. isoliert werden können, doch ergibt sich aus den Unterss. mit Sicherheit, daß die Prodd. der Campheroxalsäure, die zuerst von TINGLE (Inaug.-Diss. München 1889) bei der Verseifung des Kondensationsprod. aus Campher und Oxalsäureester erhalten worden ist, und dem von CLAISEN (LIEBIGS Ann 281. 328) aus dem Ameisensäureester-Campherkonden-

sationsprod. isolierten Oxymethylencampher entsprechen. Betreffs des Einflusses, den die Konstitution des Esters auf die Rk. ausübt, lassen sich aus den Versuchsergebnissen keine verallgemeinernden Schlüsse ziehen, doch scheint das Vorhandensein zweier benachbarter Carboxäthylgruppen die Rk. zu erleichtern, und der Mechanismus der Rkk., die zur B. von Diketonen führen, bei den aliphatischen und den aromatischen Estern verschieden zu sein.

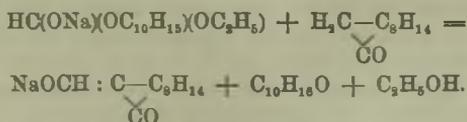
E. Auf den katalytischen Einfluß des Äthers und der tertiären Basen und die Analogie zwischen der CLAISENSchen und GRIGNARDSchen Rk. ist schon in der früheren Abhandlung hingewiesen worden. Ein ähnlicher katalytischer Einfluß des Äthers ist auch von MENSCHUTKIN (Ztschr. f. physik. Ch. 6. 41) bei der Addition von C_2H_5J an Trimethylamin und von FREER (Amer. Chem. Journ. 38. 367; C. 1907. II. 1603) bei der Einw. von Na auf Aceton beobachtet worden.

F. Die Einw. von Äther und tertiären Basen bei der Acetessigestersynthese. Acetessigester entsteht bekanntlich durch Kondensation von 2 Mol. Essigester durch ein Atom Na unter Verwendung von überschüssigem Ester als Lösungsmittel. Nach HIGLEY (Amer. Chem. Journ. 37. 293; C. 1907. I. 1532) soll keine Spur Acetessigester entstehen, wenn ein anderes Lösungsmittel zugegen ist. (BOUVEAULT und LOCQUIN (Bull. Soc. Chim. Paris 36. 629; C. 1905. II. 213) haben gezeigt, daß bei Einw. von Na auf Essigester in Bzl. oder Ä. nach Behandlung des Reaktionsprod. mit W. die Verb. $CH_3COCHOHCH_3$, u. entsprechende Verb. aus den höheren aliphatischen Estern erhalten werden. Verss. der Vff. über die Acetessigesterkondensation bei Ggw. kleiner Mengen Ä., PAe. (Kp. 36°) und Pyridin zeigen, daß Äther und tertiäre Basen auch einen stark beschleunigenden Einfluß auf die Rk.:



ausüben. In allen Fällen wurde, entgegen den Angaben HIGLEYS auch Acetessigester in geringer Menge erhalten, wenn das Reaktionsprod. in der von GATTERMANN (Prac. Meth. Org. Chem. 2. amerik. Ausgabe S. 155) angegebenen Weise gereinigt wurde. Es verlaufen demnach immer beide Rkk. nebeneinander.

G. Der Mechanismus der Rk. Nach CLAISEN (LIEBIGS Ann. 281. 328) entsteht bei der Kondensation von Campher mit Ameisensäureester mittels Na-Draht zuerst Natriumcampher, $C_9H_{14} \begin{matrix} CH \\ | \\ CONa \end{matrix}$, der mit dem Ester die Orthoverb. $HC(ONa) \cdot (OC_{10}H_{15})(OC_2H_5)$ bildet, u. dieses hypothetische Zwischenprod. reagiert mit Campher nach der Gleichung:



Bei der Acetessigestersynthese soll $NaOC_2H_5$ das aktive kondensierende Agens und eine Spur Alkohol zur Einleitung der Rk. erforderlich sein. Auch die von NEF (HIGLEY, l. c.) und HIGLEY (l. c.) gegebenen Erklärungen der Acetessigestersynthese setzen das Vorhandensein von $NaOC_2H_5$ voraus. Wenn die CLAISENSche Hypothese richtig wäre, müßte $NaOC_2H_5$ einen stark beschleunigenden Einfluß auf die Rk. ausüben. Bei einer Reihe von Verss. mit Campher und den Estern verschiedener SS. in PAe. (Kp. 36°) als Lösungsmittel wurde tatsächlich die Rk. durch etwas alkoh. $NaOC_2H_5$ merkbar beschleunigt, noch stärker wirkt absol. A., während alkoholfreies $NaOC_2H_5$ die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Grade beeinflußt. Am bemerkenswertesten ist aber die durch diese Verss.

festgestellte Tatsache, daß die Ausbeute an Diketon durch den Zusatz von A. oder alkoh. NaOC_2H_5 zu den reagierenden Substanzen wesentlich herabgesetzt wird. Bei der Kondensation von Phthalsäureäthylester u. Campher wird die Ausbeute an Diketon durch 2 Tropfen alkoh. NaOC_2H_5 oder etwas A. auf die Hälfte reduziert, und eine entsprechende Reduktion der Ausbeute konnte in jedem Falle bei Anwendung der genannten Agenzien beobachtet werden. Diese Tatsache wäre nicht erklärlich, wenn die Rk. entsprechend der CLAISENSchen Hypothese auf der Ggw. einer Spur A. beruhen würde.

Verss. über den Einfluß, den die Menge des vorhandenen Natriums auf die Rk. ausübt, ergaben, daß bei der Kondensation von Estern der aliphatischen Reihe mit Campher die Ausbeute an Diketon nicht erhöht wird, wenn mehr als 1 Atom Na verwendet wird. Weder die Rk. zwischen Na u. dem Ester, noch die Rk. zwischen Na u. Campher wird durch das katalytische Agens beschleunigt. Natriumcampher ist ein sehr schwaches Kondensationsmittel. Bei Anwendung desselben werden nur Spuren der Säure im Kondensationsprod. gefunden.

Bei der Kondensation von Benzoesäureäthylester mit Campher ist die zur B. von $\text{C}_8\text{H}_6\text{C}(\text{ONa}) : \text{C}(\text{ONa})\text{C}_6\text{H}_5$ führende Rk. die vorwiegende. Die beste Ausbeute an Diketon erhält man, wenn man 2 Atome Na auf den Ester einwirken läßt und dann Natriumcampher zusetzt. Wenn man Campher mit den Reaktionsprodd. des Esters mit 2 Atomen Na vermischt, so ist die Ausbeute an Diketon geringer, als wenn man den Ester, Campher und 2 Atome Na zusammen reagieren läßt. Die Resultate zeigen, daß der Mechanismus der Rk. bei den aliphatischen und den aromatischen Estern nicht der gleiche ist, doch beeinflußt die relative Stärke der kondensierenden Agenzien sowie die Ggw. von NaOC_2H_5 und von A. die Kondensation sowohl bei den aliphatischen, als auch bei den aromatischen Estern.

Während die experimentell ermittelten Daten mit der CLAISENSchen Theorie nicht vereinbar sind, werden sie durch die MICHAELSche Hypothese (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3731; **38**. 1934; C. 1905. I. 1701) in befriedigender Weise erklärt. Der Hauptunterschied zwischen der CLAISENSchen und MICHAELSchen Hypothese besteht darin, daß nach MICHAEL nicht zuerst NaOC_2H_5 , sondern durch Einw. von Na auf 1 Mol. Essigester unter Entw. von H, zunächst eine Verb. $\text{CH}_2\text{NaCOOC}_2\text{H}_5$, bzw. $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{ONa})\text{OC}_2\text{H}_5$ entsteht, die sich mit einem zweiten Mol. des Esters zu der Orthoverb. $\text{CH}_2\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ vereinigt. Diese Orthoverb. ist nicht, wie bei CLAISEN eine O-Verb., sondern eine C-Verb. Aus der Orthoverb. entsteht dann durch Austritt von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Natracetessigester. Nicht erklärt wird durch die MICHAELSche Hypothese der starke katalytische Einfluß, den Äther und tertiäre Basen ausüben. Dies kann, wie bei der GRIGNARDSchen Rk. durch die Annahme der B. einer Oxoniumverb. geschehen, die z. B. beim Campher die Formel I. besitzen würde. Es ist zu erwarten, daß solche Oxoniumderivate mit Na leichter reagieren werden, als Verb. von gewöhnlicher Ketonstruktur.

Betreffs der experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Aus den bei der Einw. von 1 Atom Na auf ein Gemisch von 1,5 Mol. Campher u. 1 Mol. Benzoesäureäthylester in Hexan entstehenden Reaktionsprodd. wurde in geringer Menge die Verb. II. isoliert. Gelbe Nadeln (aus wss. Aceton), F. 91,5°.



Gibt mit FeCl_3 tiefrote Färbung. (Amer. Chem. Journ. **40**. 46—88. Juli 1908. [Juli 1907.] Toronto. Kanada. MC MASTER Univ.)

ALEXANDER.

Jean Bielecki und Alexandre Koleniew, *Untersuchungen über den Einfluß*

der Methylgruppen auf die Farbeigenschaften der basischen Triphenylmethanfarbstoffe. Die Methylgruppe beeinflusst die Nuance von Triphenylmethanfarbstoffen in o- und p-Stellung, nicht in m-Stellung zum Methankohlenstoff; sie verhält sich in dieser Beziehung wie ein negativer Substituent. In o-Stellung erhöht sie die Alkaliechtheit analog der Wrkg. von SO_3H , Cl , Br , NO_2 , OH , CO_2H . Diese Wrkg. ist vielleicht auf eine stereochemische Erschwerung oder Verhinderung der Umlagerung des chinoiden Typs in die Carbinolform unter dem Einfluß von Alkalien zurückzuführen. — Die Leukobasen wurden durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrat mit einer Reihe von Methylderivaten des Dimethylanilins in verd. HCl einerseits und konz. H_2SO_4 andererseits dargestellt.

Experimenteller Teil. Darstellung methylierter Amine mittels Dimethylsulfat: *Dimethyl-m-toluidin*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$, entsteht in 50% Ausbeute durch 3-stdg Erhitzen von m-Toluidin mit $1\frac{1}{4}$ Mol. Dimethylsulfat auf 150° ; bei Anwendung eines Überschusses von Dimethylsulfat wird die Ausbeute sehr gering. Gelbliches Öl, Kp. $206-207^\circ$. — *Dimethyl-p-toluidin*, durch 6-stdg. Erhitzen von 10 g p-Toluidin und 12,6 g Dimethylsulfat in 40 ccm Bzl. am Rückfluß (55% Ausbeute). Farbloses Öl, Kp. $201-203^\circ$. — *Dimethyl-1,2,4-xylydin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{4}(\text{CH}_3)^{1,3}$, durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g 1,2,4-Xylydin in 40 ccm Toluol mit 14 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (45% Ausbeute). Gelbliches Öl, Kp. 225 bis 227° . — *Dimethyl-1,3,4-xylydin*, $\text{C}_8\text{H}_8[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{4}(\text{CH}_3)^{1,3}$, durch 1-stdg. Erhitzen von 40 g 1,3,4-Xylydin mit 43 g Dimethylsulfat auf 200° (66% Ausbeute). Fast farbloses Öl, Kp. $203-205^\circ$. — *Dimethyl-1,4,5-xylydin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{5}(\text{CH}_3)^{1,4}$, entsteht durch 1-stdg. Erhitzen von 40 g 1,4,5-Xylydin mit 54 g Dimethylsulfat auf 145° ; Kp. 205° . Bei 9-stdg. Erhitzen von 40 g 1,4,5-Xylydin mit 130 g Dimethylsulfat auf $150-180^\circ$ u. Erhitzen des mit Ä. in Lsg. gegangenen Prod. bis ca. 191° erhält man unter SO_2 -Entw. eine Verb. ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$)_n; weiße Nadeln (aus W.), zers. sich von 278° ab; ll. in h., wl. in k. W. — Zur Darst. von Tetramethyldiaminobenzhydrat kocht man 50 g MICHLERS Keton mit 3 l 96% ig. A. und 350 g 3% ig. Na-Amalgam 3—4 Stdn. am Rückflußkühler, filtriert und gießt in W.

Leukobasen u. Farbstoffe. Durch 2-stdg. Erhitzen von 5 g Tetramethyldiaminobenzhydrat mit 5 g o-Toluidin in 9 g HCl (D. 1,175) und 28 g Wasser auf dem Wasserbad entsteht $4^1,4^2$ -Didimethylamino- 4^3 -amino- 5^3 -methyltriphenylmethan, $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3 = [(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)^4(\text{CH}_3)^5$; Krystalle (aus CH_3OH), F. 134° . Leicht oxydabel, färbt sich an der Luft violett. Diazotierbar. Durch Oxydation mit Chloranil entsteht ein auf tannierte Baumwolle violettblau ziehender Farbstoff. Mit $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ erhält man Toluchinon (Konstitutionsbeweis). — $4^1,4^2$ -Didimethylamino- 3^3 -amino- 4^3 -methyltriphenylmethan, $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3 = [(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)^3(\text{CH}_3)^4$, durch 2-stdg. Erhitzen von 5 g Tetramethyldiaminobenzhydrat u. 3 g o-Toluidin mit 50 g konz. H_2SO_4 auf $50-60^\circ$; Krystalle (aus CH_3OH) F. 146° . Diazotierbar. Durch Oxydation mit Chloranil entsteht ein rein grüner Farbstoff. — $4^1,4^2,4^3$ -Tridimethylamino- 5^3 -methyltriphenylmethan, $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3 = [(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{4}(\text{CH}_3)^5$, durch 6-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrol in 18 g HCl (1,175) u. 55 g W. mit 10 g Dimethyl-o-toluidin; krystallinisches, schwach gelbliches Pulver (aus Ä.), F. 144° . Gibt mit Chloranil in A. einen lebhaft violettblauen Farbstoff. — $4^1,4^2,3^3$ -Tridimethylamino- 4^3 -methyltriphenylmethan, $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3 = [(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{3}(\text{CH}_3)^4$, entsteht durch 5-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrol mit 5,5 g Dimethyl-o-toluidin in 100 g konz. H_2SO_4 auf 50° ; feinkrystallinisches Pulver (aus CH_3OH), F. 113° . Durch Oxydation erhält man einen gelblichgrünen Farbstoff. — $4^1,4^2,4^3$ -Tridimethylamino- 6^3 -methyltriphenylmethan, $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3 = [(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{4}(\text{CH}_3)^6$, durch $10\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 10 g Hydrol mit 11 g Dimethyl-m-toluidin in 18 g HCl (1,175) u. 55 g W. auf dem Wasserbad; ferner entsteht es durch mehrstdg. Erhitzen von 10 g Hydrol und 6 g Dimethyl-m-toluidin in 100 g

100%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Kleine Prismen (aus CH_3OH), F. 118°. Das Oxydationsprod. färbt violettblau. — $4^1, 4^2, 2^3$ -Tridimethylamino-5³-methyltriphenylmethan, $C_{26}H_{35}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_5[N(CH_3)_2](CH_3)^5$, durch 18-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrat mit 11 g Dimethyl-p-toluidin in 18 g HCl (1,175) und 55 g H_2O auf dem Wasserbad; schwach gelbliche Flocken (aus CH_3OH), F. 107°. Durch Oxydation entsteht ein violettblauer Farbstoff. — $4^1, 4^2, 3^3$ -Tridimethylamino-6³-methyltriphenylmethan, $C_{26}H_{35}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_5[N(CH_3)_2](CH_3)^6$, durch 2-stdg. Erhitzen von 10 g Tetramethyldiaminobenzhydrol mit 7 g Dimethyl-p-toluidin in 100 g Monohydrat auf 50°; weiße Prismen (aus Ä.), F. 113°. Gibt mit Chloranil einen blaugrünen Farbstoff.

$4^1, 4^2, 2^3$ -Tridimethylamino-3³, 5³-dimethyltriphenylmethan, $C_{27}H_{36}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_5[N(CH_3)_2]^2(CH_3)^{3,5}$, entsteht durch 20-stdg. Erhitzen von 5 g Hydrol und 6 g 1,3,4-Dimethylxylydin mit 9 g HCl (1,175) und 25 g H_2O auf dem Wasserbade; gelbliche Flocken (aus CH_3OH), F. 115°. Das Oxydationsprod. färbt blau. — $4^1, 4^2, 3^3$ -Tridimethylamino-4³, 6³-dimethyltriphenylmethan, $C_{27}H_{36}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_5[N(CH_3)_2]^2(CH_3)^{4,6}$, aus 10 g Hydrol und 6 g 1,3,4-Dimethylxylydin durch 1-stdg. Erhitzen mit 100%ig. H_2SO_4 auf 50°; Prismen (aus Ä.), F. 135°. Durch Oxydation entsteht ein grünblauer Farbstoff. — $4^1, 4^2, 4^3$ -Tridimethylamino-2³, 5³-dimethyltriphenylmethan, $C_{27}H_{36}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_5[N(CH_3)_2]^3(CH_3)^{2,5}$, durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrol und 10 g 1,4,5-Dimethylxylydin mit 18 g HCl (1,175) und 50 g H_2O auf dem Wasserbade, ferner durch 4-stdg. Erhitzen von 9,4 g Hydrol und 4,8 g 1,4,5-Dimethylxylydin in 100 g 100%ig. H_2SO_4 auf 50°. Lange, feine Nadeln (aus CH_3OH), F. 150°. ll. in Ä., Bzl., Toluol, Aceton, wl. in CH_3OH , fast unl. in PAe. Gibt mit Chloranil einen violettstichig blauen Farbstoff. — $4^1, 4^2, 2^3$ -Tridimethylamino-4³, 5³-dimethyltriphenylmethan, $C_{27}H_{36}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_5[N(CH_3)_2]^2(CH_3)^{4,5}$, aus 5 g Hydrol und 4,8 g 1,2,4-Dimethylxylydin in 9 g HCl (1,175) und 25 g W. durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade; Kristalle (aus Ä.), F. 164°. Durch Chloranil oder PbO_2 nicht oxydierbar. — $4^1, 4^2, 3^3$ -Tridimethylamino-5³, 6³-dimethyltriphenylmethan, $C_{27}H_{36}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_5[N(CH_3)_2]^2(CH_3)^{5,6}$, durch 7-stdg. Erhitzen von 5 g Hydrol mit 3 g 1,2,4-Dimethylxylydin in 50 g 100%ig. H_2SO_4 auf 50°; glänzende, feine Blättchen (aus CH_3OH), F. 185°. Durch Oxydation entsteht ein dunkelblauer Farbstoff. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 296—318. April. Freiburg i. d. Schweiz. II. Chem. Inst. d. Univ. u. Warschau. Chem. Lab. d. Mus. f. Ind. u. Landw.) HÖHN.

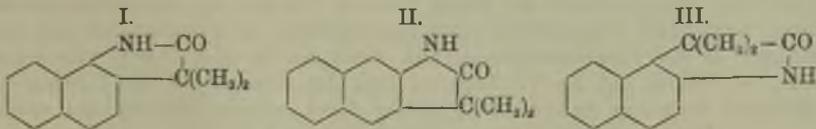
Annie Homer und John Edward Purvis, *Untersuchung der Absorptionsspektren von Kohlenwasserstoffen, die aus den Produkten der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin isoliert wurden* (vgl. HOMER, Journ. Chem. Soc. London 91. 1103; C. 1907. II. 600). Das Absorptionsspektrum von $C_{14}H_{18}$ enthält wie das des Naphthalins (HARTLEY, Journ. Chem. Soc. London 39. 153) vier Streifen, die etwas nach dem roten Ende des Spektrums verschoben sind, so daß es eine Bestätigung der früheren Auffassung von $C_{14}H_{18}$ als einem alkylierten Naphthalin, wahrscheinlich 1,4,5,8-Tetramethylnaphthalin, bildet. $C_{20}H_{24}$ u. $C_{20}H_{26}$ haben ähnliche Spektren und daher ähnliche Konstitution; und da $C_{20}H_{14}$ β, β -Dinaphthyl ist, so ist $C_{20}H_{26}$ wahrscheinlich Tetranaphthyl. Schließlich ergab der Vergleich von $C_{20}H_{22}$ mit Dinaphthantracen u. Picen, daß der KW-stoff entgegen der früheren Ansicht nicht mit Dinaphthantracen verwandt ist, sondern ein alkyliertes Picen ist. (Proceedings Chem. Soc. 24. 147. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1319—28. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Gabriel Bertrand und G. Weisweiler, *Über die Konstitution des Vicianins*. I. (Vgl. BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 832; C. 1907. I. 282.)

Vicianin löst sich in konz. H_2SO_4 mit carminroter Farbe, spaltet sich unter dem Einfluß des in der *Vicia angustifolia* enthaltenen Enzyms in gleiche Mol. HCN u. Benzaldehyd und liefert bei der Einw. von rauchender HCl l-Phenylglykolsäure. Vicianin ist also wie das Amygdalin ein Derivat des l-Phenylglykolsäurenitrils, unterscheidet sich aber von dem letztgenannten Glucosid, wie Vf. später zeigen werden, durch die Natur des in seinem Mol. enthaltenen Zuckers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 252—54. [27/7.*]) DÜSTERBEHN.

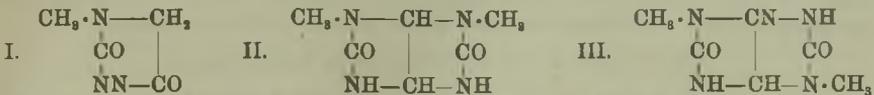
D. Lieber, *Über Indolinone*. Aus dem α - und β -Naphthylhydraziden der Isobuttersäure entstehen beim Erhitzen mit Kalk die entsprechenden Indolinone unter NH_3 -Abspaltung wie bei den Phenylhydraziden dieser S. Wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit u. Unbeständigkeit gegen HCl sind die 2 Indolinone nicht in der dem abgespaltenen NH_3 entsprechenden Menge zu erhalten. — Die als Ausgangsprödd. dienenden Hydrazide wurden aus frisch dargestellten α - und β -Naphthylhydrazin und Isobuttersäureanhydrid in Bzl. dargestellt.

Pr-3,3-Dimethyl- α -naphthindolinon, $C_{14}H_{13}ON = I.$, entsteht durch Erhitzen von 5 g Isobutyryl- α -naphthylhydrazid mit 20 g CaO im H-Strom im 230° h. Paraffinbad; weiße Kryställchen (aus h. A. oder A.-W.), F. 201° ; unl. in W., l. in Eg. u. Bzl. Die Lsgg. fluorescieren rotblau. — *Lactamäther*, $C_{15}H_{15}ON$, durch ca. 15-stdg. Erhitzen von 1 g Indolinon mit 0,5 g Na in 10 ccm CH_3OH und 3 ccm CH_3J auf $120-130^\circ$; Krystalle (aus Ä.), F. $78,5^\circ$. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{15}O_2N$, aus dem Indolinon mit h. Essigsäureanhydrid; Krystalle (aus h. A.), F. $106,5^\circ$. — Das $HgCl_2$ -Doppelsalz des Indolinons war nicht rein zu erhalten. — Analog I. erhält man aus Isobutyryl- β -naphthylhydrazid mit Kalk das *Pr-3,3-Dimethyl- β -naphthindolinon*, $C_{14}H_{13}ON = II.$ oder III.; weiße Krystalle (aus h. A. oder A.-W.), F. $145,5^\circ$; l. in



Eg. — *Lactamäther*, $C_{15}H_{15}ON$, mit CH_3J und Na-Methylat dargestellt; Krystalle (aus Ä.), F. $155,5^\circ$. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{15}O_2N$, weiße Krystalle (aus h. A.), F. $139,5^\circ$. (Monatshefte f. Chemie 29. 421—29. 27/6. [2/4.*] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Emil Weitzner, *Über Dimethylglykolarile und β -Methylhydantoin*. Zur bequemen Darst. des schwer zugänglichen β -Methylhydantoins (I.) versucht Vf., aus Glyoxal und Methylharnstoff *Dimethylglykolaril* darzustellen und zu spalten. Bei der Darstellung entstehen die beiden möglichen isomeren *Dimethylglykolarile* (II. u. III.). Beide liefern aber bei der Spaltung schwer trennbare Gemische von α - und



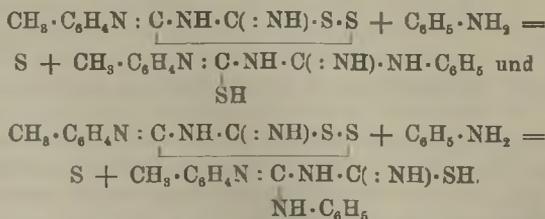
β -Methylhydantoin. Es wurde dann β -Methylhydantoin aus Methylhydantoinsäure erhalten.

Kocht man 20 g Methylacetylharnstoff in 100 ccm W. mit 2 ccm 35%ig. Salzsäure und 18 ccm Glyoxalalg., so erhält man ein Gemisch der beiden *Dimethylglykolarile* (II. u. III.), die sich durch Umkrystallisieren aus W. trennen lassen. Das zuerst auskrystallisierende Isomere schm. bei $285-287^\circ$, das aus der Mutterlauge erhaltene bei $230-232^\circ$. Beide bilden farblose, an der Luft verwitternde Nadeln.

Erhitzt man salzsaures Sarkosin mit A. unter Einleiten von HCl, so erhält man salzsauren Sarkosinäthylester. Derselbe wird mit Kaliumcyanat in *Methylhydantoin-säureester* übergeführt und dieser gleich in Lsg. mit Salzsäure gespalten. Es entsteht β -*Methylhydantoin* (I.). Letzteres entsteht noch einfacher direkt aus Sarkosinchlorhydrat durch gleiche Behandlung mit Kaliumcyanat und Salzsäure. (LIEBIGS Ann. 362. 125—31. 9/7. Hannover. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)
POSNER.

Emil Fromm, *Über Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen*. 3. Mitteilung. (2. Mitteilung: FROMM, VETTER, LIEBIGS Ann. 356. 177; C. 1907. II. 1796.) Bei Verss. mit BAUMHAUER u. WELLER konnte der Vf. feststellen, daß bei der *Spaltung der Thiurete (I.) durch aromatische Amine* nicht nur (FROMM, VETTER) ein, sondern gelegentlich zwei Prodd. entstehen. Dadurch werden die Schlüsse, die FROMM u. VETTER auf die Konstitution der Prodd. aus *Phenylhydrazin und Thiuret* gezogen haben, einigermaßen in Frage gestellt. — Es wird bei diesen Rkk. nicht nur der dem Aryl entferntere S durch einen aromatischen Aminrest ersetzt, sondern auch das dem Aryl benachbarte S-Atom mit einem Aminrest vertauscht. Zur Ermittlung der aus Thiureten u. Aminen entstehenden Verb. eignet sich bisher ausschließlich das Verf. mit Benzylchlorid und NaOH oder Bleioxydnatron; Arylguanidoarylthioharnstoffe (II.) werden dabei am S benzyliert, Diarylguanidothioharnstoffe in Dicyandiamide gespalten. — Auch diese Arylguanidoarylthioharnstoffe lassen sich wie die früher beschriebenen mit Essigsäureanhydrid leicht acetylieren; die isomeren Diarylguanidothioharnstoffe (III.) aber nicht. Die acetylierten Arylguanidoarylthioharnstoffe werden, wie die früher beschriebenen, durch verd. NaOH in Anhydroverb. übergeführt, welche dann durch konz. NaOH ebenfalls unter Abspaltung der Essigsäure verseift werden. Bei der Einwirkung von aromatischen Aminen und Phenylhydrazin auf solche Thiurete, die sich von sekundären Aminen ableiten, wird außer dem Schwefel noch das sekundäre Amin abgespalten (wie nach GEBHARDT in der Thioharnstoffreihe) und durch Anilin- oder Phenylhydrazinreste ersetzt. — Weiter hat der Vf. Angaben über das *Disulfid aus dem 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol* berichtigt und dessen Spaltung durch Alkalien verfolgt und endlich einige neue Dithiobiurete und deren Derivate beschrieben.

Einw. aromatischer Amine und Hydrazine auf p-Tolythiuret; gemeinsam mit Arnold Weller. Kocht man p-Tolyldithiobiuret mit FeCl₃ u. verd. HCl, so entsteht das *HCl-Salz des p-Tolythiurets*, C₉H₁₀N₂S₂Cl; hellgelbes, amorphes Pulver, F. 194°. Dieses gibt beim Erhitzen in alkoh. Lsg. mit 2 Mol.-Geww. **Anilin** nach Abscheidung von S (Entfernung durch Schütteln mit frischem, farblosen Schwefelammonium) *Phenylguanido-p-tolythioharnstoff*, C₁₅H₁₆N₄S (weißglänzende Blättchen, F. 182°. — C₁₅H₁₆N₄S·HCl; feine, weiße Nadeln, F. 214°) u., besonders in konz. Lsg., in der alkoh. Mutterlauge *Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff*, dessen HCl-Salz, C₁₅H₁₆N₄S·HCl, feine weiße Nadeln (aus verd. A.) mit 1 Mol. Krystallwasser (F. 108°) bildet; wird durch längeres Trocknen bei 80—90° wasserfrei und hat dann F. 158°. Die Entstehung der beiden Körper erklärt sich nach:



Phenylguanido-p-tolythioharnstoff gibt beim Erhitzen mit Benzylchlorid und

NaOH (besser Bleioxynatron) in wenig A. *Phenylguanido-p-tolyl-ψ-thiobenzylharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4N : C(SC_6H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$, weiße Blättchen (aus A.), F. 176°; Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff gibt damit unter Abspaltung von H_2S (als Benzylmercaptan, Benzylsulfid u. -disulfid) *Phenyl-p-tolyldicyamid*, $C_{15}H_{14}N_4 = C_7H_7N : C(NHC_6H_5) \cdot NHCN$, feine, weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 186°. Läßt man statt Anilin auf p-Tolylthiuret p-Toluidin auf Phenylthiuret einwirken, so entsteht Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff; es wird also nur das dem Aryl des Thiurets benachbarte S-Atom durch einen Aminrest ersetzt. — Aus salzsaurem p-Tolylthiuret und 2 Mol. p-Toluidin in alkoh. Lsg. entsteht neben S *p-Tolylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{16}H_{16}N_4S = C_7H_7N : C(SH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHC_6H_5$; feine, weiße Nadeln (aus A.), zers. sich bei ca. 170—180°, gibt in A. mit überschüssigem Benzylchlorid und überschüss. NaOH *p-Tolylguanido-p-tolyl-ψ-thiobenzylharnstoff*, $C_{28}H_{24}N_4S$; gelbe Nadeln (aus A.), F. 199°.

Phenylacetylguanido-p-tolylharnstoff, $C_{17}H_{18}ON_4S$, feine Nadelchen (aus verd. A.), F. 225°; gibt in alkoh. Lsg. mit Benzylchlorid und NaOH *Anhydrophenylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{17}H_{16}N_4S$; weiße Nadeln (aus A.), F. 185°. — *p-Tolylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{18}H_{20}ON_4S$; weiße Nadeln (aus verd. Eg.), F. 194°. — *Anhydro-p-tolylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{18}H_{18}N_4S$; Nadeln (aus verd. A.), F. 206°.

Einw. von Phenylhydrazin auf p-Tolylthiuret. Beim Kochen von salzsaurem p-Tolylthiuret mit 2 Mol. Phenylhydrazin in wenig A. entsteht unter Abspaltung von S *Aminophenylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{16}H_{17}N_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(SH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NC_6H_5 \cdot NH_2) \cdot NH \cdot C(:NH)SH$; feine, weiße Blättchen (aus A.), F. 168°; gibt mit Benzaldehyd beim Erhitzen in alkoh. Lsg. *Benzalaminophenylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{22}H_{21}N_5S$, grünlichgelbes Pulver (aus verd. A.), zers. sich bei 110°. — Erhitzt man Aminophenylguanido-p-tolylthioharnstoff mit wenig A. und NaOH, so entsteht *1-Phenyl-3,5-(5,3)-p-toluidiaminotriazol*, $C_{16}H_{15}N_5$, feine, weiße Nadelchen (aus A.), F. 148°; wird weder beim Kochen mit SS. noch mit Alkalien verändert. — $C_{16}H_{15}N_5 \cdot HCl$; feine, weiße Nadelchen (aus verd. HCl), F. 172°. — *1-Phenyl-3-toluidio-5-acetamidotriazol*, $C_{17}H_{17}ON_5$; Krystalle (aus verd. Eg.), F. 115°.

Einw. aromatischer Amine u. Hydrazine auf Phenylmethylthiuret und Phenyläthylthiuret; gemeinsam mit H. Baumhauer. Äthylanilin wirkt wie Methylanilin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1099; C. 95. II. 107) erst bei 110° auf Persulfocyanensäure unter B. von (S und) *Äthylphenyldithiobiuret*, $C_{10}H_{12}N_2S_2$; Krystalle (aus A.), F. 119,5°; gibt beim Erhitzen zum Sieden mit durch HCl angesäuertem W. und $FeCl_3$ -Lsg. das *HCl-Salz des Äthylphenylthiurets*, $C_{10}H_{11}N_2S_2 \cdot HCl$, Krystalle (aus verd. A.), F. 230°. Das salzsaure *Methylphenylthiuret*, $(CH_3)(C_6H_5)N \cdot C : N \cdot C : NH$, gibt mit 2 Mol. Anilin in alkoh. Lösung beim Erhitzen Phenyl-

guanidophenylthioharnstoff, $C_6H_5N : C(SH) \cdot NH \cdot C(:NH)NHC_6H_5$, S und Methylanilin; desgleichen gibt Äthylphenylthiuret mit Anilin S, Äthylanilin und Phenylguanidophenylthioharnstoff. — Methylanilin wirkt auf Methylphenylthiuret erst bei 120—125° unter Abspaltung von S und B. einer Verbindung $C_{16}H_{18}N_4S$, die mit Bleioxynatron PbS abspaltet und *Dimethyldiphenylguanidinosulfharnstoff*, $(C_6H_5NCH_3)_2C \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, sein dürfte; Krystalle (aus wenig verd. A.), F. 90°. — Phenylhydrazin (2 Mol.) gibt mit Methylphenylthiuret in alkoh. Lsg. S, Methylanilin (auch H_2S u. NH_3) u. zwei Verb., von denen die Verb. in der alkoh. Mutterlauge *1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazol*, $C_{15}H_{14}N_4S$ (IV.), ist, wonach das Phenylhydrazin S und Methylanilin abgespalten hat. Das zweite Prod., aus dem Rückstand mit verd. A. krystallisiert, bildet schwach gelbe Nadeln vom F. 178° und hat die Zus.

Über die Oxydationsprodukte des 1-Phenyl-3,5-dithiotriazols (XII.) (gemeinsam mit H. Baumhauer). In der ersten Mitteilung (LIEBIGS Ann. 348. 174; C. 1906. II. 793) ist gezeigt worden, daß 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol vom F. 193° bei der Oxydation ein Prod. vom F. 181° liefert. Der von ACREE u. WILLCOX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 184; C. 1904. I. 669) als 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol angesprochene Körper vom F. 181°, der zur Absättigung nur 1 Äq. Alkali in Ggw. von Phenolphthalein braucht, ist offenbar identisch mit dem erwähnten Oxydationsprod. Das 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol vom F. 193° verbraucht (0,1 g) zur Neutralisation in Ggw. von Phenolphthalein 5,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH; als einbasische S. hätte es nur 4,8 ccm verbrauchen dürfen. Bei der Titration in der Kälte verhält es sich also entsprechend der Formel XIII., erhitzt man es aber mit Benzylchlorid und NaOH, so wird es zweimal am Schwefel benzyliert, verhält sich also entsprechend der Formel XII. Bei seiner Oxydation mit Jod in alkoh. Lsg. entstehen zwei Oxydationsprod., einmal die in der ersten Mitteilung beschriebene Verb., die wahrscheinlich $1\frac{1}{3}$ Atom Jod auf 1 Mol. Phenylthiotriazol verbraucht u. wahrscheinlich Formel XIV. hat, $C_{14}H_{17}N_3S_3$, weiße Krystalle (aus wenig verd. A.), F. 181°, und dann mit 2 Atomen Jod auf 1 Mol. Triazol eine Verb. $C_{24}H_{15}N_3S_3$ (XV.); letztere entsteht auch aus Verb. $C_{24}H_{17}N_3S_3$ und Jod; Krystalle (aus wenig Chlf. + A.), F. 163°, unl. in A. Beide Oxydationsprod. werden durch Alkalien leicht gespalten, der bei der Rk. abgespaltene S dürfte oxydiert werden, als Reduktionsprod. entstehen das Phenylthiotriazol u. geringe Mengen eines Stoffes, den der Vf. einstweilen als 1-Phenyl-3-(oder 5)-monothiotriazol, $C_8H_7N_3S$ (XVI.), auffaßt; farblose Nadeln (aus W.), F. 178°, wird durch Auflösen in Alkali in die tautomere Alkali-verb. übergeführt, denn mit NaOH, Benzylchlorid u. A. entsteht 1-Phenyl-3-(oder 5)-thiobenzylthiotriazol, $C_{15}H_{13}N_3S$; Krystalle (aus wenig A.), F. 64°.

Über einige neue Dithiobiurete und deren Derivate; gemeinsam mit A. Weller. β -Naphthylthiobiuret, $C_{12}H_{11}N_3S_2$; 100 g Persulfoeyansäure werden mit 150 g β -Naphthylamin im Ölbad auf 120—130° erhitzt; weißes Pulver (aus Eg.), F. 245°. — Dimethylaminophenylthiobiuret, $C_{10}H_{14}N_4S_2$; das HCl-Salz ($C_{10}H_{15}N_4S_2Cl$); feine, weiße Nadeln aus verd. HCl, F. 205° entsteht, wenn man 100 g Aminodimethylanilinsulfat mit überschüss. 10%_{ig}. NaOH versetzt, die freie Base mit Bzl. ausschüttelt, zur trockenen Benzollösung 60 g Persulfoeyansäure gibt und bis zum Erstarren erhitzt; zerfällt mit W. in HCl und die freie Base; feine, gelbe Nadeln (aus W.), F. 168—169°, gibt mit Jod in alkoh. Lsg. Dimethylaminophenylthiuretdijodhydrat, $C_{15}H_{20}ON_4J_2S_2$; feine, gelbe Nadeln mit 1 Mol. Krystallalkohol (aus A.), zers. sich bei 175°, bindet 2 Äquivalente Säure. — Naphthylthiobiuret gibt beim Kochen mit $FeCl_3$ u. verd. HCl β -Naphthylthiuret, dessen HCl-Salz, $C_{12}H_{11}N_3ClS_2$, aus verd. HCl krystallisiert u. über 300° schm. — Bildung von Cyanamiden. β -Naphthyl- ψ -thiobenzylharnstoffcyanid, $C_{19}H_{15}N_5S = C_{10}H_7N : C(SC_6H_7) \cdot NH \cdot CN$; aus 1 Mol. Naphthylthiobiuret, 3 Mol. Benzylchlorid, wenig A. und 3 Mol. NaOH beim Kochen; weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 201°. — Dimethylaminophenyl- ψ -thiobenzylharnstoffcyanid, $C_{17}H_{18}N_5S$; aus 1 Mol. Dimethylaminophenylthiobiuret, 3 Mol. Benzylchlorid, A. u. 3 Mol. NaOH; feine, weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 193°. Die Cyanamidbildung mittels Benzylchlorid und NaOH ist also eine typische Rk. der Dithiobiurete. — Aus p-Tolylthiobiuret (1 Mol.) entsteht mit 3 Mol. Benzylchlorid in wenig A. und konz. NH_3 (3 Mol.) beim Kochen p-Tolyl- ψ -thiobenzylharnstoffcyanid, $C_{16}H_{16}N_5S = CH_3C_6H_4N : C(SC_6H_7) \cdot NH \cdot CN$. Demnach wirken nicht nur Benzylchlorid u. NaOH, sondern auch Benzylchlorid u. NH_3 , H_2S -abspaltend auf Dithiobiurete ein. (LIEBIGS Ann. 361. 302—52. 19/6. [13/4.] Philosoph. Abt. d. chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.)

BLOCH.

William Hobson Mills und Sibyl T. Widdows, Benzolazo-2-pyridon. Ob-

gleich die 2-Pyridinderivate im allgemeinen viel weniger aromatische Eigenschaften besitzen als die 3-Derivate, läßt sich 2-Pyridon (diese Nomenklatur wird durchgehend beibehalten, ohne daß damit gegen die tautomere Form der 2-Oxypyridine entschieden werden soll) mit Benzoldiazoniumsalz kuppeln. Das hierbei entstehende 5-Benzolazo-2-pyridon läßt sich auch durch Kondensation von 2-Chlor-5-aminopyridin mit Nitrosobenzol u. darauffolgende Ersetzung von Cl durch OH gewinnen, womit die 5-Stellung der Azogruppe bewiesen ist; 2-Chlor-5-aminopyridin läßt sich aus 6-Oxynicotinsäure durch Oxidation des 6-Chlornicotinsäureamids mit Hypobromit darstellen. Bei der Reduktion zerfällt der Azokörper in Anilin u. 5-Amino-2-pyridon, das auch beim Zers. des 6-Oxynicotinsäureazids durch Kochen mit W. und Spaltung des Carbamids mit konz. HCl erhalten wird; es konnte nur durch die Dibenzoylverb. charakterisiert werden, die wahrscheinlich 5-Benzoylamino-2-benzoxypyridin ist.

Experimentelles. Eine mit n. NaOH genau neutralisierte Lsg. von Benzoldiazoniumchlorid setzt man zu einer eishaltigen Lsg. der molekularen Menge 2-Pyridon (Darst. aus 6-Oxynicotinsäure nach v. PECHMANN, BALTZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3145) in der äquivalenten Menge n. NaOH, läßt 10 Min. bei 0° stehen, filtriert und macht mit verd. Essigsäure sauer; 5-Benzolazo-2-pyridon, $C_{11}H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_5H_4ON$, hellgelbe Nadeln aus Toluol, F. 210–212°, wl. in W., Ä., l. in Chlf., Acetou, Bzl., ll. in A., Eg.; die Lsg. in konz. HCl ist orange-rot, löst sich in 12%ig. NaOH unter baldiger Abscheidung des wl. gelben Na-Salzes; färbt Wolle blaßgelb; scheint auch aus 6-Oxynicotinsäure und Diazolsg. unter Verdrängung des Carboxyls zu entstehen. — Benzolazo-3-oxypyridin, $C_{11}H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_5H_3N \cdot OH$, rotbraune Tafeln aus verd. A., F. 167–169°, ll. in Ä., A., wl. in Toluol, Chlf.; die Lsg. in NaOH ist tief rotbraun. — 6-Chlornicotinsäureamid erhält man, wenn man langsam 3 Tle. PCl_5 bei 100° zu 6-Oxynicotinsäure, mit $POCl_3$ angefeuchtet, gibt, innerhalb 10 Min. auf 120° erhitzt, das $POCl_3$ im Vakuum abdestilliert, das amorphe Chlornicotinsäurechlorid in Bzl. löst und in die gekühlte Lsg. trockenes NH_3 leitet; $C_6H_5ON_2Cl = NH_2 \cdot CO \cdot C_5H_3NCl$, Nadeln aus W., F. 210–211°. — 5 g des Amids löst man in einer Hypobromitlsg. aus 5 g Brom, 26,7 g KOH und 480 g W.; nach 1 Stde. erhitzt man zur Zers. des Hypobromits auf 70°, macht essigsauer, dann alkal. und zieht mit Ä. aus; 2-Chlor-5-aminopyridin, $C_5H_5N_2Cl$, Krystalle aus Toluol, F. 82–83,5°. — 2-Chlor-5-benzolazopyridin, $C_{11}H_8N_3Cl$, aus 2-Chlor-5-aminopyridin und Nitrosobenzol, beide in möglichst wenig Eg. gel., bei 24-stünd. Stehen in der Kälte oder aus 5-Benzolazo-2-pyridon und PCl_5 , orange Prismen aus A., F. 108–109°, wl. in k. W., Ä., k. A., Acetou, ll. in h. W., Bzl., mit Wasserdampf flüchtig; geht beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methylalkohol auf 100° in 24 Stdn. in 5-Benzolazo-2-pyridon über.

6-Oxynicotinsäureäthylester entsteht bei 5-stünd. Erhitzen der Lsg. der S. in 20 Tln. absol. A. in einem HCl-Strom unter Rückfluß, worauf man im Vakuum eindampft u. mit Natriumdicarbonat neutralisiert; $C_8H_9O_3N = C_2H_5O_2C \cdot C_5H_3NOH$, weiße Nadeln aus h. W., F. 149–150°. — Beim Erwärmen des Esters mit 50%ig. Lsg. von Hydrazinhydrat scheidet sich das 6-Oxynicotinsäurehydrazid ab, $C_6H_7O_2N_3 = N_2H_3 \cdot CO \cdot C_5H_3N \cdot OH$, Krystalle aus A., die sich über 288° dunkel färben und bis 310° schm., ll. in W., Eg., wl. in A. und anderen organischen Fl.; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ gelb. — Löst man das Hydrazid mit 1 Mol. $NaNO_2$ in 12%ig. NaOH und fügt zur Lsg. tropfenweise eiskalte verd. HCl, so scheidet sich das 6-Oxynicotinsäureazid ab; $C_6H_4O_2N_4 = N_3 \cdot CO \cdot C_5H_3N \cdot OH$, Krystalle aus Bzl., F. 139–140° (Zers.), färbt sich beim Aufbewahren rot; geht beim Kochen mit W. bis zum Aufhören der N-Entw. in Bisoxypyridylcarbamid über, $C_{11}H_{10}O_2N_4 = CO(NH \cdot C_5H_3N \cdot OH)_2$, schwach gefärbte Krystalle aus W., die bei ca. 270° dunkel werden und sich bei ca. 302° zersetzen, ll. in Methylalkohol, Alkohol, h. Wasser, wl.

in anderen Mitteln; beim Kochen mit A. entsteht aus dem Azid das Urethan, $C_5H_8O_2C \cdot NH \cdot C_5H_3N \cdot OH$, Krystalle aus Aceton, F. 219—222°. — 5-Amino-2-pyridon, $H_7N \cdot C_5H_4ON$, entsteht aus dem Carbamid bei 8-stünd. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 125°, aus 2-Chlor-5-aminopyridin bei 24-stünd. Erhitzen mit Natrium-methylat in Methylalkohol auf 120—125° und bei allmählichem Zusatz einer konz. wss. Lsg. von Natriumbyposulfit zu einer sd. alkoh. Lsg. von 5-Benzolazo-2-pyridon; da aber die freie Base sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff ist, und das Chlorhydrat nicht umkrystallisiert werden kann, wurde das in jedem Fall erhaltene rohe Chlorhydrat in wss. $NaHCO_3$ gel. und $\frac{1}{2}$ Stde. mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt, wobei 5-Benzoylamino-2-benzoxypyridin, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus A., F. 212,5°, unl. in W., fast unl. in Ä., ll. in Chlf., entsteht; beim Stehen mit alkoh. KOH wird wahrscheinlich die O-Benzoylgruppe abgespalten; nach Zusatz von W. und Verjagen des A. fällt CO_2 aus der alkal. Lsg. 5-Benzoylamino-2-pyridon, $C_8H_8 \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_4OH$, Krystalle aus A., F. 252—253°, wl. in Ä., Bzl., ll. in A., h. W. (Proceedings Chem. Soc. 24. 174. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1372 bis 1384. Juli. London. Northern. Polytechnic Inst.) FRANZ.

M. Scholtz, *Nachtrag zu der Arbeit über die Eisendoppelsalze der Alkaloide*. Während die früher (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 44; C. 1908. I. 1466) beschriebenen Salze aus $FeCl_3$ u. zweisäurigen Alkaloiden nach dem Typus $A \cdot 2HCl \cdot FeCl_3$ zusammengesetzt sind, und, wie erwähnt, dem Eisenammoniumsalz, $2NH_4Cl \cdot FeCl_3$, entsprechen, entspricht die Zus. der Eisendoppelsalze der einsäurigen Alkaloide nach dem Typus $A \cdot HCl \cdot FeCl_3$ dem Eisenammoniumchlorid $NH_4Cl \cdot FeCl_3$, das MOHR (Diss. Amsterdam 1907 und Ztschr. f. physik. Ch. 27. 193; C. 98. II. 1080) neben $NH_4Cl \cdot 2FeCl_3 \cdot 4H_2O$ früher beschrieben hat. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 308—9. [18/4.] Greifswald.) BUSCH.

Thomas Percy Hilditch, *Die Beziehung zwischen ungesättigtem Charakter und optischer Aktivität*. Teil III. *Optisch-aktive Salze von Säuren mit benachbarten ungesättigten Gruppen*. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 93. 700; C. 1908. I. 2043.) Die polarimetrische Unters. einer Reihe von Salzen des Brucins und Cinchonins mit SS., welche zwei bis vier benachbarte ungesättigte Gruppen enthalten, ergibt, daß benachbarte ungesättigte Gruppen einen abnormen Einfluß auf das Drehungsvermögen ausüben. Ein Vergleich innerhalb der Reihe der Salze der Benzoessäure, Phenyllessigsäure und β -Phenylpropionsäure zeigt dann, daß dieser Einfluß durch größere Entfernung zwischen den ungesättigten Gruppen vermindert wird. Die Salze des Brucins zeigen bei diesen Veränderungen eine größere Stetigkeit als die des Cinchonins, bei dem eine der sauren benachbarte ungesättigte Gruppe ganz ungewöhnliche Resultate herbeiführt. Die untersuchten Salze wurden aus äquivalenten Mengen S. und Base in A. oder W. hergestellt und in Chlf. bei 21° ($c = 5$ und 2,5) polarimetrisch untersucht; hier werden nur die Werte für $c = 5$ wiedergegeben.

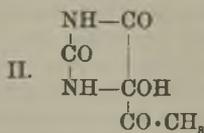
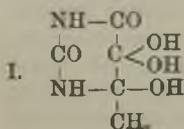
Benzoesaures Brucin, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot C_7H_6O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, Krystalle, F. 94,5°, ll. in A., W., $[\alpha]_D = -25,4^\circ$. — *Phenyllessigsäures Brucin*, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot C_6H_5O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, quadratische Tafeln, F. 130—131°, verwittert etwas, $[\alpha]_D^{20} = -30,5^\circ$. — *Anthranilsäures Brucin*, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot C_7H_7O_2N + 1\frac{1}{2}H_2O$, cremefarbige Krystalle, l. in W., A., F. 132°, krystallisiert aus A. mit $1C_2H_5O$, $[\alpha]_D = -9^\circ$. — *Acetyl-anthranilsäures Brucin*, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot C_9H_9O_2N + 1\frac{1}{2}H_2O$, weiße Knötchen, F. 95 bis 97° (unter Aufschäumen), l. in W., $[\alpha]_D = +5,2^\circ$. — *Benzoylanthranilsäures Brucin*, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot C_{14}H_{11}O_2N + 4\frac{1}{2}H_2O$, weiße Nadeln, F. 108° (unter Aufschäumen), $[\alpha]_D = +24,6^\circ$. — *Salicylsäures Brucin*, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot C_7H_6O_3$, weiße Nadeln, F. 250—254° (Zers.), wl. in A., W., $[\alpha]_D = +14,2^\circ$. — *Acetylsalicylsäures*

Brucin, $C_{33}H_{36}O_4N_2 \cdot C_6H_6O_4$, rechtwinklige Prismen, F. 251° (Zers.), l. in W., A., $[\alpha]_D = +15,1^\circ$. — **Benzoylsalicylsaures Brucin**, $C_9H_8O_4N_2 \cdot C_{14}H_{10}O_4 + H_2O$, weiße Prismen, F. 103–106°, nach dem Wiedererstarren F. 148°, fast unl. in W., wl. in A., $[\alpha]_D = \pm 0,1^\circ$.

Benzoesaures Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_7H_6O_2$, Prismen aus A., F. 186°, $[\alpha]_D = +141,1^\circ$; $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_7H_6O_2 + 2H_2O$, zerfließliche Prismen, F. 145°, $[\alpha]_D = +151^\circ$. — **Phenyllessigsäures Cinchonin**, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_8H_8O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, hornige M., $[\alpha]_D^{20} = +107^\circ$. — **Anthranilsäures Cinchonin**, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_7H_7O_2N$, cremefarbige Prismen aus A., F. 165–167°, $[\alpha]_D = +162,8^\circ$; $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_7H_7O_2N + 2\frac{1}{2}H_2O$, cremefarbiges Krystallpulver, F. 97–98° (unter Wasserverlust), $[\alpha]_D = +161,4^\circ$. — **Acetylanthranilsäures Cinchonin**, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_9H_9O_2N$, quadratische Tafeln aus A. + Ä., F. 195–196°, $[\alpha]_D = +125,8^\circ$; $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_9H_9O_2N + 1\frac{1}{2}H_2O$, zerfließliche Krystalle, F. 100° (unter Aufschäumen), $[\alpha]_D = +111,3^\circ$. — **Benzoylanthranilsäures Cinchonin**, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_{14}H_{11}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$, Nadeln, F. 144°, l. in W., A., $[\alpha]_D = +144,2^\circ$; $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_{14}H_{11}O_2N + 6H_2O$, Prismen, F. 104 bis 105° (Zers.), etwas zerfließlich, $[\alpha]_D = +113,8^\circ$. — **Salicylsaures Cinchonin**, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_7H_6O_3$, weiße Prismen, F. 164°, l. in W., A., $[\alpha]_D = +142,3^\circ$. — **Acetylsalicylsaures Cinchonin**, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_9H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$, Nadeln, F. 80°, $[\alpha]_D = +135^\circ$. — **Benzoylsalicylsaures Cinchonin**, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_{14}H_{22}ON_2 + \frac{1}{2}H_2O$, Blättchen, F. 158°, $[\alpha]_D = +137,3^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1388–94. Juli. London. Univ. College. Organ.-Chem. Lab.)

FRANZ.

Robert Behrend und Karl Beer, *Über Trioxydihydromethyluracil*. Die Vf. teilen einige ergänzende Angaben über das *Trioxydihydromethyluracil* (I.) (s. BEHREND, OSTEN, LIEBIGS Ann. 343. 136; C. 1906. I. 749) mit. α - und β -Verb. haben die Zus. $C_5H_6O_5N_2 + H_2O$. — **Phenylhydrazid** des β -Trioxydihydromethyluracils, $C_{11}H_{14}O_4N_4$. Gelbliche Krystalle aus A. F. 124–126°. Spaltet mit Alkali Phenylhydrazin ab. Bei der Oxydation von Trioxydihydromethyluracil mit $KMnO_4$ bei Ggw. von K_2CO_3 entsteht Acetylarnstoff u. das K-Salz der *Acetoxalursäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$. — $C_5H_6O_5N_2K + 2H_2O$. Krystalle vom F. 214–216°. Das W. entweicht neben H_2SO_4 , aber nicht neben $CaCl_2$. Die wss. Lsg. gibt mit HCl nicht die freie S., sondern das saure Salz $C_5H_6O_5N_2K, C_5H_6O_5N_2$. F. 201°.



Erhitzt man α -Trioxydihydromethyluracil auf 105–110°, so entsteht unter Verlust von $2H_2O$ ein gelbes Pulver, welches sich bei 140–145° zers.; swl. in W. β -Trioxydihydromethyluracil verliert bei 105 bis 110° ebenfalls $2H_2O$, aber unter B. von

C-Acetallantursäure (II.). Entsteht auch aus α - oder β -Trioxydihydromethyluracil durch Erwärmen in wss. Lsg. Sirup. Färbt mit NH_3 neutralisierte $FeCl_3$ -Lsg. blau. Reduziert $AgNO_3$ in der Kälte. Bildet keine krystallinischen Salze oder Ester. — **Phenylhydrazon**, $C_{11}H_{13}O_5N_4$. Gelbliche Krystalle. Bräunt sich bei 160°. F. 219 bis 220° unter Zers.; swl. in W., A. und Ä. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ gibt die S. nur Oxalursäure u. Essigsäure, mit CrO_3 Parabansäure. (LIEBIGS Ann. 362. 115–22. 9/7. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Physiologische Chemie.

Margery S. Rosing, *Der Zucker- und Stärkegehalt in den Schließzellen offener und geschlossener Spaltöffnungen*. Zum Nachweis der Ursache der Volumenzunahme der Spaltöffnungsschließzellen, die vielleicht durch ein l. Assimilationsprod., eine

Zuckerart, bedingt wird, die beim Schließen der Spalte in osmotisch unwirksame Stärke verwandelt wird, stellte Vf. eine Reihe von Unters. an grünen Blättern an. Am besten eigneten sich *Impatiens balsamina* und *Impatiens parviflora*. Der Zuckernachweis wurde mit FEHLINGScher Lsg. geführt. In manchen Fällen zeigte sich, daß nicht nur die Schließzellen, sondern auch die benachbarten Epidermiszellen viel Zucker enthielten. Die Blätter von *Impatiens* zeigten im Licht bei offenen Stromata Zucker in den Schließzellen u. wenig Stärke, bei geschlossenen Stromata keinen Zucker in den Schließzellen u. viel Stärke. Vf. hält die Methode noch sehr verbesserungsbedürftig. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 438—45. 30/7. [23/6.] Berlin. Pflanzenphysiolog. Inst.) BRAHM.

Frederick B. Power und Harold Rogerson, *Chemische Untersuchung von Ipomöa purpurea*. Die oberirdischen Stengelteile wurden mit A. extrahiert, das resultierende Extrakt der Wasserdampfdest. unterworfen. Es gingen dabei 0,018% (auf die Droge bezogen) eines gelben, flüchtigen Öles über, D_{20}^{20} 0,9085, $\alpha_D = -4^\circ 52'$ (1 dem-Rohr), zurückblieben eine wss. Fl., die beträchtliche Mengen von KCl, KNO_3 , Gerbstoff und Farbstoff enthielt und bei Einw. verd. S. Glucose ergab, und außerdem noch ein weiches Harz (4,8% der Droge), von dem sich 15,5% in Ä. lösten. Von diesem Harz, das sich nach dem Trocknen pulvern ließ, wurden nacheinander folgende Extrakte hergestellt und näher untersucht: 1. PAe.-Extrakt (Kp. des PAe. 40—60°), Ausbeute 8%, nach dem Behandeln mit alkoh. KOH wurden daraus erhalten: *Pentatriacontan*, ein *Phytosterol* (wahrscheinlich identisch mit Sitosterin), $C_{27}H_{46}O \cdot H_2O$, F. 132—133°, $[\alpha]_D = -32,1$ (0,2336 g wasserfreie Substanz in 25 ccm Chlf.) Ameisen-, Butter- u. höhere flüchtige SS.; Stearin-, scheinbar etwas Palmitin- und Spuren einer ungesättigten Ölsäure. — 2. Ä.-Extrakt, 7,3%, nach dem Schmelzen mit KOH wurden daraus erhalten: Ameisen-, Butter- und ein Gemisch höherer flüchtiger SS.; eine kleine Menge einer kristallinen S. mit dem F. 103—104° (wahrscheinlich *Aselainsäure*) und Spuren einer Substanz, die mit $FeCl_3$ die Catecholrk. gab. Beim Erhitzen mit 5%ig. alkoh. H_2SO_4 ergab dieser Extrakt außerdem noch ein angenehm riechendes Öl, eine ll., nicht flüchtige S. und Glucose. — 3. Chlf.-Extrakt, 9,8%, derselbe verhielt sich wie der Ä.-Extrakt, nur wurde die kristallinische S. nicht erhalten. — 4. Essigäther-Extrakt, 23,8%, aus diesem Extrakt konnte eine kleine Menge eines neuen kristallinischen Alkohols, *Ipuranol*, $C_{20}H_{36}O_2(OH)_2$, F. 285—290°, isoliert werden, sein *Acetat* bildet durchsichtige Blättchen und schmilzt bei 160°. Im übrigen verhielt sich dieser Extrakt wie der Ä.-Extrakt. — 5. A.-Extrakt, 49%, nach dem Reinigen mit Tierkohle wurde er als ein vollständig weißes Pulver erhalten, dessen F. nach dem Trocknen (bei 110°) bei 150—160° lag, sein spezifisches Drehungsvermögen war $[\alpha]_D = -51,64$ (1,307 g Substanz in 25 ccm A.). Nach dem Behandeln des Extrakts mit 5%ig. alkoh. H_2SO_4 wurden außer den schon bei den vorigen Auszügen erhaltenen Stoffen noch eine neue S., *Ipurolsäure*, $C_{18}H_{26}(OH)_4 \cdot CO_2H$, farblose, seidenartige Nadeln, F. 100—101°, erhalten. Folgende Derivate sind davon hergestellt worden: $C_{18}H_{26}(OH)_4 \cdot CO_2Na \cdot H_2O$. — $C_{18}H_{26}(OH)_4 \cdot CO_2Ag$, F. 160°. — *Methylipuroolat*, $C_{19}H_{28}(OH)_4 \cdot CO_2CH_3$, Nadeln, F. 68—69°, entsteht, wenn eine h. Lsg. von Ipurolsäure in Methylalkohol mit trockener HCl gesättigt wird. — *Diphenylurethan* des Methylipuroolats, $C_{18}H_{26}(O \cdot CONHC_6H_5)_2 \cdot CO_2CH_3$, rosettenförmige Krystalle, F. 96—97°, entsteht bei 8-stdg. Erhitzen von Methylipuroolat mit überschüssigem Phenylisocyanat in verschlossenem Rohre auf dem Wasserbade, nach dem Erkalten wird es mit PAe. ausgefällt. — *Methylmonomethylipuroolat*, $C_{18}H_{26}(OH)(OCH_3)CO_2CH_3$, Nadeln, F. 64—65°, entsteht bei 4-stdg. Erhitzen von Methylipuroolat mit überschüssigem Jodmethyl u. trockenem Ag_2O auf 100—110°, es ist l. in Ä. und PAe. — Der alkoh. Extrakt ergab ferner bei der Behandlung mit Bariumhydroxyd neben Ameisen-, Butter- und d-Methyl-

äthyleessigsäure ein Gemisch von in W. l. SS. Aus diesem Gemisch ließ sich ein fast weißes Pulver gewinnen, dessen F. bei 105—110° lag und das opt.-akt. war, $[\alpha]_D = -67,63^\circ$ (1,768 g Substanz in 25 ccm W.), durch Einw. von 5% ig. wss. H_2SO_4 entstand daraus neben Ameisen- und Buttersäure eine *Hydroxylaurinsäure*, F. 69—70° (der F. des Anilids davon lag bei 155—157°), und Ipurolsäure, zusammen mit einer ll. organischen S. und Glucose.

Tiervers. ergaben, daß das Harz von *Ipomöa purpurea* Roth abführende Wrkg. besitzt und dadurch für den medizinischen Gebrauch geeignet ist. (Amer. Journ. Pharm. 80. 251—86. Juni. London. WELLCOME Chem. Research Lab.) HEIDUSCHKA.

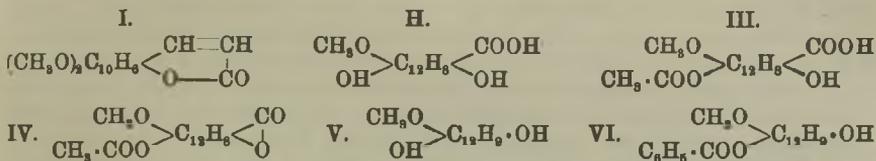
E. Winzheimer, *Beiträge zur Kenntnis der Kawawurzel*. Die Kawawurzel enthält neben W., anorganischen Salzen, Gummi, Stärke und Cellulose 5,3% Harz, 0,30% Methysticin, 0,268% ψ -Methysticin, 0,184% Yangonin, 0,022% Alkaloid, ferner 2 Glucoside (0,69%), freien Zucker und 0,7—0,8% amorphe, in W. unl. SS. Das Harzgemisch (α - u. β -Harz) enthält 23% freie Harzsäuren u. 77% Harzester; in dem mittels PAe. erhältlichen Harzgemisch findet sich eine gewisse Menge fester, krystallisierender Harzester. Das aus dem alkoh. Extrakt der Kawawurzel resultierende Krystallgemenge läßt sich durch systematisches Krystallisieren aus Aceton in Yangonin, Methysticin und ψ -Methysticin zerlegen.

Methysticin, $C_{15}H_{14}O_5$, feine Nadelchen oder dünne Prismen aus Holzgeist, glasglänzende, harte, sechsseitige Säulen aus Aceton, F. unscharf, 133—134,5, 135—137, auch bis zu 141°, ist nach POMERANZ (Monatshefte f. Chemie 9. 863; 10. 783) ein β -Ketonsäureester, der den Piperinsäurerest enthält. — *Methysticinsäure*, erhalten durch 24-stünd. Einw. von 80 ccm alkoh. n.-Kalilauge auf 20 g feinpulverisiertes Methysticin bei gewöhnlicher Temp., Auflösen des gebildeten K-Salzes in W. und Fällen der Lsg. mit Essigsäure, hellgelbes, voluminöses Pulver, F. 183,5—184,5° unter Aufschäumen. Die S. ließ sich weder durch A. und HCl oder H_2SO_4 , noch durch Dimethylsulfat esterifizieren. — *Methysticol*, $C_{18}H_{14}O_8$, durch Erhitzen von Methysticinsäure mit 4 Vol. Eg. auf dem Wasserbade, strohgelbe Blätter aus A., F. 89,5—90,5°, ll. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. Das Methysticol ist identisch mit dem von SCHOLTZ dargestellten *Piperonylenaceton* (vgl. das folgende Referat). — *Phenylhydrazon*, kanariengelbe Nadelchen aus A., F. 152—152,5°. — *p-Bromphenylhydrazon*, gelbe Krystallfitter aus A., F. 162—163°. — *Semicarbazon*, gelblichweiße Flitter aus Pyridin, F. 199—199,5°. — *Benzalmethysticol*, $C_{20}H_{16}O_8$, aus Methysticol und Benzaldehyd in alkoh. Lsg. in Ggw. von Kalilauge, leuchtend gelbe Nadeln aus A., F. 110—111°, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. — *Benzalmethysticolphenylhydrazon*, goldgelbe, mattglänzende Nadelchen aus Eg. + A., F. 187,5—188°, swl. in h. A. mit lebhaft gelbgrüner Fluorescenz, l. in Eg. ohne Fluorescenz. — *Piperonalmethysticol*, $C_{21}H_{16}O_8$, gelbe Nadelchen aus Chlf. + absol. A., F. 195—195,5°, zwl. in h. Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe.

ψ -*Methysticin*, gelblichweiße, mattglänzende Plättchen aus Bzl. oder Holzgeist, F. 113—114°, leichter l. als das Methysticin, l. wie dieses in konz. H_2SO_4 mit purpurvioletter Farbe. Das ψ -Methysticin ist wie das Methysticin ein Ester der Methysticinsäure.

Yangonin, $C_{15}H_{14}O_4$, mattglänzende, opalfarbene Prismen aus Essigester, F. 153 bis 154°, gut l. in w. A., Holzgeist, Essigester, Aceton u. Eg., wl. in Ä., CS_2 , Bzl. und Bzn., unl. in W., Sodalag. und k. verd. Alkalilaugen, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, grün fluoescierender, in konz. HCl mit gelber Farbe, entfärbt wss. $KMnO_4$ -Lsg. erst im Laufe einiger Minuten, entwickelt bei vorsichtigem Erwärmen einen an Cumarin erinnernden Geruch. Das Yangonin enthält 2 Methoxygruppen. Der einfachste Weg zur Reindarst. des Yangonins ist der, das Rohprod. mit 2 Vol. 5—6% ig. alkoh. Kalilauge unter öfterem Schütteln einen halben Tag stehen zu

lassen, die Fl. darauf mit dem gleichen Vol. W. zu verdünnen u. das abgeschiedene Produkt aus Essigester umzukristallisieren. — Erwärmt man 50 g pulverisiertes Yangonin mit 250 ccm 90%ig. A. und 250 ccm Kalilauge von 40° Bé. langsam auf 65°, so erhält man ein Gemisch von yangonasaurem K mit unverändertem Yangonin. Die freie *Yangonasäure*, $C_{14}H_{14}O_6$ (II.), kristallisiert aus 65° w. Holzgeist in hellgelben Nadelchen, F. 126—126,5° unter CO_2 -Entw., ll. in A., Essigester u. Aceton, wl. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — Erwärmt man Yangonasäure mit Essigsäureanhydrid gelinde auf dem Dampfbade, so geht sie zunächst in Acetylyangonasäure, weiterhin in Acetylyangonalacton über. — *Acetylyangonasäure*, $C_{16}H_{16}O_6$ (III.), strohgelbe Krystallfitter aus Eg., F. 230°, swl. in h. A., Essigester und Eg., entfärbt in Sodalsg. $KMnO_4$ sofort unter Entw. eines an Piperonal erinnernden Geruches. — *Acetylyangonalacton*, $C_{16}H_{14}O_5$ (IV.), lichtbrechende, orangefarbene Krystalle, F. 131—132°, geht beim gelinden Erwärmen mit wss. n-Kalilauge in Acetylyangonasäure über. — Die Yangonasäure spaltet beim Schmelzen, auch schon beim Kochen mit A., CO_2 ab und geht dabei in *Yangonol*, $C_{13}H_{14}O_4$ (V.),



über. Strohhgelbe Schüppchen, bezw. derbe, sechseckige Platten aus A. oder Essigester, F. 92—92,5°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, ebenso in Kali- u. Natronlauge, unl. in Alkalicarbonatlgg. und NH_3 , l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *Monobenzoylyangonol*, $C_{20}H_{18}O_4$ (VI.), leuchtend gelbe, lichtbrechende, rechteckige Platten aus Essigester, gelbe Schüppchen aus A., F. 103°, ll. in Ä. und verd. Alkalilauge.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse ist das Yangonin als Lacton von der Formel I. aufzufassen. — Bei der Kalischmelze liefert das Yangonin neben indifferenten, in Alkali l. Verbb. ein Gemisch mehrerer SS., aus dem sich eine *Säure* $C_{11}H_{10}O_5 = (OH)_2C_{10}H_8(OH) \cdot COOH$ (?) isolieren ließ. Schwach gefärbte, wetzsteinförmige, harte Prismen aus W., die über H_2SO_4 verwitterten, F. 210—210,5°, ll. in h. W., enthält keine Methoxygruppe. (Arch. der Pharm. 246. 338—65. 14/7. Berlin. Wiss. Lab. der Firma J. D. RIEDEL, A.-G.) DÜSTERBEHN.

E. Winzheimer, *Über die Identität von Methysticol und Piperonylacetone*. Durch direkten Vergleich des aus der Kawawurzel hergestellten Methysticols (vgl. das vorstehende Ref.) mit dem aus Piperonal aufgebauten Piperonylacetone (vgl. LADENBURG und SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2958; C. 95. I. 59 und SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1193; C. 95. II. 135) hat Vf. die Identität dieser beiden Verbb. erwiesen.

Piperonylacrolein, $C_{11}H_8O_3 = CH_2O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO$, B. nach Angabe von obigen Autoren aus Piperonal und Acetaldehyd in wss. Lsg. oder mit Benutzung der von KINKELIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 483. [1885]) für substituierte Zimtaldehyde gegebenen Abänderung in alkoh.-wss. Lsg. Da bei der Dest. der Verb. unter vermindertem Druck nicht unbedeutende Zers. eintritt, hat Vf. auch mittels Bisulfitlauge dem bei der Kondensation erhaltenen Öl das Piperonylacrolein entzogen. Aus A. umkristallisiert, lag der F. beider Präparate bei 84,5—85,5°; aus A. scheiden sich zuerst anscheinend quadratische Platten aus, die, in einer Richtung weiterwachsend, keilförmig verwachsene flache Spieße oder langgestreckte Blätter ergeben; ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nur in Lg. und PAe. wl.

daraus weiße Nadelchen oder farblose prismatische Krystalle; in konz. H_2SO_4 l. mit orange gelber Farbe, die über Gelbbraun in Grün übergeht. *Phenylhydrazon*, hellgelbe Nadelchen (aus A.), F. 163—164°, *Semicarbazon*, weiße Schüppchen (aus Pyridin), F. 234°, *Anilid*, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 118°, *o-Toluidid*, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 92—92,5°, *p-Toluidid*, mattgelbe Nadeln (aus A.), die leicht zu Blättchen zerfallen, F. 139,5—140,5°, *Acetophenonverb.*, kanariengelbe Nadeln (aus A.), F. 137,5°.

Der Inhalt der weiteren Ausführungen ist zum Teil in vorstehendem Referat enthalten; nachzutragen ist: *Methysticol*, ll. in Aceton, Essigäther, Chlf., Bzl. u. Eg.; in Ä. l. ca. 1 : 33 (25°), in A. ca. 1 : 23 (25°), schwerer l. in w. Lg. u. PAe., daraus farblose, wollige Nadelchen. Die Lsg. von *Piperonylenacetone* in Eg. ist orange gelb. — Die Derivate von *Methysticol* und *Piperonylenacetone* erwiesen sich als identisch. *Benzalverb.*, ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Lg. und PAe. *Phenylhydrazon der Benzalverb.*, aus *Methysticol* siehe oben, aus *Piperonylenacetone*, orange gelbe Prismen, F. 186—187° (Mischprobe 186—188°), ll. in Eg. *Piperonalverb.*, $C_{21}H_{16}O_6$, in Chlf., Essigäther, Eg. u. Bzl., in der Wärme noch gut l., in den übrigen Lösungsmitteln wl. — *Dipiperonylenacetone* (*Piperonylenmethysticol*), $C_{23}H_{18}O_6 = [CH_2O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH]_2CO$, B. nach SCHOLTZ, aus *Piperonylacrolein* und *Methysticol*, bezw. *Piperonylenacetone*. Es entsteht auch bei der B. von *Piperonylenacetone* aus *Piperonylacrolein* und Aceton in Ggw. von NaOH bei Anwendung eines Überschusses von Aceton. Orange gelbe Nadelchen, F. 203—204°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 blauviolett; wurde zur Analyse im Vakuum bei 100—110° getrocknet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2377—83. 11/7. [29/6.] Berlin. Chem. Fabrik J. D. RIEDEL, A.-G.)

BUSCH.

Störmer, *Neuere Ergebnisse in der Erforschung der Krankheiten der Zuckerrübe*. Vf. schildert den Einfluß der Saatgutbeschaffenheit auf die Entw. der Rübe und deren Krankheiten und empfiehlt, ein möglichst einwandfreies Saatgut von hervorragender Keimkraft zu benutzen. Über den Wurzelbrand äußert sich Vf. u. hält an der parasitären Ursache des Wurzelbrandes fest, ohne übrigens noch eine Disposition der Pflanze zur Erkrankung zu bezweifeln. Einzelheiten, besonders die Diskussion über das Ref., sind im Original einzusehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 718—39. Aug. Generalversammlung d. Vereins d. Deutschen Zuckerindustrie. Hamburg. 29—30. Mai.)

BRAHM.

W. Krüger, *Über Bedingungen für die Kaliumaufnahme durch die Pflanzen*. Die Aufnahme des Kaliums wird nach Unterss. des Vfs. durch drei Gründe bedingt. Zunächst hängt dieselbe von der Pflanzenart ab, da die Pflanzen sich in der Kaliumaufnahme aus dem Boden verschieden verhalten. Ferner kommt die Bodenbeschaffenheit, die Bodenart, die Düngung, die Witterung etc. in Frage, ferner können kleine Lebewesen und niedere Organismen auf die Kaliumaufnahme von Einfluß sein. Vf. berücksichtigt ferner die Rückwanderung der einzelnen Nährstoffe aus den Kulturpflanzen in den Boden und die Bedeutung der Nematoden für die Kaliumaufnahme. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 739—50. Aug. Generalversammlung d. Vereins d. Deutschen Zuckerindustrie. Hamburg. 29—30. Mai)

BRAHM.

W. Palladin, *Die Verbreitung der Atmungschromogene bei den Pflanzen*. Durch eingehende Unterss. an 71 Pflanzen konnte Vf. nachweisen, daß die *Atmungschromogene* im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind. Nur bei wenigen Pflanzen läßt sich der Nachweis des Chromogens dadurch erbringen, daß der ausgepreßte Saft sich direkt bei Luftzutritt oxydiert und ein Pigment liefert. Bei anderen Pflanzen

kann das Chromogen erst nach erfolgter Autolyse unter sterilen Verhältnissen nachgewiesen werden. Da letztere Methode umständlich und häufig unzureichend ist, empfiehlt Vf. nachstehendes Verf., das einen unmittelbaren Nachweis des Chromogens gestattet. Die zerkleinerten Pflanzen werden mit W. ausgekocht. Durch Zerstörung der Oxydase erhält man mehr oder weniger farblose Chromogenlsg. Pflanzen, bei denen schon durch die Zerkleinerung das Chromogen zu einem Pigment oxydiert wird, werden derartig behandelt, daß dem kochenden Wasser in nicht zu großer Menge größere Pflanzenteile zugesetzt werden. Die ausgekochten Pflanzen werden dann zerkleinert. Zur Oxydation des Chromogens zu einem Pigment wurden aus Meerrettig dargestellte Peroxydase und ein paar Tropfen 0,5 bis 1%ig. H_2O_2 -Lsg. zugesetzt. Zusatz von Na_2CO_3 beschleunigt die Rk. Die Lsg. färbt sich dann sofort dunkelbraun. Stark atmende Organe, wie Blüten und junge Sprossen, enthalten große Mengen des Chromogens, auch Speicherorgane sind reich daran. Eine Liste der untersuchten Pflanzen ist beigelegt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 378—89. 30/7. [5/6.] St. Petersburg. Univ. Pflanzenphysiolog. Inst.)

BRAHM.

W. Palladin, *Über die Bildung der Atmungschromogene in den Pflanzen.* Im Anschluß an frühere Unterss. (s. vorst. Ref.) versuchte Vf. die Frage aufzuklären, ob und in welcher Weise die B. der Atmungschromogene durch künstliche Kohlehydratzufuhr beeinflußt wird. Es konnte nachgewiesen werden, daß verschiedene Zuckerarten ein Material darstellen, aus welchem verschiedenartige Atmungschromogene gebildet werden. Auch Glucoside können wahrscheinlich als Material für die Chromogenbildung dienen. Da die aromatischen Spaltungsprodd. der Glucoside bei der Oxydation verschiedene Pigmente liefern, ist es wohl möglich, daß die bei der enzymatischen Spaltung der Glucoside in den Pflanzen entstehenden einfacheren aromatischen Verbb. direkt als Atmungschromogene fungieren. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 389—94. 30/7. [5/6.] St. Petersburg. Univ. Pflanzenphysiolog. Inst.)

BRAHM.

Händel, *Über Komplementbindung durch hämolytische Ambozeptoren bei 0°.* Die bisher als allgemein gültig angesehenene Annahme, daß bei 0° eine Bindung des hämolytischen Komplements an mit Ambozeptor beladene Blutkörperchen gesetzmäßig ausbleibt, entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen. Auch bei 0° kann bei Verwendung ausreichender Komplement- und Ambozeptormengen eine Verankerung des Komplements auf die Blutkörperchen und selbst Hämolyse eintreten. Durch die starke Agglutination der mit spezifischem Serum beladenen Blutkörperchen wird die Komplementeinw. mechanisch ganz erheblich behindert. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 523—31. Juni.)

PROSKAUER.

F. Neufeld und Händel, *Beiträge zur Kenntnis verschiedener blutlösender Gifte, insbesondere des taurocholsauren Natriums und der Seife.* Vf. studierten die zelllösende Wrkg. des taurocholsauren Natriums, der Seife und der Kalilauge im Vergleich zu anderen Blutgiften, sowie die Wrkg. hämolytischer Stoffe auf Lipoiden und Eiweißstoffe; insbesondere wurden Verss. darüber angestellt, ob diejenigen Stoffe, die die Stromata, bzw. die Zellhüllen nicht nur durchlässig machen, sondern ganz zerstören, ein besonderes Verhalten gegenüber reinen Lipoiden und reinem Eiweiß zeigen. Lecithin wurde von 10%ig. Lsg. des taurocholsauren Natriums gel., nicht aber durch n. Kalilauge und 1%ig. Ölseife. Cholesterinkristalle wurden weder durch das Taurocholol, noch durch KOH, Seife oder Sapotoxin gel. (Es handelt sich selbstverständlich hier nur um Konzentrationen, wie sie zur Hämolyse nötig sind.) Das Taurocholol erwies sich auch Eiweiß gegenüber auflösend. Aus Emulsionen von Olivenöl in physiologischer NaCl-Lsg. teils mit Lecithin, teils mit

Hühnereiweiß wurde durch Zusatz von Natriumtaurocholat das Freiwerden von Fett und die Lsg. von Lecithin und Eiweiß beobachtet; die anderen erwähnten Stoffe taten dies nicht.

Bei abgestuften Mengen von taurocholsaurem Natrium zeigte sich gegenüber Hammel-, Ziegen- und Rinderblut bei starken Konzentrationen des Salzes ein Ausbleiben der Hämolyse, bei geringeren Konzentrationen eine allmähliche Zunahme bis zu einem Optimum. Diese 3 Blutarten nehmen auch insofern eine Sonderstellung ein, als sie sich dem reinen Cobragift gegenüber refraktär verhalten und durch dasselbe erst nach Zusatz von Lecithin gel. werden. Bei anderen Blutarten (Meerschweinchen-, Pferde-, Hühnerblut), die sonst niemals Hemmungserscheinungen zeigen, erhält man das gleiche paradoxe Phänomen, wenn man sie statt in NaCl-Lsg. in isotonischer (7,8%iger) Rohrzuckerlsg. aufschwemmt.

Das taurocholsaure Natrium und eine Reihe von Blutgiften haben die Eigenschaft, Komplement zu binden; dies ist jedoch nicht bei allen Blutgiften der Fall; es hängt das offenbar davon ab, an welche Stoffe des Stromas, bezw. Serums das betreffende Gift gebunden wird. Bei dem sehr starken Blutgifte, dem Sapotoxin, findet die Bindung im Serum durch das Cholesterin statt, wobei keine Komplementablenkung eintritt. — Vff. gehen auf die Erscheinung der Auflösung von frisch gezüchteten und virulenten Pneumokokken durch gallensaure Salze und Taurocholsäure ein und berichten über die „Phagocytose von emulgierten Fetttropfen und ihre Beeinflussung durch spezifische Antisera“. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 572—84. Juni.)
PROSKAUER.

Waichi Hirokawa, *Über den osmotischen Druck des Nierenparenchyms*. Der osmotische Druck der Nierenrinde und des Nierenmarkes verschiedener Tiere (Schwein, Rind, Kaninchen, Katze) wurde ermittelt, indem man die Organstücke in NaCl-Lsg. verschiedener Konzentration legte. Diejenige Lsg., in der keine Gewichtszunahme erfolgte, wurde als isotonisch betrachtet. Die durch postmortale Quellung erfolgte Änderung des physikalisch-chemischen Verhaltens wurde vermieden, indem die Organstücke nur $\frac{1}{2}$ Stunde in der Lsg. gehalten wurden. Der osmotische Druck der Nierenrinde aller untersuchten Tierarten ist sehr konstant u. entspricht demjenigen einer 1—2%igen NaCl-Lsg. Er ist unabhängig von der Konzentration des ausgeschiedenen Harns und erreicht selbst dann keinen höheren Wert, wenn der osmotische Druck des Nierensekrets sich bis zu demjenigen einer 5—10%igen NaCl-Lsg. erhebt. Der osmotische Druck des Nierenmarks dagegen ist wechselnd und unter normalen Verhältnissen fast immer wesentlich höher als derjenige der Rinde, u. zwar um so höher je konzentrierter der ausgeschiedene Harn wird. Erzielt man jedoch durch Infusion von W. oder Salzlsg. einen verdünnten Harn, so gelingt es, den osmotischen Druck des Nierenmarks bis auf das Niveau desjenigen der Rinde zurückzuführen. Daraus folgt, daß der hohe osmotische Druck des Nierenmarks nicht etwa den secernierenden Zellen als solchen, vielmehr dem in den Harnkanälchen enthaltenen Harn eigenständig ist. Die molekulare Konzentration des Harns erhebt sich, so lange er innerhalb der gewundenen Nierenkanälchen verweilt, bei keiner der beobachteten Tierspezies über das $1\frac{1}{2}$ —2fache der molekularen Konzentration des Blutes. Einen hohen osmotischen Druck, der bis zu einem vielfachen des Blutwertes ansteigen kann, erlangt der Harn erst beim Passieren des Röhrensystems des Nierenmarks. Diese Erhöhung erklärt sich am besten aus der Annahme einer im Nierenmark erfolgenden Rückresorption des W. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 458—78. Juni. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

G. Jochmann und G. Lockemann, *Darstellung und Eigenschaften des proteolytischen Leukocytenfermentes*. Aus normalem, menschlichen Knochenmark, aus Milz

und aus Eiter wurde durch 1—2tägige Autolyse bei 55° ein *proteolytisches Leukocytenferment* freigemacht. Mit einem Gemisch von A. + Ä. wurden die fettartigen Bestandteile herausgelöst u. der Rückstand mit Glycerin extrahiert. Der Glycerinextrakt lieferte beim Eingießen in A. + Ä. einen weißlichen Nd., der beim Trocknen auf Ton in ein gelbbraunes hygroskopisches Pulver übergeht. Dieses liefert beim Lösen in W. u. in physiologischer NaCl-Lsg. proteolytisch wirksame Lsgg. Caolin wird in gleicher Weise wie durch Pankreasferment abgebaut. In wss. Lsg. wird das Ferment bei 70—75° zerstört, im Trockenzustand etwa bei 85—95°. Durch $\frac{1}{10}$ -n. HCl, $\frac{1}{1}$ -n. Oxalsäure, $\frac{1}{1}$ -n. KOH, 10% HgCl₂ wird die Fermenttätigkeit nur wenig beeinträchtigt. Gegen Fomaldehyd ist das Ferment im Eiter sehr resistent, in reiner wss. Lsg. wird es durch 10%ige Lsg. stark gehemmt. Aus Ödemflüssigkeit wurde durch Fällen mit A., Extrahieren mit Glycerin u. nochmalige Alkohol-fällung ein Antitrypsin gegen Leukocytenferment isoliert. Dieses hemmt die Verdauungswirkung des Leukocytenferments und die des Pankreatins. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 449—57. Juni. Berlin. K. Inst. f. Infektionskrankheiten u. Infektionsabt. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

A. Fröhlich und O. Loewi, *Untersuchungen zur Physiologie und Pharmakologie des autonomen Nervensystems. I. Mitteilung über die Wirkung der Nitrite und des Atropins.* Vff. prüften, ob sich die funktionell verschiedenen Nerven des vegetativen Systems autonomer und sympathischer Herkunft chemisch, d. i. durch ihr Verhalten gegenüber Giften, differenzieren ließen. Die Nitrite, in Dosen von 100—200 mg ins Blut injiziert, waren ohne jeglichen Einfluß auf den Erfolg der Reizung aller von den Vff. untersuchten sympathischen, sowie aller fördernden autonomen Nervenfasern. Dagegen wird der Erfolg der Reizung sämtlicher untersuchter, autonomer, hemmender Fasern vorübergehend (Penisgefäße, Cardia) oder dauernd (Zungengefäße, Speicheldrüsengefäße, Retraktor, Erektionsmechanismus, Nickhaut, Blasenphinkter) aufgehoben. Die Nitrite wären somit ein Mittel zur selektiven Unterbrechung autonomer hemmender Nervenimpulse. Der Reizerfolg sympathisch hemmender u. fördernder Nerven, sowie der Reizerfolg autonom hemmender Nerven bleibt in der Regel durch Atropin unbeeinflusst. Hingegen zeigt sich die Atropinwirkung fast regelmäßig in einer Hemmung des Reizerfolges autonom fördernder Nerven. Man hat somit in den Nitriten ein Mittel zur selektiven Unterbrechung autonomer hemmender Nervenimpulse, sowie im Atropin ein Mittel zur isolierten Lähmung autonomer, fördernder Nerven. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 34—56. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

A. Fröhlich und O. Loewi, *Über vasokonstriktorische Fasern in der Chorda tympani.* Bei der Reizung der Chorda tympani findet normalerweise infolge des Vorhandenseins vasodilatatorischer Nervenfasern in den Gefäßen der Parotis Vasodilatation statt. Wird dieser Reizeffekt gemessen durch den Blutausfluß aus der Speicheldrüse, so kann gezeigt werden, daß nach intravenöser Eingabe von Nitrit die Chordareizung nicht von Gefäßdilatation gefolgt wird. In den meisten Fällen findet sogar im Gegenteil Vasokonstriktion statt. Diese erfolgt auf Grund des Vorhandenseins cranial-autonomer Nervenfasern, die als Vasokonstriktoren wirken. Durch die Nitriteingabe werden die Vasodilatoren gehemmt (vgl. obiges Ref.) u. die Vasokonstriktoren können ihren Einfluß geltend machen. Werden die Konstriktoren durch Atropininjektion gelähmt, so wird der vasokonstriktorische Effekt der Chordareizung aufgehoben. Umgekehrt bewirkt Pilocarpin eine Steigerung der Vasokonstriktion. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 64—70. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

O. Porges und E. Příbram, Über den Einfluß des Calciums auf die Diurese. CaCl_2 in die Blutbahn gebracht, ist vermöge seiner Salzwirkg. ein Diuretikum. Die Stärke seiner Wirkg. tritt regelmäßig in Erscheinung, wofern nicht Gaben gereicht werden, die infolge der allgemeinen Zirkulationswirkung des Ca eine Blutdrucksenkung bewirken. Nur auf diese ist die unter Umständen zu beobachtende Diuresehemmung zu beziehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 30—33. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

D. Jonescu und O. Loewi, Über eine spezifische Nierenwirkung der Digitaliskörper. Durch kleine Dosen 0,025—0,5 mg Strophantin und Digalen wurde beim Kaninchen eine sehr starke Diurese hervorgerufen, ohne daß gleichzeitig gesteigerte Herztätigkeit eintritt. Die diuretische Wirkg. war hier also nicht bedingt durch eine etwaige Herzwirkung. Durch oncometrische Messung des Nierenvolumens wurde bewiesen, daß mit der Diurese eine durch Erweiterung der Nierengefäße bewirkte Vergrößerung des Nierenvolumens stattfindet. Diese Gefäßdilatation ist die Folge einer direkten Einw. der Digitaliskörper auf die Nierengefäße. Auch am Hunde konnte diese spezifisch diuretische Wirkg. der Digitalispräparate nachgewiesen werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 71—82. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

W. Wedemann, Toxikologische Versuche mit Atoxyl an zahmen Ratten. Das Gesamtergebnis der Verss. geht dahin, daß in der Leber, Niere u. dem Blut nach Injektion von Atoxyl bei Ratten As nachweisbar ist, während das Gehirn und die Milz nur ausnahmsweise (und nach sehr großen Dosen) Spuren von As enthalten. Der Urin ist nach 6 Stdn., der Kot nach ca. 12 Stdn. As-haltig. Die Ausscheidung dauert 5—8 Tage. Die Resultate decken sich nicht vollständig mit denen von F. BLUMENTHAL u. E. JACOBY (Med. Klin. 1907. Nr. 45), sowie von CRONER und SELIGMANN (Dtsch. Med. Wochenschr. 25.) (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 585 bis 594. Juni.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. C. Schroeder und W. E. Cotton, Tuberkelbazillen in der Butter. Vorkommen, Lebensfähigkeit und Bedeutung. Die in der Milch vorhandenen Tuberkelbazillen steigen mit dem Rahm in die Höhe u. sinken mit dem Caseinsediment zu Boden; es findet mithin im Rahm und Bodensatz eine relative Anreicherung der Tuberkelbazillen statt, so daß beide mehr davon enthalten, als die Magermilch im gleichen Volumen. — In gewöhnlicher gesalzener Butter bleiben die Bazillen lange am Leben u. virulent; Vf. konnten noch 99 Tage nach der Impfung in der Butter virulente Bazillen nachweisen. Die Butter scheint kein „Salz“ zu enthalten, das die Lebensfähigkeit und Virulenz der Tuberkelbazillen beeinträchtigt. Die keimtötende Wirkg. des Kochsalzes, speziell in der Menge, in der es in der Handelsbutter vorzukommen pflegt, ist eine außerordentlich geringe, u. ferner ist es nicht gleichmäßig in der Butter verteilt, so daß nicht alle in dem Fett enthaltenen Tuberkelbazillen der Wirkg. des NaCl ausgesetzt sind. — Dann schützt auch die Umhüllung mit Fett die Tuberkelbazillen vor dem keimtötenden Einfluß des Sonnenlichts und vor Austrocknung.

Da nach den Vf. die Tuberkelbazillen des Typus bovinus für Menschen ebenfalls sehr gefährlich sind, u. da die Vf. ferner den Anschauungen von BEHBINGS über die alimentäre Phthysiogenese in allen Punkten beitreten, dagegen die Infektion auf dem Inhalationswege ablehnen, so verlangen sie als prophylaktische Maßnahmen

gegen die Verbreitung der Tuberkulose durch Butter Ausmerzung aller tuberkulösen Kühe, Überwachung der Rahmfabrikation u. Pasteurisieren jedes nicht absolut einwandfreien Rahmes vor der Butterung. (U. S. Department of Agric. Circular 127. 3—23. 4/4. Washington. Bureau of animal industry.) PROSKAUER.

Moussu und Goupil, *Über die immunisierende Wirkung der chlorierten Derivate von Bakterien*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1359 u. 146. 44; C. 1908. I. 752 u. 877). Schwach chlorierte Kulturen von *Tuberkelbazillen* werden nach der Neutralisation ihrer Acidität Hunden und Kaninchen injiziert. Sie sind leicht phagoeytabel, verursachen in großen Dosen tödliche toxische Wrkgg, bei geringeren Quantitäten eine spezielle Form von Pneumonie. Gegen experimentelle Tuberkulose kann man durch Injektion einer solchen schwach chlorierten Bakterienkultur eine mindestens ebenso intensive immunisierende Wrkg. erzielen, als mit anderen bisher bekannten Impfverfahren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 87—89. [6/7.*] 1908.)

GUGGENHEIM.

G. Bredemann, *Regeneration der Fähigkeit zur Assimilation von freiem Stickstoff des Bacillus amylobacter A. M. et Bredemann und des zu dieser Spezies gehörenden, bisher als Granulobacter, Clostridium etc. bezeichneten anaeroben Bakterien*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei der eingehenden Unters. der als *Amylobacter Granulobacter*, *Clostridium* bezeichneten Formen suchte Vf. nachzuweisen, wie weit solche sich ähnelnde Spezies in der Natur vorkämen. Es ergab sich, daß dieselben identisch sind u. zu der Spezies *Bac. amylobacter A. M. et Bredemann* zusammengefaßt werden müssen. Durch die scharf durchgeführte, vergleichende Unters. sehr vieler unter verschiedenen Umständen erwachsenen Stämmen einer Spezies wurde der exakte Beweis erbracht, daß die Variationsfähigkeit einer Bakterienpezies nicht größer zu sein braucht, als die einer höheren Pflanzenspezies. Ferner ist bewiesen, daß eine Bakterienpezies über die ganze Erde verbreitet sein kann, so daß die Annahme berechtigt ist, daß die Bakterienflora der verschiedenen Gegenden doch nicht eine so große Mannigfaltigkeit an Spezies aufzuweisen braucht, als bisher angenommen wurde. Vf. konnte des weiteren nachweisen, daß das Stickstoffbindungsvermögen bei allen Stämmen gleich leicht durchzuführen war, auch bei denjenigen Spezies, für die bislang eine Fähigkeit der Assimilation des freien N noch nicht festgestellt war. Zur Regeneration erwies sich die Kultur auf Erde enthaltenden Substraten als besonders günstiges Mittel. (Ber. Dtach. Botan. Ges. 26a. 362—67. 30/7. [4/6.])

BRAHM.

C. Lubenau, *Zur Säurebildung der Diphtheriebazillen*. In gewöhnlicher zuckerhaltiger Nährbouillon bilden Diphtheriebazillen, wie Diphtherie ähnliche, S., unabhängig von der Ausgangsart. der Bouillon, die Säurebildung beruht auf Spaltung der Kohlehydrate. In einer kohlehydratfreien Nährbouillon bilden die Diphtheriebakterien Alkali; diese letztere B. findet aber nur bei Zutritt von O statt, bei anaerobem Wachstum wird auch in kohlehydratfreier Bouillon S. erzeugt. Diphtherieähnliche Bakterien bilden keine nennenswerten Mengen von Alkali, sondern lassen eine kohlehydratfreie Bouillon unverändert. Werden die Eiweißkörper der Bouillon durch Colibakterien zuerst abgebaut, so produzieren die Diphtheriebazillen trotz Abwesenheit von Kohlehydraten S. auch bei O-Zutritt. Diese Säurebildung — sowie die in kohlehydratfreier Bouillon (48 Stdn. vergoren) bei anaerobem Wachstum — scheint auf dem Umsatz der Eiweißkörper zu beruhen. Am reichlichsten bilden die Diphtheriebazillen aus Traubenzucker u. Dextrin S., dann folgen Maltose u. Lävulose; aus Lactose und Saccharose ist die Säurebildung sehr gering. Die diphtherieähnlichen Stämme sind im ganzen schwächere Säurebildner als die echten Diphtheriebakterien, jedoch nähern sich die Säurewerte, die von ersteren aus Lactose und Saccharose z. B. erzeugt wurden, denen von den echten Diphtheriebazillen aus diesen

Zuckerarten gebildeten Mengen von S. u. können letztere sogar etwas übersteigen. Durch Glycerinzusatz wird die Energie der Säurebildung durch die Diphtheriebazillen in den ersten Tagen gesteigert, diejenige, durch die diphtherieähnlichen Stämme stieg in den ersten Tagen nicht im gleichen Maße, nahm aber späterhin zu, was wiederum bei den Diphtheriestämmen in erheblicher Weise nicht zu bemerken war. Eine ähnliche Wrkg. wie durch Glycerinzusatz erzielt man mit stärkeren Konzentrationen der Kohlehydrate (2, 4 u. mehr ‰). Dagegen steigt die Säuremenge, absolut genommen, keineswegs in demselben Grade, wie die Konzentration des Zuckers zunimmt. (Arch. f. Hyg. 66. 305—35. Berlin. Landesversicherungsanst. Berlin u. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hans Schneider, *Über den Desinfektionswert der drei Kresolisomeren in Gemischen mit Seife*. Veranlassung zu den Unterss. gab der preußische Ministerialerlaß vom 19/10. 1907 (Ztschr. f. Mediz.-Beamte 1908. Nr. 2; C. 1908. I. 662), dessen Voraussetzungen, die zur Einführung der neuen Kresolseife geführt haben, durch die experimentellen Unterlagen nicht ausreichend gestützt erscheinen. Vf. begründet zunächst diese Ansicht u. kommt auf die von HERZOG u. EMDE vertretene Anschauung der Minderwertigkeit von o-Kresol gegenüber p-Kresol zurück (Apoth.-Ztg. 22. 104; C. 1907. I. 1067), welche sich nicht aufrecht erhalten läßt. Unterss. über den Desinfektionswert der drei isomeren reinen Kresole u. von Kresolgemischen aus reinen Kresolen bei Ggw. einer fettsäurereichen Leinölseife haben gezeigt, daß Unterschiede von praktischer Bedeutung zwischen den einzelnen Kresolen hinsichtlich ihrer bakteriziden Wirksamkeit nicht bestehen, und daß Gemische der Kresolisomeren gleichmäßiger und etwas besser, als die einzelnen Kresole wirken. Einem sorgfältig ausgewählten technischen *Tri-kresol* ist der Vorzug vor den reinen Kresolen zu geben; diese Tatsache ist geeignet, die durchgehends festgestellte bessere Wrkg. von Lysol im Vergleich zur Kresolseife des Erlasses zu erklären. Neuere Prüfungen des *Lysols* haben wiederum gezeigt, daß dasselbe der neuen Kresolseife des Erlasses überlegen ist.

Bei der Ausarbeitung einer neuen, genauen *Prüfungsvorschrift für technisches Tri-kresol* müßten folgende Punkte berücksichtigt werden: 1. Festsetzung der Siedepunktsgrenzen, die ungefähr zwischen 189—204° liegen müßten (Kp. von o-Kresol 190,8, von m-Kresol 202,8°), — 2. möglichst vollständige Abwesenheit der desinfektorisch erheblich minderwertigen Carbonsäure, — 3. Beschränkung der sonstigen Verunreinigungen auf einen gewissen Mindestgehalt. (Arch. f. Hyg. 67. 1—34. Juli.)

PROSKAUER.

Uhlenhuth und Xylander, *Antiformin, ein bakterienauflösendes Desinfektionsmittel*. Antiformin ist eine Mischung von Alkalihypochlorit und Alkalihydrat; bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator ließ sich darin ein Alkaligehalt von 7,5‰ (NaOH) feststellen. Das Präparat wird von der Firma KNORR in Berlin mit 50 Pfennig pro l in den Handel gebracht. Eine 2—5‰ige Lsg. tötete die meisten Infektionserreger schon nach 2½—5 Min., Milzbrandsporen von 4½ Min. Resistenz gegen strömenden Wasserdampf erlagen aber selbst in 10‰igen Antiforminlsgg. noch nicht nach 12stdg. Einw. Der Zusatz von Alkalihydrat erhöht nicht nur die Haltbarkeit, sondern auch die desinfizierende Kraft des Hypochlorits. Das Mittel eignet sich ferner zur Desinfektion eiweißhaltiger Medien, in denen andere Desinfektionsmittel Ndd. erzeugen und dadurch mehr oder minder unwirksam werden. Durch die Kombination von Hypochlorit mit Alkali hat das Präparat die Eigenschaft, sämtliche Bakterien in wss. Aufschwemmungen aufzulösen; ausgenommen

sind Milzbrandsporen, Tuberkelbazillen und andere säurefeste Stäbchen, die sich selbst in 15—20%igen Lsgg. erhielten. Diese Tatsache läßt sich zur direkten Züchtung von Tuberkelbazillen aus Sputum oder Fäkalien verwerten. — Zur Sterilisierung von W. eignet sich Antiformin nicht, denn selbst nach der Neutralisation des überschüssigen Hypochlorits hinterbleibt dem W. ein schlechter Geschmack. — Zur Desinfektion von Faeces u. Urin ist Antiformin sehr geeignet, doch ist es hierbei angezeigt, nach dem erfolgten Auflösen der etwa stark alkal. reagierenden Kotmassen HCl zuzusetzen, um so hinterher durch Chlorentw. alle noch lebensfähig gebliebenen Bakterien zu vernichten; dagegen soll man bei zu stark sauren Koturinemischungen zunächst eine schwach alkal. Rk. herbeiführen. Das Antiformin empfiehlt sich außerdem zur Desodorierung von Abwässern etc.

Gifte, und zwar echte Toxine (Diphtherie-, Schlangengift), sowie Endotoxine werden durch verhältnismäßig schwache Lsgg. von Antiformin vollständig zerstört. Vf. zeigten an einzelnen Beispielen, daß die Auflösungen der Bakterien im Antiformin unter bestimmten Versuchsanordnungen zu Zwecken der Immunisierung zu verwenden sind. Weitere Mitteilungen folgen.

Protozoen, wie Spirochaeten und Trypanosomen werden von Antiformin glatt gelöst. (Berl. klin. Wchschr. 45. Nr. 29. Berlin. Kaiserl. Gesundheitsamt. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

O. Porges und E. Pfibram, Zur Kenntnis der chemischen Vorgänge bei der Phosphorvergiftung. Vf. untersuchten den Eiweißumsatz in der Leber von mit Phosphor vergifteten Tieren. Die eben dem Tiere entnommene Phosphorleber zeigte sich relativ eiweißärmer als die normale Leber. Die autolytische Eiweißspaltung in Phosphorlebern ist gegenüber der Autolyse in normalen Lebern wesentlich vermehrt. Eine Steigerung der Desamidierung (B. von mit HCl abspaltbarem N aus mit HCl nicht abspaltbarem N) findet nicht statt. Die B. von mit HCl abspaltbarem N aus mit HCl nicht abspaltbarem N ist sowohl in der normalen, wie in der P-Leber sehr geringfügig und nötigt nicht zur Annahme eines desamidierenden Ferments. Sie kann vielmehr durch die Wrkg. der Arginase, bezw. der Guanase und Adenase erklärt werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 20—29. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.)

GUGGENHEIM.

A. Beythien, Über den Wassergehalt der Margarine. In Übereinstimmung mit REINSCH (Berichte des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für 1906 und 1907) und BUTTENBERG (s. nachfolgendes Ref.) hat auch Vf. festgestellt, daß der Wassergehalt der Margarine immer höher geworden ist. Es wurden zahlreiche Proben mit 13—15% W., in vereinzelten Fällen sogar solche mit 16—23% W. angetroffen. Der durchschnittliche Wassergehalt von 110 Margarineproben betrug 12,24%. Vf. schlägt deshalb zur Erzielung eines gleichmäßigen Vorgehens seitens der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle vor, zu fordern, daß der Wasser- und Fettgehalt der als Ersatzmittel für Butter bestimmten Margarine (Streichmargarine) den für Butter erlassenen gesetzlichen Vorschriften entsprechen müsse. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 46—48. 15/7. [30/5.*] Dresden.)

RÜHLE.

P. Buttenberg, Der Wassergehalt der Margarine im Jahre 1907. Frühere Unterss. hierüber (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 542; C. 1907. II. 87) sind auch 1907 fortgesetzt worden. Von 222 Margarineproben enthielten 171 unter, 51 über 16% W.; der Wassergehalt betrug im Mittel 14,75%; als niedrigster Wert hierfür wurden 7,18%, als höchster 21,00% gefunden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 48—50. 15/7. [30/5.*] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

RÜHLE.

J. Lewkowitsch, *Ochoco-Fett*. Aus dem Endosperm von *Scyphocephalum ochocoa*, einer Myristicacee, erhaltene Öl (aus den ganzen Früchten erhält man nur dunkle, stark färbende Öle) hatte folgende Eigenschaften: Farbe weiß, D_4^{20} 0,8899, VZ. 238,5, Jodzahl 1,72, RMZ. 0,65. Unl., flüchtige Säuren verbrauchten 4,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, F. 45—48°, Unverseifbares 0,37%, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 221,9. Danach besteht dieses Öl aus etwa 98% Myristin u. 2% Olein. (The Analyst 33. 313—15. August. [3/6.*])
DITTRICH.

Ragnar Berg, *Zur Chemie des Bienenwachses*. I. Schwer verseifbare Anteile im Bienenwachs. Infolge der Streitfrage über die Verseifung des Bienenwachses (vgl. BUCHNER, Chem.-Ztg. 31. 1085; C. 1907. II. 1990) hat Vf. solches auf Ggw. von Cholesterinestern untersucht; diese sind vorhanden. Die Menge der isolierten Cholesterinalkohole betrug 0,320% des Wachses; über die an sie gebundenen SS. läßt sich Sicheres nicht sagen. Sowohl gebleichtes wie ungebleichtes Wachs enthält wenigstens 0,6% Cholesterinester, die schwer verseifbar sind und hohe VZ. besitzen. Zur genauen Best. letzterer muß das Wachs demnach längere Zeit mit der Lauge gekocht werden. — II. Die alkohollöslichen freien Säuren im Bienenwachs. Sie bestehen zum geringsten Teile aus Cerotinsäure, zumeist aus noch unbekanntem SS., zu denen bei gebleichtem Wachs noch Palmitinsäure treten kann. — III. Folgerungen aus vorstehenden Versuchen. Gelbes Bienenwachs enthält Aromatica und gelbe Farbstoffe, die bei Zimmertemp. fast alle in A. von 80 Gew.-% l., in PAe. unl. sind und beim chemischen Bleichen zerstört u. in PAe. l. Stoffe übergeführt werden. Als Alkoholbasis der esterartigen Geruchstoffe kommt teilweise ein Cholesterinkörper, als SS., Essig-, Butter-, Valeriansäure und eine ungesättigte, fl. S. Die Schwerverseifbarkeit des Bienenwachses ist vielleicht auch zum Teil auf die Ggw. von Lactonen zurückzuführen. — IV. Der Nachweis geringer Mengen Stearin, bzw. Stearinsäure im Bienenwachs. Vf. gibt ein Verf. hierfür an und erläutert es an einem Beispiele. (Chem.-Ztg. 32. 777—80. 15/8.)
RÜHLE.

Constantin Gorini, *Studien über die rationelle Herstellung des italienischen Granakäses. Hygienische Behandlung der Milch und Anwendung von Reinkulturen*. Zweiter Bericht. (Vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 2. 78.) Vf. bespricht kurz unter Verweisung auf seine verschiedenen Arbeiten die Ursachen der Granakäsefehler und die Erreger der Granakäsereifung (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 14. II. 396; C. 1905. II. 1813), sowie sein Verf. der Verwendung von Reinkulturen und rationellen Vorgehens während der ganzen Dauer der Herst. der Käse (vgl. Vf. S. 89). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 241—50. Juni. Mailand. Bakteriolog. Lab. d. Kgl. Landw. Hochschule.)
RÜHLE.

W. A. Schmidt, *Woraus besteht „Fleischsaft Puro?“* In Übereinstimmung mit anderen Untersuchern (vgl. Münch. med. Wchschr. 55. 900. 902; C. 1908. I. 1901. 1902) kommt Vf. mittels biologischer und chemischer Untersuchungsverfahren zu dem Schlusse, daß Puro aus Fleischextrakt und natürlichem (genuinem) Eiweiß zusammengesetzt ist; das im Puro vorhandene natürliche Eiweiß ist weder Rindermuskel- noch Rinderbluteiweiß, noch ist es Muskel- oder Bluteiweiß irgend einer anderen Tierart, sondern Hühnereiweiß. (Med. Klin. 1908. Nr. 21. [30/4.] Kairo, Government School of Medicine.)
PROSKAUER.

P. Buttenberg, *Über die Herstellung von borsäurefreien Krabbenkonserven*. Bericht über die wirtschaftlichen Verhältnisse der Krabbenfischerei, die bisherige Art der Herst. von Krabbenkonserven unter Verwendung von Borsäure und über Verss.

zur Ausarbeitung eines Verf. ohne Verwendung von Borsäure. Als einzig brauchbares Verf. zur Gewinnung steriler Ware, ohne das Krabbenfleisch einer zu weitgehenden Veränderung zu unterwerfen, hat sich die fraktionierte Sterilisation nach Zusatz von 5% NaCl erwiesen. Unbedingt erforderlich für das Arbeiten ohne Borsäure ist Schnelligkeit und Sauberkeit bei der Herst. der Konserven. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 16. 92—109. 15/7. [30/5.*] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

G. Rupp, *Über das Vorkommen von Arsen in Marmeladen*. Vf. konnte nach dem Verf. von FRESSENIUS u. v. BABO und der Herst. der Schmelze nach MEYER im MARSHschen App. minimale Spuren von As in 15 Marmeladeproben nachweisen, während in den gleichen Proben nach der „Anleitung für die Unters. von Farben, Gespinnsten u. Geweben (II. Fruchtgelees etc.) auf Arsen u. Zinn“ vom 10/4. 1888 kein As gefunden wurde. Der Arsengehalt der untersuchten Marmeladen dürfte auf die Verwendung von Stärkesirup, den sie sämtlich enthielten, bei ihrer Herst. zurückzuführen sein. So geringe Mengen As, wie hier in Marmeladen gefunden wurden, können nicht gesundheitsschädlich wirken; doch empfiehlt es sich, dem Arsengehalt der Marmeladen einige Aufmerksamkeit zu schenken. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 16. 40—43. 15/7. [29/5.*] Karlsruhe.) RÜHLE.

A. Beythien, *Über die Kennzeichnung von Marmeladen, Fruchtsäften und anderen Obstkonserven*. (Bericht über die gemeinschaftliche Beratung von Mitgliedern der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker mit Vertretern der Industrie.) Vf. begründet die einzelnen Leitsätze, die bei dieser gemeinschaftlichen Beratung aufgestellt worden sind. Sie betreffen grundsätzliche Entscheidungen über die Bezeichnung verschiedener Obsterzeugnisse, insbesondere der Marmeladen, und über die Zulässigkeit der Verwendung verschiedener Stoffe bei ihrer Herst. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 16. 77—86. 15/7. [30/5.*] Dresden.) RÜHLE.

F. Härtel, *Über Marmeladen*. Begründung eigener Leitsätze für die Beurteilung von Marmeladen und kritische Betrachtung der von BEYTHIEN (vgl. vorsteh. Ref.) vertretenen Leitsätze (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 462; C. 1908. I. 1949). (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 16. 86—90. 15/7. [30/5.*] Leipzig.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

F. Bordas, *Die Radiographie in der gerichtlichen Medizin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 885—87. 942—43; C. 1908. I. 282.) Die radiographische Unters. ist bei der Entscheidung, ob die Lungen Neugeborener schon geatmet haben, der hydrostatischen Methode nachzustellen. Sie kann in der gerichtlichen Medizin nur zur Bestätigung der mit der hydrostatischen Prüfung erhaltenen Resultate verwendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1170—72. [1/6.*].) GUGGENHEIM.

O. Loewi und E. Neubauer, *Über Phlorrhizindiurese und über die Beeinflussung der Phlorrhizinzuckerausscheidung durch Diuretica*. Die durch Phlorrhizin hervorgerufene Diurese hat keinen Einfluß auf die NaCl-Ausscheidung. Eine Hemmung der NaCl-Ausscheidung, wie sie BIBERFELD (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 112. 398; C. 1906. I. 486) annimmt, findet nicht statt. Wird die Diurese durch NaNO₂-Injektion vermehrt, so findet keine entsprechende Steigerung der Phlorrhizin-

glucosurie statt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 57—63. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.)
GUGGENHEIM.

O. Loewi, *Über eine neue Funktion des Pankreas und ihre Beziehung zum Diabetes mellitus*. Die Unterss. des Vfs. gehen von der Annahme aus, die gesteigerte Glykogenumwandlung nach Pankreasexstirpation sei Folge des Ausfalles vom Pankreas ausgehender regulierender Hemmungen autonomer und sympathischer Nerven. Daß solche vom Pankreas durch innere Sekretion bewirkte Erregbarkeitshemmungen vorhanden sind, wurde mittels der Wrkg. des Adrenalins auf den Dilator pupillae nachgewiesen. Am normalen Auge von Katzen und Hunden tritt nämlich nach Adrenalininstallation keine Mydriasis ein. Nach der Exstirpation des Pankreas war aber die Adrenalinempfindlichkeit infolge Lähmung des Hemmungsapparates derart erhöht, daß schon einmalige Einträufelung weniger Tropfen einer 1/1000ig. Lsg. genügte, um Mydriasis hervorzurufen. Das Auftreten der Adrenalin-erweiterung ist nicht die Folge des Wegfalles der äußeren Sekretion des Pankreas, da bei bestehender innerer u. unterdrückter äußerer Sekretion (Exstirpation der Nebenausführgänge und Ableitung des Hauptausführganges nach außen) die Adrenalin-erweiterung nicht auftrat. Pankreatogener Diabetes kann existieren, ohne daß die Adrenalinreaktion positiv zu sein braucht. Das Auftreten des Diabetes und der Augenreaktion scheint also unabhängig voneinander zu bestehen und nicht durch den Wegfall der gleichen Hemmungswirkung bedingt zu sein. Auch beim Menschen trat bei bestehendem pankreatogenen Diabetes die Adrenalinwirkung nicht immer auf. Was die diagnostische Bewertung dieser Rk. anbetrifft, kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Der positive Ausfall der Adrenalinreaktion ist, wofern er nicht vielleicht Ausdruck für eine auch sonst diagnostizierbare Erregbarkeitssteigerung des Sympathikus (Hyperthyreoidosis, BASEDOW) ist, charakteristisch für das Bestehen einer Pankreasaffektion. Tritt er bei Diabetikern ein, so hat man sonach mit aller Wahrscheinlichkeit den Diabetes als Pankreasdiabetes aufzufassen. Andererseits beweist sein Fehlen beim Diabetes nichts gegen seinen pankreatogenen Ursprung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 83—94. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.)

GUGGENHEIM.

Paul Salmon, *Das Acetylatoxyl in der Schlafkrankheit*. Durch einige Tier- verss. (Huhn, Ratte, Affe, Meerschweinchen) wird für das Acetylatoxyl in Gestalt des Na-Salzes der Acetyl-p-aminophenylarsensäure eine entschiedene Wrkg. gegen Trypanosoma gambiense konstatiert. Die für das acetylierte Prod. anwendbaren Dosen sind 4 mal stärker als für reines Atoxyl. Ob diese verminderte Toxicidität sich auch beim Menschen findet, wurde nicht erwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1342—43. [22/6.*])

GUGGENHEIM.

Koloman Bauer, *Der chemische Nachweis der degenerativen Nervenkrankheiten*. Nach der Methode von FILIPPO DE FILIPPI (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 433) gelang es, im Harn Trimethylamin nachzuweisen und durch das Pt-Chloridsalz zu identifizieren. Die neben der tertiären Base noch anwesenden primären und sekundären Amine, sowie geringe Mengen Ammoniak wurden vor der letzten Dest. mit NaOBr vollständig zerstört. Gesteigerter Lecithinzerfall im Organismus verursacht eine Zunahme der Trimethylaminausscheidung. Ebenso scheint gesteigerte körperliche Tätigkeit und Genuß von alkoh. Getränk die Trimethylaminausscheidung zu vermehren. Die von einem gesunden Menschen täglich ausgeschiedene Menge Trimethylamin beträgt bei gemischter Kost 18—26 mg. Bei Tabes ist die Durchschnittsmenge 51, bei Myelitis 59 und bei Paralysis progressiva 37 mg. In der Cerebrospinalflüssigkeit von Paralytikern konnte nach verschiedenen Methoden kein

Trimethylamin gefunden werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 502—14. Juni. Budapest. Lab. der chem. Landesanstalt.) GUGGENHEIM.

Eduard Pfüger, *Über die durch Resektion des Duodenums bedingten Glykosurien.* (Cf. S. 342 und PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 358; C. 1908. I. 1195.) Exstirpation des Duodenums an Hunden nach DE RENZI u. REALE führte in keiner der drei Versuchsreihen, die sich über 4 Wochen und länger ausdehnten, zu einer dauernden Glykosurie. In einer Versuchsreihe fehlte jede Spur von Glykosurie, die in den anderen beobachteten waren an Stärke weit zurück geblieben hinter den von DE RENZI u. REALE beschriebenen und zeigten periodisch auftretende Exacerbationen, die durch zuckerfreie Zwischenräume geschieden waren. Die Assimilationsgrenze für Dextrose (15,4 g, 9,0 g, 16,0 g pro kg Hund) sind außerordentlich größer als die von F. HOFMEISTER bei gesunden Hunden gefundenen. Die Erklärung, nebst individuellen Verhältnissen, liegt vielleicht darin, daß bei HOFMEISTER der zu resorbierende Zucker in wss. Lsg., bei Vf. eingebacken in Fleischbrot verabreicht wurde. Zum Schluß weist Vf. die von EICHLER u. SILBERGLEIT (Berl. klin. Wchschr. 1908. 1172) geäußerten Ansichten über die Natur des von ihnen beobachteten Diabetes nach Ätzung oder Verschorfung der Schleimhaut des Darmes als bis jetzt unberechtigt zurück. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 1—28. 5/8. Bonn. Physiol. Lab.) RONA.

Leopold Bleibtreu, *Über Beziehung von Fettgewebsnekrosen und Arteriosklerose zum Diabetes mellitus.* (Ein Beitrag zur Lehre vom Diabetes mellitus.) Vf. berichtet über einen Fall mit nekrotischen Herden auf der Pleura diaphragmatica u. costalis ohne auffällige Veränderungen in der Drüsensubstanz des Pankreas, verbunden mit einem schweren Diabetes. Unter den neuerlich von PFLÜGER entwickelten Gesichtspunkten über die Entstehung des Diabetes beansprucht der Fall erhöhtes Interesse. Auch der Arteriosklerose der in Frage kommenden Gefäße, bezw. der Schädigung der nervösen Elemente durch die von der Gefäßveränderung veranlaßten Bindegewebswucherung muß eine ätiologische Bedeutung im PFLÜGERSCHEN Sinne zugesprochen werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 52—68. 5/8. Köln. Evangel. Krankenh.) RONA.

Pharmazeutische Chemie.

F. Blatz, *Über stark wasseraufnahmefähige Vaselinealben.* Aus dem beim Verseifen des Walrats erhaltenen Gemisch von Alkoholen aus Cetylalkohol und Octodecylalkohol wurde analog dem Eucerin eine Salbe mit weißer, amerikanischer Vaseline (1 : 20) hergestellt, die sich mit gleichen Gewichtsteilen W. zu einer schönen homogenen Salbe verarbeiten läßt. Auch der Cerylalkohol und der Myricylalkohol zeigten ein ähnliches Verhalten. Allerdings erreichten diese Rohalkohole nicht das enorme Wasseraufnahmevermögen des Alkohols 2c von LIFSCHÜTZ; es werden aus ihnen Salben mit 30% W. hergestellt, u. zwar mit weißer Vaseline als Cetosanol, mit gelber als C. flavum und wasserfrei als C. anhydricum. (Pharm. Zentralhalle 49. 537—39. 9/7. Frankfurt a. M. Lab. der Hirschapotheke von Dr. FRESSENIUS.) HEIDUSCHKA.

Giuseppe Astolfoni, *Über den therapeutischen Wert des Almateins.* Vf. gibt eine Übersicht der therapeutischen Anwendung von Almatein, einem Kondensationsprodukt von Hämatoxylin und Formaldehyd, $\text{CH}_3\text{O}_2 : (\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6)_2 : \text{CH}_2$. Es ist ein sehr feines, ziegelrotes Pulver von seidenartigem Glanz, geruch- und geschmacklos, unl. in Ä., Chlf., fast unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Essigäther, Eg., Gly-

cerin. In alkal. Fl. löst es sich unter B. von Hämatein, bei 110—120° spaltet es sich und zers. sich bei noch höherer Temp. vollständig. (Boll. Chim. Farm. 47. 368—75. Juni.)
HEIDUSCHKA.

G. Frerichs, *Pyrenoltablettten von Dr. Arthur Horowitz*. Vf. zeigt durch zahlreiche Bestst., daß die im Handel befindlichen Pyrenoltablettten, welche pro Stück 0,5 g Pyrenol enthalten sollen, nur 0,223—0,445 g dieses Arzneimittels enthalten, während der Rest aus unl. Bindemitteln besteht, und daß das Gewicht der einzelnen Tablette zwischen 0,432 u. 0,577 g schwankt. Das Gesamtgewicht von 12 Tablettten aus dem gleichen Röhrchen betrug 6,46 g, das Durchschnittsgewicht der einzelnen Tablette also 0,538 g, davon waren Nicht-Pyrenol im Durchschnitt 32,5% = 0,175 g, also Pyrenol höchstens 0,363 g. (Apoth.-Ztg. 23. 521—22. 18/7. Bonn.) DÜSTERB.

F. Zernik, *Hydropyrin*. Die Unters. je einer Probe Hydropyrinpulver und -tablettten ergab, daß das aus dem Na-Salz der Acetylsalicylsäure bestehende Präparat in beiden Fällen über 7% freie S., als Essigsäure berechnet, enthielt. Die leichte Verseifbarkeit der freien Acetylsalicylsäure wird demnach durch die Überführung der S. in ihr Na-Salz noch erhöht. (Apoth.-Ztg. 23. 529. 22/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Arhovinkapseln von Dr. Horowitz*. Anstatt 0,25 g Arhovin enthielten 15 Kapseln einer Originalschachtel Mengen zwischen 0,136 und 0,259 g, im Durchschnitt 0,196 g, die 15 Kapseln einer zweiten Schachtel im Durchschnitt 0,203 g dieser Substanz. (Apoth.-Ztg. 23. 538—39. 25/7. Bonn.)
DÜSTERBEHN.

D. B. Dott, *Bemerkung über Chrysarobin*. Vf. schlägt einige redaktionelle Änderungen der Angaben der Brit. Pharm. vor. Von dem Weiteren sei noch folgendes angeführt: Die Menge des in Sodalg. Unlösl. hängt von den Versuchsbedingungen ab, das Maximum betrug 3,9%. — Löst man 1 g Chrysarobin in 50 ccm W. mit 1 g kaustischer Soda und fügt 10 ccm H₂O₂-Lsg. zu, so bilden sich im Verlauf von 18 Stdn. 1,08 g, von 3 Tagen 1,14 g eines Nd. (wahrscheinlich Na-Salz). (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 54. 18/7.)
HEIDUSCHKA.

Kühl, *Liquor Aluminiumi subacetici*. Vf. hat eine Reihe von Verss. angestellt, aus denen hervorgeht, daß eine Gehaltsabnahme des Liq. Alum. subac. beim Ausfrieren von der Zeitdauer abhängt, in welcher das Prod. starker Kälte ausgesetzt war. Ein kurzes, einmaliges Ausfrieren bringt keine wesentliche Veränderung hervor. Eine starke Trübung wurde selbst nach dem 3. Ausfrieren nicht beobachtet. (Pharmaz. Ztg. 53. 582. 22/7.)
HEIDUSCHKA.

Analytische Chemie.

E. J. Constam, *Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen*. Gegenüber PARR (S. 439) hält der Vf. die von ROUGEOT und ihm (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1796; C. 1906. II. 1870) gezogenen Schlußfolgerungen im vollen Umfange aufrecht u. verwahrt sich gegen die Behauptung, bei ihren Verss. sei *Natriumperoxyd* verwendet worden, das W. angezogen hatte. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1414. 26/6. [18/5.] Eidgenöss. Prüfungsanstalt f. Brennstoffe. Zürich.)
BLOCH.

I. K. Phelps und L. H. Weed, *Die Anwendung einiger organischer Säuren*

und Säureanhydride als Urtitersubstanzen der Alkalimetrie und Acidimetrie. Die Vf. haben gefunden, daß mit Phenolphthalein als Indicator Lsgg. von reinem NaOH und Ba(OH)₂ mit Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Malonsäure, Benzoesäure, Phthalsäure u. Phthalsäureanhydrid als Urtitersubstanzen eingestellt werden können, und zwar mit einer Genauigkeit, die man erreicht, wenn die alkal. Lsgg. mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl titriert werden, deren Gehalt gravimetrisch bestimmt ist. — Bernsteinsäure wird durch Trocknen über H₂SO₄ oder CaCl₂ nicht verändert. Für Bariumhydroxydsgg. sind die organischen SS. und deren Anhydride noch genauer als dessen Best. als Sulfat. Am zweckmäßigsten sind die am besten l. Stoffe: Bernstein- und Malonsäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 114—19; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 138—42. 8/7. [13/5.] New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

I. K. Phelps und L. H. Weed, Vergleich zwischen Bernsteinsäure, Arsenioxyd und Silberchlorid als Urtiter der Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie. Die Vf. zeigen an tabellarisch angeordneten Versuchszahlen, daß Bernsteinsäure als Urtiter in der Jodometrie, Alkalimetrie u. Acidimetrie den besten früher benutzten gleich zu setzen ist wie $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von reinem As₂O₃ und die gravimetrische Best. als Silberchlorid. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 120—26; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 143—48. 8/7. [13/5.] New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Max Orthey, Die Bestimmung des Schwefels im Eisen und Stahl. Der Vf. prüfte eine Reihe von Analysenmethoden, die in den Eisenhüttenlaboratorien angewendet werden, durch vergleichende Unters. Es ergab sich zunächst, daß bei allen Unterss., zu denen der Vf. mindestens 10 g Einwaage verwendete, bei der Lsg. der Probe in konz. HCl nicht mehr als 0,46% des Gesamtgehalts an S im Rückstand verblieb. Die Weißstahl-, Spiegeleisen-, Flußeisen- u. Flußstahlproben enthielten nur so geringe Spuren im Rückstand, daß eine quantitative Best. nicht möglich war. Dieser Rückstand ist (auch bei Si-reichen Proben) so gering, daß er in allen Fällen praktisch vernachlässigt werden kann, selbst bei Schiedsanalysen etc. Auch das vorübergehende Glühen der Eisenspäne im H-Strom kann unterbleiben. Entgegen CAMPREDON (Stahl u. Eisen 17. 486) konnte der Vf. nicht finden, daß das Gemisch von 2 Vol. HCl (1:2) und 1 Vol. H₂SO₄ (1:4) viel schneller lösend wirkt, als konzentrierte HCl. — Beim Lösen der untersuchten Eisenproben in verdünnter HCl entweicht ein beträchtlicher Teil des S als Methylsulfid, (CH₃)₂S, u. geht beim Weglassen des Glührohres der Best. verloren. Im Durchschnitt wird der Verlust 10% nicht übersteigen; am größten erscheint er bei den hoch manganhaltigen Proben, Puddelleisen, Spiegeleisen, Ferromangan. Bei einer Probe Hämatitroheisen entwichen 18% des Gesamt-S als Methylsulfid, ähnlich viel bei einem nur 0,35% Mn enthaltenden Gießereiroheisen; am wenigsten anscheinend bei Proben mit hohem P-Gehalt (Thomasroheisen). Demnach ist das Einschalten eines Glührohres bei Verwendung von verd. HCl (1:1) unerlässlich, es wird dadurch nicht die geringste Mehrarbeit, sondern nur ein Raum von etwa 40 cm Länge erforderlich.

Weiter verglich der Vf. die folgenden vorgeschlagenen Methoden: a) die colorimetrische Best. nach EGGERTZ; b) colorimetrische Best. nach WIBORGH; c) Auffangen des H₂S in Cadmiumlsg. (1. verd. HCl 1:2, 2. verd. HCl 1:2 mit Glühen der Gase, 3. verd. HCl, D. 1,124, ohne Glührohr, 4. derselbe Vers. mit Glührohr, 5. derselbe Vers., Gemisch von HCl und H₂SO₄, ohne Glührohr, 6. derselbe Vers. mit Glührohr, 7. derselbe Vers. mit HCl (D. 1,19) ohne Glührohr, 8. derselbe Vers. mit Glührohr, 9. derselbe Vers. mit Glührohr und Wasservorlage, 10. derselbe Vers. mit Cadmium-Zinkacetatlg., 11. derselbe Vers., aber durch Titration in ammoniakal. Lsg., 12. derselbe Vers., aber durch Titration in essigsaurer Lsg.); d) Oxydation des H₂S durch H₂O₂; e) Oxydation des S mit HNO₃ u. f) Behandeln

mit Kupferammoniumchloridlg. Im Original ist eine ausführliche Beschreibung u. eine tabellarische Zusammenstellung der Verss. gegeben. Die Schlüsse des Vfs. sind die folgenden:

Die Resultate der colorimetrischen Bestst. weichen zum größten Teil bedeutend von den anderen, häufig voneinander ab; die nach EGGERTZ erhaltenen Werte sind bei 0,06% und weniger, die nach WIBORGH namentlich bei 0,06% und darüber am besten. Diese Methoden können nur zur ungefähren Schätzung, nicht zur Grundlage wichtiger Arbeiten dienen. Zu einer Methode der Schätzung genügt es, wenn man die Probe in konz. HCl löst, den entweichenden H_2S in Cadmiumlg. auffängt u. aus der Menge des Nd. den S-Gehalt schätzt, wobei man stets unter den gleichen Verhältnissen (Einwage, Menge der Absorptionslg., Absorptionsgefäß etc.) zu arbeiten hat. Bei überraschenden Resultaten kann man CdS auch gewichtsanalytisch oder volumetrisch bestimmen. — Das Auffangen des H_2S in Cadmiumlg. ergibt differierende Zahlen; beim Lösen in verd. SS. sind die Resultate weniger gut bei den viel Cu enthaltenden Eisensorten (wohl veranlaßt durch die Schweregreifbarkeit von CuS im Fe); beim Lösen in konz. HCl sind sie in allen Fällen vollkommen brauchbar, namentlich wenn Glühröhr u. Wasservorlage eingeschaltet werden. Die *B. von Methylsulfid* ist um so größer, je schwächer die S. ist, mit ganz konz. S. entweicht fast gar kein organisches Gas. Man muß die S. möglichst lange bei voller Konzentration auf die Probe einwirken lassen u. darf nicht eher erwärmen, als die Gasentw. fast ganz aufgehört hat. Zum Lösen der Proben ist bei allen Roheisen- und Gußeisensorten konz. HCl von D. 1,19 zu empfehlen unter Einschaltung eines Glühröhres und einer Wasservorlage. Zum Lösen von Stahl und Flußeisen zieht der Vf. dagegen verd. HCl vor, die nicht so stark einwirkt, und Glühröhr. Das Cadmiumacetat kann man seiner Hauptmenge nach unbeschadet der Genauigkeit der Ergebnisse durch Zinkacetat ersetzen. Die Titration des CdS ist angenehmer in ammoniakal. als in essigsaurer Lsg., da hierbei nicht filtriert zu werden braucht; sonst liefern beide Titrationsmethoden gerade so genaue Resultate, wie die Wägung als CuO. Die Oxydation des H_2S durch H_2O_2 ist sehr genau, wenn man nach c) 9 arbeitet. Wendet man zur Abscheidung der H_2SO_4 durch $BaCl_2$ die „umgekehrte“ Fällung an, so sind die Resultate meist noch am selben Tage zu erhalten. Doeh beansprucht die Analyse zuviel Zeit für die Betriebsanalysen, ebenso wie die Oxydation mit HNO_3 und die Behandlung mit Kupferammoniumchlorid. Sehr genaue Resultate erhält man, wenn man zum Lösen HNO_3 von D. mindestens 1,40 verwendet u. die S. nur ganz allmählich zugibt. Um eisenfreies $BaSO_4$ zu erhalten, scheidet man die größte Menge des Fe durch mehrmaliges Schütteln mit Ä. ab u. schüttelt die eisenhaltige Ätherlg. nochmals mit HCl, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Zur Darst. des $BaSO_4$ wendet man die „umgekehrte“ Fällung an, dadurch setzt sich der Nd. besser ab und bleibt eisenfrei, oder man wendet die Methode von KÜSTER und THIEL (*Ztschr. f. angew. Ch.* 19. 97) an.

Danach können zu genauen Analysen nur die unter 7., 8., 9., 10., 11., 12., d), e) und f) angegebenen Methoden, zu denjenigen von Stahl auch 2., 4. und 6. angewendet werden. Für Betriebsanalysen kommen die Verff. 7., 8., 9., 10., 11. u. 12. in Betracht; sie können jedoch außer 7. u. 8. auch zu Schiedsanalysen u. dgl. verwendet werden, so daß man die immerhin umständliche Best. als $BaSO_4$ unterlassen kann. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 21. 1359—64. 19/6. 1393—99. 26/6. [30/1.] Aachen.) BLOCH.

L. Padó, *Bestimmung der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln, und besonders in Gelatine.* Zur Best. von SO_2 in Gelatine verwendet Vf. folgendes Verf.: 20 g trockene Gelatine werden in einem Literkolben 12 Stdn. in 500 ccm W. quellen

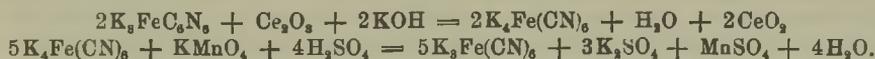
gelassen (oder man nimmt 100 g gequollene Gelatine + 400 g W.) stellt den Kolben auf ein Wasserbad und verschließt den Hals mit einem dreifach durchbohrten Stopfen. Durch die eine Durchbohrung leitet man aus einem KIPFSchen App., anfangs 10 Min. in der Kälte, CO₂ während der ganzen Operation durch den Kolben, läßt nach Erwärmen desselben auf etwa 70° aus dem in der zweiten Durchbohrung sitzenden Tropftrichter 25 ccm sirupöse Phosphorsäure (1 : 10) zutropfen und fängt die entweichende SO₂ in einem WILLSchen App. von 50 ccm Inhalt auf, welcher mit einer Lsg. von 5 g Jod, 7,5 g KJ im Liter W. beschickt ist; in 1 Stde. ist so alle SO₂ übergegangen. Die durch die J-KJ-Lsg. gebildete Schwefelsäure wird gewichtsanalytisch als BaSO₄ bestimmt; Titrationen mit Thiosulfat gaben keine guten Resultate. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 299—301. 15/8. Lab. d. Handelsbörse.)

DITTRICH.

Joseph Samuel Hepburn, *Die Modifikationen der Kjeldahlschen Methode zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs*. Bekanntlich ist es nicht möglich, den N-Gehalt des Antipyrins mittels der KJELDAHLSchen Methode zu ermitteln. Es wurde nun versucht, für diesen Zweck das KJELDAHLSche Verf. zu modifizieren, wobei als Katalysatoren Kupfersulfat, HgO, Platinchlorid und als oxydierende Mittel PbO₂, Na₂O₂, Kaliumpersulfat, Kaliumdichromat verwandt wurden. In keinem Fall wurden befriedigende Zahlen erhalten, sondern die Resultate fielen stets zu niedrig aus. (Journ. Franklin Inst. 166. 81—99. August.)

HENLE.

Philip E. Browning und Howard E. Palmer, *Die Bestimmung des Cers in Gegenwart anderer seltener Erden mittels Kaliumferricyanid*. Die Unters. sollte feststellen, mit welcher Genauigkeit die Oxydation eines Cerosalzes in alkal. Lsg. durch KMnO₄ bewirkt und der Oxydationsgrad aus der gebildeten Menge von K₃Fe(CN)₆ bestimmt werden kann. Es kommen die beiden Gleichungen in Betracht, aus denen die Cermenge berechnet werden kann:



Zu gemessener Cerosulfatlsg. wurde K₃Fe(CN)₆-Lsg. und KOH zur Vollendung der Fällung zersetzt. Das gefällte Hydroxyd wurde abfiltriert und Filtrat und Waschwasser nach Ansäuern mit verd. H₂SO₄ mit n. KMnO₄ titriert. Das Verf. hat sich als sehr brauchbar erwiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 71—73. 8/7. [23/4.]; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 83—84. New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.)

MEUSSER.

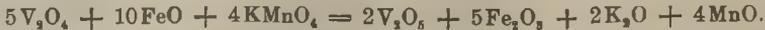
F. A. Gooch und L. H. Weed, *Die Bestimmung von Chrom als Silberchromat*. Obgleich die Löslichkeit von Silberchromat in W. und namentlich in verd. Säuren nicht unerheblich ist, haben die Vf. gefunden, daß man Chrom als Silberchromat in W., welches nur wenig Eg. enthält, quantitativ durch einen Überschuß von AgNO₃ fällen kann. Man fällt mit AgNO₃ in der Hitze, fügt NH₃ hinzu, bis die Lsg. farblos wird, und dann vorsichtig Eg., bis die Rk. gegen Lackmus schwach sauer ist. Nach halbstündigem Stehen filtriert man durch Asbest, wäscht mit einer verd. Lsg. von AgNO₃, dann mit 20—30 ccm destilliertem W. in kleinen Teilen und trocknet bei ca. 135°. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 94—96. 8/7. [6/5.]; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 85—86. Juli. New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.)

MEUSSER.

Graham Edgar, *Die Bestimmung von Eisen und Vanadium nebeneinander*.
XII. 2.

60

Wenn eine Lsg. mit Vanadinsäure und Eisen durch SO_2 reduziert wird, so verläuft die Oxydation mit KMnO_4 wie folgt:



Wenn die Lsg. blau geworden ist, setzt man verd. H_2SO_4 hinzu, erhitzt zum Sieden und leitet luftfreie CO_2 ein; man titriert nach dem Abkühlen unter CO_2 mit KMnO_4 , bis die Farbe in Gelbgrün übergegangen ist, dann nach Erhitzen auf $70-80^\circ$ zu Ende. Alsdann läßt man die Lsg. durch eine Säule amalgamiertes Zn im JONESschen Reduktor, der mit 150 ccm 2,5%ig. S. vor-, mit 100 ccm S. und 20 ccm W. nachgespült wird, in eine Ferrisulfatlsg. enthaltende Vorlage laufen und titriert nach Zusatz von sirupöser Phosphorsäure wie vorher mit KMnO_4 . Die Oxydation verläuft jetzt nach der Gleichung:



Durch Multiplikation der Differenz der Anzahl ccm an KMnO_4 mit 0,00456 erhält man die Menge der vorhandenen Vanadinsäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 74-78. 8/7. [23/4.]; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 79-82. Juli. New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Hüne, Die Anwendung des biologischen Verfahrens zum Eiweißnachweis im Fettgewebe und ausgelassenem Fett (Schmalz). Es gelingt, im Fettgewebe der verschiedenen Tierarten u. von verschiedener Herkunft nach Entfernung aller Häute u. sehnigen Bestandteile spezifisches Eiweiß nachzuweisen. Das Fettgewebe wird gut zerschabt und das Fett durch wiederholte Behandlung mit auf 37° angewärmtem Bzn. ausgezogen, bis das abgeglichene Lösungsmittel auf Papier keinen Fettfleck hinterläßt, und der Rückstand eine reine Fleischfarbe (beim Pferdefleisch dunkelbraun, beim Schweinefleisch rosa etc.) annimmt. Der Rückstand wird bei 37° getrocknet; die M. muß völlig trocken und faserig-bröcklich sein. Die weitere Benutzung des so vorbereiteten Zellgewebes durch Ausziehen mit W., das sich hierfür besser bewährt, als NaCl -Lsg., geschieht in der von UHLENHUTH (S. 830) ausgeführten Weise. Zur Rk. reichen 5-8 g Fettgewebe aus. — Von Schmalz behandelt man etwa 50 g mit Bzn. oder Ä. Die ersten Auszüge läßt man am besten unter wiederholtem Umrühren oder Umschütteln 24 Stdn. bei 37° stehen. Die im Handel vorkommenden gelben Schmalzsorten sind fast stets unter so starkem Erhitzen gewonnen, daß die in ihnen vorhanden gewesenen reaktionsfähigen Eiweißsubstanzen zerstört sind. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 498-500. Juni. Bakter. Lab. d. hygien.-chem. Unters.-Stelle d. II. Armeekorps.) PROSKAUER.

J. Fiehe, Eine Reaktion zur Erkennung und Unterscheidung von Kunsthonigen und Naturhonigen. Kunsthonige enthalten wahrscheinlich Zersetzungsprodd. der Fructose, die in keinem Naturhonige vorkommen können und dürfen. Der Nachweis dieser Körper geschieht wie folgt: 1 g Honig wird mit Ä. verrieben, der Ä. abfiltriert u. verdunstet. Der völlig trockene Rückstand wird mit einigen Tropfen Resorcin-Salzsäure (1,0 g Resorcin auf 100 g rauchende konz. HCl , D. 1,19) befeuchtet; bei Ggw. der erwähnten Zersetzungsprodd. tritt eine starke, orangerote Färbung auf, die rasch in Kirschrot und weiter in Braunrot übergeht. Die Rk. ist sehr empfindlich u. gibt geringe Zusätze von Kunsthonig zu Naturhonig an. Echte Honige geben mit dem Reagens minimale, rasch verschwindende, rosa bis orangerote Färbungen; es ist dies auf die geringe Löslichkeit der Fructose in Ä. und die Zers. dieser geringen Mengen durch die Einw. der HCl des Reagens zurückzuführen. Eine Verwechslung dieser Rk. mit der auf Kunsthonig ist nicht möglich. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 16. 75-76. 15/7. [30/5.*] Straßburg.)

RÜHLE.

C. Mai und S. Rothenfußer, *Über den Nachweis von Wasserezusatz zur Milch auf refraktometrischem Wege*. Nach eingehender Besprechung der hierüber vorliegenden Literatur wird das Verf. von ACKERMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 186; C. 1907. I. 995) beschrieben, nach dem die Vff. in etwa 5000 Fällen gearbeitet haben. Das Verf. von BAIER und NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 369; C. 1907. I. 1706) gestattet raschere Herst. des Serums; die größere Verdünnung der Milch durch das Reagens ist aber als Nachteil anzusehen. Das nach ACKERMANNs (l. c.) Vorschrift erhaltene Serum ist praktisch eiweißfrei; eine Filtration des Serums ist nie erforderlich; ist es nach dem Abgießen vom Koagulum nicht klar genug, so war die Milch bereits zu weit gesäuert u. darf infolge des bereits eingetretenen Lactoseverlustes refraktometrisch nicht mehr untersucht werden. Dies ist nach den Vff. immer dann der Fall, wenn die Milch zur Neutralisation gegen Phenolphthalein mehr als 9 ccm $\frac{1}{4}$ -n. Alkali auf 100 ccm verlangt. Aus dem gleichen Grunde ist die Verwendung des Refraktometers zum Nachweise einer Wässerung von geronnener Milch, Buttermilch u. dgl. nicht zugänglich. Infolge der stärkeren Lichtbrechung der Milchsäure gegenüber der Lactose steigt die Refraktometeranzeige beim Aufbewahren von Milch von Tag zu Tag bis zum Eintritt eines Säuremaximums; dagegen ist die Lichtbrechung des Serums vom Fettgehalte der Milch ganz unabhängig und in gewissem Grade auch vom Gehalte an fettfreier Trockensubstanz.

Nach ACKERMANN (l. c.) schwankt die Brechung (= Skalenteile des ZEISSschen Eintauchrefraktometers) normaler Milch zwischen 38,5–40,5. Zusätze von 5% W. setzen die Brechung schon um 1,3, und solche von 10% um 2,3 Skalenteile herab. Bei Brechungen von 36,5 u. weniger kann die betreffende Milch ohne weiteres als gewässert bezeichnet werden. Zur zahlenmäßigen Feststellung der Höhe des Wasserezusatzes ist das Vorliegen einwandfreier Vergleichsproben Voraussetzung. Das Serum der Milch von Kühen der in Bayern zumeist gehaltenen Höhengschläge hat im allgemeinen eine Lichtbrechung von 38–40 Skalenteilen, während das Serum der Milch von Niederungsrassen eine etwas geringere Brechung (37,5 und 37,8) zu besitzen scheint. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 7–19. 15/7. [29/5.*] München. Amtliche Milchunters.-Stelle der Stadt. [Chem. Abt., als Nebenstelle II der Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.]) RÜHLE.

E. Baier und P. Neumann, *Über den Nachweis und die Beurteilung von Zuckerkalkzusatz zu Milch und Rahm*. Über Zuckerkalkzusatz zu Milch u. Rahm berichten REISS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 605; C. 1905. I. 112) und LÜHRIG (Hildesheimer Molkereizeitung 1906). Den Vff. lagen zwei zur Verwendung in Bäckereien bestimmte Lsgg. vor, die beide Kalk und Zucker im Verhältnis 1 : 5 enthielten; in der einen (a)-Lsg. waren vorhanden Kalk 3,4 und Zucker 17,3%, in der anderen (b) entsprechend 5,4 u. 28,4%. Zu den Verss. diente Lsg. (a), von der nach der Vorschrift 6 g = 5,5 ccm auf 1 l Rahm benutzt werden sollten. Hiernach gelangen also rund 0,9 g Saccharose und 0,2 g Kalk in 1 l Milch oder Rahm. Zum Nachweise der Saccharose benutzen die Verfasser die COTTONSche (Ztschr. f. anal. Ch. 38. 862) Reaktion, nachdem durch Uranacetat die störenden Eiweißstoffe und Phosphate entfernt worden sind. Es werden 25 ccm Milch oder Rahm mit 10 ccm 5%ig. Uranacetatlg. versetzt u. nach 5 Minuten abfiltriert. Von dem meist sofort klaren Filtrate werden 10 ccm in einem Reagensglase mit 2 ccm k., gesättigter Lsg. von Ammoniummolybdat und 8 ccm einer HCl, die auf 1 Teil 25%ig. S. 7 Teile W. enthält, vermischt und während 5 Minuten auf 80° erwärmt. Bei Ggw. von Saccharose ist die Lsg. mehr oder weniger blau gefärbt; nach 10 Minuten ist die Färbung tiefblau, während sie bei normaler Milch nur grünlich erscheint. Diese Rk. läßt auch noch geringere Mengen als 0,095% Saccharose

sicher nachweisen; Verss., hierauf ein Verf. zur colorimetrischen Best. der Saccharose zu gründen, haben noch keinen vollen Erfolg gehabt.

Da Ggw. von Saccharose noch nicht beweisend für einen Zusatz von Zuckerkalk ist, so muß noch der durch einen solchen Zusatz in die Milch gelangte Kalk bestimmt werden. Dies gelingt, nachdem man durch HCl eine Koagulation u. eine Lsg. aller Kalksalze bewirkt und durch NH_3 sämtliche Kalkphosphate gefällt hat. In Lsg. verbleibt nur etwa $\frac{1}{10}$ des Gesamtkalkgehalts der Milch, das die Ggw. von aus Zuckerkalk stammendem Kalk nicht mehr verdeckt. Zur *Best. dieses Kalks in Milch* werden 250 ccm Milch von etwa 15° mit 10 ccm 10%ig. HCl vermischt und nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert. 104 ccm Filtrat (= 100 ccm Milch) werden in einem 200 ccm-Kölbchen mit 10 ccm 10%ig. NH_3 versetzt, mit W. zur Marke aufgefüllt u. nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert; in 100 ccm Filtrat (= 50 ccm Milch) wird durch Zusatz von 10 ccm 5%ig. Ammoniumoxalatlg. der Kalk, wie üblich, aber ohne Erwärmen, bestimmt. Die *Best. des Kalks in Rahm* ist die gleiche, nur werden nach der ersten Filtration bloß 52 ccm Filtrat (= 50 ccm Rahm) verwendet und diese im 100 ccm-Kölbchen mit NH_3 gefällt; vom Filtrate hiervon wird in 50 ccm (= 25 ccm Rahm) der Kalk mit Oxalat bestimmt. Die Vf. bestimmten den Kalkrest im Serum reiner Milch u. Rahm, nach Fällung mit HCl u. NH_3 , zu 13—18 mg in 100 ccm; bei mit Zuckerkalk versetzter Milch oder Rahm betrug er stets erheblich mehr. Die nach Vorschrift (6 g in 1 l) hergestellten Mischungen ergaben stets mehr als 20 mg; mit Zuckerkalk versetzte Rahmproben des Handels enthielten 26—56 mg Kalkrest.

Bei Beurteilung eines Zuckerkalkzusatzes zu Milch und Rahm ist zu berücksichtigen, daß bereits Zusätze von 0,55—2,20% Zuckerkalklg. der eingangs angegebenen Konzentration die D., Trockensubstanz u. das Serungewicht derart beeinflussen, daß ein Zusatz von 10% W. überhaupt nicht mehr oder nicht mehr sicher erkannt werden kann. Ferner vermag Zuckerkalk den Milchsäuerungsvorgang 5—10 Stdn. nach Zusatz sichtlich zu hemmen. Auch wird ein höherer Fettgehalt bei Milch und Rahm durch Zuckerkalkzusätze vorgetäuscht, u. zwar nicht nur infolge Herbeiführung größerer Dickflüssigkeit und Undurchsichtigkeit sondern auch durch gelblichere Färbung. Infolgedessen ist Zuckerkalkzusatz zu Milch u. Rahm als durchaus unzulässig und als Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 51—63. 15/7. [30/5.*] Nahrungsmittelunters.-Amt der Landwirtsch.-Kammer für die Provinz Brandenburg)

RÜHLE.

8. Rothenfußer, Über den Nachweis von Fermenten unter besonderer Berücksichtigung der Milch. Vf. bespricht zunächst ausführlich die Rkk. von ARNOLD und von STORCH zur Erkennung einer Erhitzung von Milch und empfiehlt im Anschlusse hieran, solche Farbenrkk. in klaren, farblosen Lsgg. vorzunehmen, die z. B. entstehen, wenn Casein und Fett zuvor durch basisches oder neutrales Bleiacetat gefällt werden; am geeignetsten ist ersteres. Es werden 100 ccm Milch mit 5, bei besonders fettreicher Milch mit 6 ccm Bleiessig gemischt und filtriert. Die Filtration geht äußerst schnell von statten und kann durch Anwärmen auf $30\text{--}40^\circ$ noch beschleunigt werden; das Filtrat ist vollkommen klar und kann sofort zum *Nachweis der Fermente* benutzt werden. Hierzu empfiehlt Vf., eine Lsg. von 1,0 g p-Phenylendiamin in 15 ccm W. mit einer solchen von 2,0 g Guajacol in 135 ccm 96%ig. A. zu mischen. Das Reagens ist klar, farblos und sehr lange haltbar. Die Rk. wird ausgeführt, indem das Bleiserum zunächst mit etwas H_2O_2 (1—2 Tropfen etwa 0,3%ig. H_2O_2 auf etwa 10 ccm Serum) und dann mit etwas Reagens versetzt wird. Auf einige Tropfen des Reagens mehr oder weniger kommt es hierbei nicht an, da hierdurch nur die Farbstärke, nicht der Farbton beeinflusst wird. Serum von roher Milch gibt hierbei eine leuchtend

klare, violette Färbung der vorher völlig farblosen Lsg., während Serum von gekochter Milch farblos bleibt. Die Färbung ist sehr beständig. Es lassen sich noch Zusätze von 1% roher Milch zu gekochter leicht nachweisen, sogar 1 Teil roher in 200 Teilen gekochter Milch gibt noch eine deutliche Rk. Das Reagens ist auch mit Milch selbst zu verwenden; bei Ggw. kleiner Mengen roher Milch kann aber die Rk. scheinbar ausbleiben, so daß es sich immer empfiehlt, beim Ausbleiben einer positiven Rk. in der Milch selbst die Rk. mit dem Serum anzustellen. Gegen Konservierungsmittel ist das Reagens äußerst unempfindlich; die Rk. tritt ein bei Ggw. von Borsäure (1:100), Benzoesäure (0,5:100), Kaliumdichromat (0,1:1000), Natriumsulfit (0,2:100), Formaldehyd (1:1000), HgCl_2 (0,1:1000) u. a.

Weitere Rkk. zur Erkennung erhitzter Milch, die auch unmittelbar mit Milch, zuverlässiger aber mit dem Bleiserum angestellt werden können, werden mit folgenden Reagenzien erhalten: 1. 1,0 g p-Phenylendiaminchlorhydrat in 15 ccm W. + Lsg. von 2,0 g Thymol in 135,0 ccm 96%ig. A. Klare, farblose Fl., die mit roher Milch eine prachtvolle violette Färbung gibt; der entstandene Farbstoff ist mit Ä. ausschüttelbar. — 2. 2 Raumteile 2%ig. α -Naphthylaminlösung + 1 Raumteil 2%ig. alkoh. p-Phenylendiaminlösung. Es werden zu etwa 10 ccm Serum 1—2 Tropfen 0,3%ig. H_2O_2 und einige Tropfen des Reagenses gesetzt; auf Zusatz von etwas verd. Essigsäure tritt bei Ggw. roher Milch sofort starke Blaufärbung ein. — 3. Gleiche Raumteile 2%ig. α -Naphthylaminlösung und 2%ig. Benzidinlösung. Die Rk. erfolgt in schwach essigsaurer Lsg.; rotviolette Färbung. — 4. Gleiche Raumteile 2%ig. alkoh. Lsgg. von α -Naphthylamin und von Diphenylhydrazin. Rote Färbung, die in essigsaurer Lsg. in Rotviolett übergeht. — 5. 2%ig. alkoh. Lsg. von Benzidin. Etwa 10 ccm Serum werden mit etwa 2 Tropfen 0,3%ig. H_2O_2 , etwa 5—10 Tropfen Benzidinlsg. und etwas verd. Essigsäure versetzt. Bei Ggw. roher Milch tritt sofort eine schön blaue Färbung auf. — Auch die Guajactinktur gewinnt bei Verwendung des Bleiserums an Zuverlässigkeit, besonders beim Aufsichtchen. (Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 16. 63—74. 15/7. [30/5.*] München. Amtliche Milchunters.-Stelle der Stadt. [Chem. Abteilung als Nebenstelle II der Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.])

M. Siegfeld, *Welche Veränderungen erleidet das Milchl Fett bei der acidobutyrometrischen Bestimmung nach Gerber?* Nach kurzer Besprechung einer einschlägigen Arbeit RICHMONDS (The Analyst 30. 325; C. 1905. II. 1553) erwähnt Vf. zunächst eigene, unvollendet gebliebene, frühere Verss. Bei neueren Verss., zu denen die Rückstände von 1000 Bestst. verarbeitet wurden, wurde auch die Menge des freien Amylalkohols und der Amylester, nach dem Verf. von BECKMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 10. 143; C. 1905. II. 790), bestimmt. Von ersterem fanden sich nur 0,14% des Fettes vor; da die reichlich vorhandenen Amylester wahrscheinlich eine Fehlerquelle bedingen, so muß die Ggw. freien Amylalkohols bezweifelt werden. An H_2SO_4 wurden nur 0,03% des Fettes gefunden. Die Menge des in freie Säuren umgesetzten Fettes, durch Dampfdest. von 30 g Fett bestimmt, betrug 11,6% des Fettes. Zur Best. der Amylester wurden 20 g Fett im Dampfstrom abdestilliert, das Destillat (etwa 700 g), das die flüchtigen Ester enthält, neutralisiert und einmal mit 200 ccm, zweimal mit je 50 ccm Isobutylalkohol (Ä., Chlf. und CCl_4 sind ungeeignet) ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der isobutylalkoholischen Lsg. der Ester mit W. wurden diese durch 1-stdg. Erhitzen ihrer Lsg. mit alkoh. KOH im Überschuße verseift. Nach dem Neutralisieren wurden die Alkohole verjagt, der Rückstand angesäuert und im Wasserdampfstrom abdestilliert. Es wurden gefunden flüchtige, lösliche Säuren 0,3815 g u. flüchtige, un-

lösliche Säuren 0,0975 g (nichtflüchtige SS. entsprechend 1,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH). Die Menge der nichtflüchtigen Ester wurden durch die Best. des in ihnen enthaltenen Amylalkohols erhalten. Zu dem Zwecke wurde das nach dem Abtreiben der flüchtigen Ester verbleibende Fett mit 80 ccm Glycerin-Natron nach LEFFMANN-BEAM am Rückflußkühler verseift, dann mit 150 ccm k. W. u. 25 ccm H_2SO_4 veretzt u. destilliert. Nach Abscheidung der mit übergegangenen Fettsäuren mittels $BaCl_2$ wurde der Amylalkohol nochmals abdestilliert u. seine Menge nach dem Ausschütteln des Destillates mit im ganzen 70 ccm CCl_4 zu 4,76% des Fettes bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß das mittlere Mol.-Gew. der in den nichtflüchtigen Estern vorhandenen SS. ungefähr gleich dem der nichtflüchtigen freien SS. ist (259,0) berechnet sich die Menge der als Amylester vorhandenen nichtflüchtigen SS., einschließlich der in den flüchtigen Estern gefundenen nichtflüchtigen SS. zu 2,833 g. Die Menge der gesamten Amylester berechnet sich somit zu 4,374 g = 21,87% des Fettes. Die Menge des in Amylester umgewandelten Fettes selbst berechnet sich zu 16,6%. Zusammen mit der in Glycerin und freie SS. zerlegten Fettmenge von 11,6% sind also 28,2% des untersuchten Fettes zersetzt worden. Da infolge der eingetretenen Umsetzungen das Gerberfett rund 104,6% des Milchfettes entspricht, so wurden vom Milchfett zu freien Säuren 12,1% und zu Amylestern 17,35% zersetzt. Hierbei ist Voraussetzung, daß die zersetzten Glyceride völlig in Glycerin u. Fettsäuren gespalten sind, und daß ersteres in die Säurelsg. übergegangen ist. Aus den Zahlen geht noch hervor, daß die niedrig molekularen SS. sowohl in größerer Menge aus ihren Glyceriden abgespalten als auch verestert werden als die hochmolekularen SS.

Die Frage, ob die Triglyceride völlig gespalten sind, oder ob auch Mono- und Diglyceride gebildet werden, ist unerledigt geblieben. Die Frage ist nicht unwichtig, denn wenn z. B. nur freie SS. und Diglyceride gebildet würden, so müßte fast das gesamte Fett zers. worden sein. Es ist nicht ausgeschlossen, daß alle drei Formen der Zers. nebeneinander vor sich gehen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 351—61. Aug. Hameln. Milchwirtsch. Inst.)

RÜHLE.

Uhlenhuth, O. Weidanz und Angeloff, *Über den biologischen Nachweis der Herkunft von Blut in blutsaugenden Insekten*. Es gelingt mittels der biologischen Verff., der Precepitinmethode, als auch der NEISSER-SACHSSchen Komplementablenkungsmethode in Blutegehn, Wanzen, Flöhen, Läuse und Mücken die Herkunft des von ihnen gesogenen Blutes zu bestimmen. Für die epidemiologische Forschung ist diese Tatsache von größter Bedeutung. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 594—99. Juni.)

PROSKAUER.

A. Bömer, *Über die Beurteilung und den Nachweis der wiederaufgefrischten Butter*. (Vgl. LOOCK, S. 188.) An Hand der Verhandlungen eines Prozesses bespricht Vf. die Wiederauffrischung von Butter, ihre Beurteilung und die für den Nachweis wiederaufgefrischter Butter vorgeschlagenen Untersuchungsverf.

Das Wiederauffrischen von mehr oder minder verdorbener Butter wird auch in Deutschland in größerem Umfange geübt. Es kann notwendig werden, zum Zwecke ihre Haltbarkeit zu gewährleisten, Butter auszuschmelzen und später das so erhaltene Butterschmalz wieder mit Milch zu emulgieren. Hiergegen ist nichts einzuwenden, sofern die ursprüngliche Butter und das Butterschmalz, sowie die Milch unverdorben waren, und sofern das fertige Erzeugnis eine Bezeichnung erhält, die über seine Art keinen Zweifel zuläßt. Unzulässig ist es aber, verdorbene Butter wieder aufzufrischen und dann als „Butter“ in den Handel zu bringen. Anders ist es aber, wenn minderwertig gewordene, aber noch zu Koch- und Backzwecken verwendbare Butter wiederaufgefrischt wird; solche Butter

kann hierdurch etwas verbessert werden, doch bleibt sie minderwertig und muß auch unter einer jede Täuschung ausschließenden Bezeichnung feilgehalten werden.

Mischungen wiederaufgefrischter Butter mit natürlicher Butter sind als Verfälschungen letzterer aufzufassen. Wiederaufgefrischte Butter selbst ist hinsichtlich der Emulsionsbildung als nachgemachte Butter aufzufassen, da zum Begriffe „Butter“ auch gehört, daß die in der Emulsion neben dem Fett vorhandene Buttermilch derselben Milch entstammt wie das Fett.

Die Verfahren zur Erkennung wiederaufgefrischter Butter müssen sich zumeist auf die physikalischen Unterschiede zwischen natürlicher und wiederaufgefrischter Butter stützen; von chemischen Verff. kann die Best. des Säuregehaltes unter Umständen einen Anhaltspunkt abgeben, insofern ein auffallend niedriger Säuregehalt des Butterfettes bei abnormem Geruch u. Geschmack der Butter auf die Verwendung von Neutralisationsmitteln hinweist. Vf. bespricht verschiedene der hierfür vorgeschlagenen Verff.; sie beziehen sich anscheinend durchweg auf die Unterscheidung natürlicher von wiederaufgefrischter Butter, und es wird hierbei die Unters. im Polarisationsmikroskop keine Schwierigkeiten bieten. Ist dagegen natürliche Butter mit mäßigen Mengen wiederaufgefrischter Butter vermischt, so werden die meisten Untersuchungsverf. versagen; wahrscheinlich wird auch hier die Unters. im Polarisationsmikroskop am ehesten zum Ziele führen, doch ist Vorsicht geboten, wenn nur geringe Mengen polarisierender Krystalle vorhanden sind. Da es schwierig sein wird, authentische Proben wiederaufgefrischter Butter zu erhalten, empfiehlt es sich, sich solche zum Vergleiche mit natürlicher Butter nach dem Verf. von KBAUS (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 22. 235; C. 1904. II. 1163) selbst herzustellen. Ferner ist darauf zu achten, daß die meisten der zur Erkennung wiederaufgefrischter Butter angegebenen Verff. auf Eigenschaften der letzteren beruhen, die auch der Margarine eigen sind, und daß somit ein Schluß auf wiederaufgefrischte Butter zumeist nur dann gezogen werden kann, wenn eine Verfälschung mit Margarine oder sonstigen Fremdfetten nicht vorliegt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 27—40. 15/7. [29/5.*] Münster i. W.) RÜHLE.

G. Fendler, *Beiträge zum Nachweis von Cocosfett und Schweinefett*. Der Nachweis gründet sich auf den hohen Gehalt des Cocosfettes an Laurin- und Myristinsäure; er wird geführt mittels zweier Verff., von denen das eine auf der Verschiedenheit der Kpp. der aus den Fetten gewonnenen Äthylester, das andere auf der verschiedenen Löslichkeit der Fettsäuren in 60%ig. A. beruht. Die Verff. sind bereits 1903 abgeschlossen, aber erst jetzt in der damaligen Abfassung veröffentlicht worden. Die Schlußfolgerungen aus der Arbeit hinsichtlich der Sicherheit des Nachweises einer Verfälschung von Butter und Schweinefett mit Cocosfett mittels der beiden genannten Verff. bedürfen demnach heute infolge der fortgeschrittenen Erkenntnis einer gewissen Einschränkung.

I. Nachweis des Cocosfettes mittels der leichten Löslichkeit der Laurin- u. Myristinsäure in Alkohol von 60 Raumprozenten. Das von VANDAM (Annales de Pharmacie 7. 201; Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 221) angegebene Verf. ist ungeeignet. Vf. verbindet sein Verf. mit der REICHERT-MEISSELschen Zahl, indem er die im Kolben verbleibenden SS. mit im ganzen 50 ccm PAe. löst u. 25 ccm davon in einem Stehkolben von 200 ccm Inhalt über 10 g trockenen Bimssteinpulvers abdunstet. Dann werden 50 ccm A. (D. 0,9123 bei 15°) hinzugefügt und während 1 Stde. bei 15° unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren werden 10 ccm des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge titriert. Das Zehnfache der verbrauchten Menge ccm nennt Vf. *Alkohollöslichkeitszahl*; sie gibt an, wieviel ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge nötig sind, um den in 60-raumprozentigem A. bei 15° l. Anteil der aus 5 g Fett erhaltenen nichtflüchtigen SS. zu

neutralisieren, und beläuft sich für Butter auf 40,0—48,0, für Schweineschmalz auf 14,0—18,0 und für Cocosfett auf 192,5—205,0; für Palmkernfett wurde 188,0 gefunden.

II. Nachweis des Cocosfettes mittels der verschiedenen Siedepunkte der Fettsäureäthylester. Bei gebrochener Dest. der aus einem Fett erhaltenen Äthylester muß der etwa zwischen 240—300° sd. Anteil um so reichlicher ausfallen, je mehr Laurin- u. Myristinsäureglyceride, also je mehr Cocosfett das Fett enthält. Unter Benutzung der Untersuchungen von HENRIQUES (Ztschr. f. angew. Ch. 11. 338; C. 98. I. 1074) stellt Vf. die Äthylester dar, indem 85 g geschmolzenes Fett bei Butter mit 40, bei Schmalz mit 60 ccm PAe. gemischt und entsprechend mit 70 und 60 ccm alkoh. n. Lauge versetzt werden; dann wird bis zum Klarwerden der Fl. geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Nach Zusatz von 100 ccm 99⁰/₁₀ig. A. und 200 ccm W. und vorsichtigem Mischen scheidet sich die äth. Lsg. der Ester von der Seifenlg. Nach wiederholtem Waschen mit A. u. W. in genau einzuhaltendem Verhältnis wird der PAe. verdunstet. Die gewonnenen Ester werden nun der gebrochenen Dest. unterworfen, wofür Vf. genaueste Vorschriften gibt, die im Original nachgelesen werden müssen. Die bis 300° (unkorr.) übergelassenen Ester werden in einem in $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Zylinder aufgefangen und ihre Menge gemessen. Die so erhaltene Zahl wird *Destillatzahl* genannt. Für Butter schwanken die Destillatzahlen von 2,5—6,1, meist liegen sie zwischen 3,0 und 4,0, für Cocosfett und Palmkernfett von 37,0—42,0 und für Schweineschmalz von 0,5—1,1.

Infolge der großen Unterschiede in der Höhe der Alkohollöslichkeitszahl und Destillatzahl von Butter und Schweinefett einerseits und Cocosfett u. Palmkernfett andererseits lassen sich Verfälschungen ersterer beiden Fette mit letzteren leicht bereits von Zusätzen von etwa 10% an erkennen. Es empfiehlt sich wegen der leichten Ausführbarkeit, erst die Best. der Alkohollöslichkeitszahl, u. im Falle eine Verfälschung vorzuliegen scheint, durch Best. der Destillatzahl das Untersuchungsergebnis zu bestätigen (vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 243; C. 1907. II. 1455) (Arbeiten aus dem Pharmazeut. Inst. d. Univ. Berlin 1908.; Sep. vom Vf. 11/8.) RÜHLE.

Emm. Pozzi-Escot, *Neue Methode zur Bestimmung der fixen und flüchtigen Säuren im Wein*. Das neue Verf. beruht auf der Überführung der Ba-Salze der fixen SS. in Carbonate und Titration der letzteren. Man dampft zunächst 100 ccm Wein in einer flachen Porzellanschale auf 3—4 ccm ein, setzt einen Überschuß von A. hinzu, filtriert, verascht das Filter im Muffelofen in einem Porzellantiegel, wägt die so erhaltenen, in A. unl. Salze des Weines u. titriert sie in Ggw. von Helianthin mit einer HNO₃-Lsg. von bekanntem Gehalt. Weitere 100 ccm Wein dampft man ebenfalls auf 3—4 ccm ein, neutralisiert den Rückstand mit Barytwasser und setzt 100 ccm 96⁰/₁₀ig. A., der 2% Bariumbromid enthält, hinzu, wodurch die fixen SS. mit Ausnahme von Milchsäure augenblicklich u. vollständig gefällt werden, während die flüchtigen SS. gel. bleiben. Man filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit A. aus, verascht ihn in der oben angegebenen Weise u. titriert die zurückbleibenden Carbonate ebenfalls durch die gleiche HNO₃-Lsg. Die Differenz dieser beiden Titrationen, in H₂SO₄ ausgedrückt, ergibt die Gesamtmenge an fixen SS. In Ggw. von Milchsäure gibt die Methode keine genauen Resultate. Andererseits ist das Verf. nur zur Best. der organischen Acidität verwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 245—47. [27/7.*]) DÜSTERBEHN.

Paul Dutoit und Marcel Duboux, *Physikalisch-chemische Analyse der Weine*. Die Neutralisierung der Weine, verfolgt durch Messungen der elektrischen Leit-

fähigkeit, ermöglicht die gleichzeitige Best. der Sulfate, der Gesamtacidität und der Gerbstoffe in weniger als 1 Stde. Man versetzt den Wein in kleinen Portionen mit einer konz. Alkalilsg. u. bestimmt nach jedem Zusatz die elektrische Leitfähigkeit des Gemisches. Die graphisch dargestellten Werte bilden eine für jeden Wein u. jedes Alkali charakteristische Kurve, welche Vf. die *Neutralisationskurve* nennen. Verwendet man Barytwasser als Alkali, so erhält man die interessantesten Resultate und stets Kurven von der in der Fig. 31 wiedergegebenen Form. Der Teil *AB* u. die Abszisse *Ob* entspricht der Fällung der Sulfate. Bis *C* setzt sich die Neutralisation fort, ohne daß eine weitere Fällung eintritt. Von *C* bis *D* erscheinen flockige Ndd. von unbestimmter Zus., die alle Eigenschaften eines Gel zeigen und durch die flockige Ausscheidung der im Wein in negativer, kolloidaler Lsg. enthaltenen Substanzen entstehen. Von *D* ab steigt die elektrische Leitfähigkeit proportional der zugesetzten Alkalimenge; *DE* ist eine Gerade. Die Länge der Linie *CH* ist proportional der im Wein enthaltenen Gerbstoffmenge.

Der Punkt *C* entspricht einer H-Konzentration von sehr annähernd 10^{-7} g pro l. Bei dieser Konzentration tritt bei Lackmus, Alizarin u. Cyanin der Farbumschlag ein. Methylorange schlägt bei einer H-Konzentration von 10^{-4} , Phenolphthalein bei einer solchen von 10^{-8} um, d. i. die Gesamtacidität zu schwacher, bezw. zu starker Weine.

Die Best. der Sulfate ist ebenso genau, wie eine solche nach dem besten gravimetrischen Verf., die Best. der Acidität dagegen weit genauer, als die bisher übliche, weil sie von der Farbe des Weines völlig unabhängig ist. Die Best. der kolloid gelösten Substanzen ist bisher überhaupt noch nicht ausgeführt worden. Die bei 50 Weiß- und Rotweinen erhaltenen Resultate lassen erkennen, daß der Gerbstoffgehalt eines natürlichen Weines niemals unter 2,5 g pro l liegt und 6 g übersteigen kann, während nach den üblichen Methoden bei den Weißweinen meistens weniger als 0,5 g gefunden wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 134—37. [13/7.*])

DÜSTERBEHN.

G. Favrel, *Bestimmung der Säure in Wein*. Zur Best. der S. in Wein müssen stets dieselben Methoden verwendet werden, da sonst verschiedene Resultate erhalten werden. (Ann. chim. analyt. appl. 13. 315—16. 15/8.)

DITTRICH.

Karl Windisch, *Über die Extraktbestimmung im Essig*. Bei der in der gebräuchlichen Weise ausgeführten direkten Best. des Extraktgehaltes im Essig durch Eindampfen des Essigs in einer Pt-Schale und Trocknen des Rückstandes im Trockenschrank bleiben stets noch beträchtliche Mengen Essigsäure im Extrakt zurück, und es werden infolgedessen zu hohe Werte erhalten. Zur Vermeidung dieses Fehlers empfiehlt sich folgendes Verf.: Man dampft 50 ccm Essig in einer Weinextraktplatinerschale auf dem Wasserbade ein, löst den Rückstand, ohne ihn zu trocknen, in 50 ccm W., dampft wiederum auf dem Wasserbade ein, trocknet den Rückstand 2½ Stdn. im Weinextrakt Trockenschrank und wägt. — Bei der für die Praxis bequemerem indirekten Extraktbest. durch Ermittlung der D. einer aus dem Essig durch Abdampfen auf dem Wasserbade und Auffüllen mit W. zu einem bestimmten Volumen hergestellten wss. Extraktlsg. macht sich naturgemäß die gleiche Fehlerquelle geltend. Man verfährt daher zweckmäßig wie folgt: Eine abgemessene

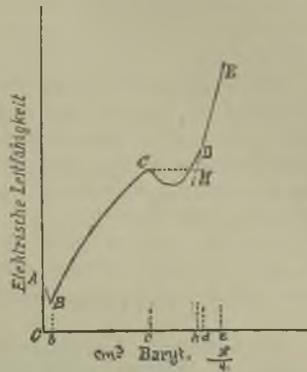


Fig. 31.

Menge Essig wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit W. wieder auf ungefähr das ursprüngliche Volumen gebracht, die Lsg. nochmals vollständig eingedampft, der Rückstand in W. gel. und die Lsg. auf das ursprüngliche Volumen des Essigs aufgefüllt. Man schüttelt um und bestimmt die D. der Extraktlg. bei 15°; ist dieselbe gleich d , so enthält der untersuchte

Essig $\frac{d-1}{0,004}$ g Extrakt in 100 ccm. — Die Glasbläserei der Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin N., Seestraße, fertigt eine Essigextraktwage an, welche, bei 15° in die auf die angegebene Weise bereitete Extraktlg. eingetaucht, sofort den Extraktgehalt des Essigs angibt. (Dtsch. Essigind. 12. 257—60. 14/8. Hohenheim.)

HENLE.

M. Franke, *Über die Verfahren zur Bestimmung des Morphins, Kodeins und Narkotins im Opium*. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten bisher bekannten Untersuchungsmethoden. Die Mängel einzelner Verff. werden durch Kritiken belegt, wodurch sich Fingerzeige für eine weitere Vervollkommnung des Bestimmungsverfahrens ergeben, die sich vielleicht durch Kombinieren einiger Methoden etc. erreichen läßt. (Apoth.-Ztg. 23. 309—10. 25/4. 318, 29/4. 325—26. 2/5. 350—51. 13/5. 365—66. 20/5. 372—73. 23/5. 381—82. 27/5. 390—91. 30/5. 428 bis 429. 13/6. 456—57. 24/6. 466—67. 27/6. 478. 1/7. 486. 4/7. Braunschweig. Pharm. Inst. der Herzogl. techn. Hochsch.)

BUSCH.

P. Lemaire, *Über eine Farbenreaktion des Alypins und verschiedener Lokalanästhetica*. Erhitzt man wenig Benzoesäure mit konz. H_2SO_4 bis zum Auftreten weißer Dämpfe, und fügt etwas KNO_3 hinzu, so erhält man eine farblose Lsg.; schüttet man diese abgekühlt in verd. Ammoniak und setzt eine Spur $(NH_4)_2S$ hinzu, so entsteht eine rotbraune Färbung. Es bildet sich nacheinander Sulfobenzoesäure — m-Dinitrobenzoesäure — m-Diaminobenzoesäure. Wendet man dieselbe Rk. auf verschiedene Lokalanästhetika der aromatischen Reihe an [2 ccm H_2SO_4 werden mit 0,05 Substanz erhitzt, 0,4 KNO_3 zugegeben, die erkaltete Lsg. in 25 ccm verd. NH_3 (1 : 2) gegossen und 1 Tropfen $(NH_4)_2S$ zugefügt], so erhält man bei Alypin eine intensiv rotbraune Färbung, ebenso mit Stovain; Novocain gibt schon ohne $(NH_4)_2S$ eine orangerote Färbung, ähnlich auch Subentin. Die Chlorhydrate von Cocain, Tropicocain, Eucain α u. β geben die Rk. deutlich, Nirvanin, Holocain und Orthoform dagegen nicht. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 301—3. 15/8.)

DITTRICH.

Robert M. Chapin, *Die Analyse von Steinkohlenteercreosotbädern und von Kresylsäurebädern für die Behandlung der Schafräude*. Für die Behandlung der Schafräude werden hauptsächlich zwei Arten von Präparaten hergestellt, Steinkohlenteercreosot- und Kresylsäurepräparate; erstere werden gewonnen durch Auflösen von Harz in phenolhaltigen Steinkohlenteerölen und Verseifen dieser Prodd. mit wss. Natronlauge, letztere aus Leinölkaliseife und Kresylsäure. Die Präparate enthalten KW-stoffe, Phenole, Pyridin und andere flüchtige Basen, Harzsäuren, Natron und W.; zur Best. dieser Bestandteile sind nun verschiedene Methoden ausgearbeitet worden, die im folgenden kurz mitgeteilt werden sollen. — Zur Best. des Wassers bringt man 50 g des Präparats in einen Fraktionierkolben und destilliert in einen graduierten Zylinder von 25 ccm Inhalt, bis kein W. mehr übergeht; man läßt absetzen und liest das Volumen des überdestillierten W. ab. Wenn eine Scheidung des Destillats nicht eintreten will, so fügt man eine abgemessene und nachher in Abzug zu bringende Menge starker $NaCl$ -Lsg. und Bzl. hinzu und schüttelt kräftig durch. — Zur Best. des Alkalis und der Pyridinbasen schüttelt man 10 g des Präparats mit 50 ccm Ä. und genau 30 ccm $\frac{1}{4}$ -n. H_2SO_4 in einem Scheidetrichter, zieht die wss. Schicht ab, wäscht die äth. Schicht

wiederholt mit W. aus, erwärmt die vereinigten wss. Extrakte zur Verjagung des Ä., filtriert in einen 300 ccm-Kolben, füllt mit W. bis zur Marke auf, teilt in 2 gleiche Teile und titriert — die eine Hälfte zur vorläufigen Orientierung, die zweite Hälfte genau — mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH unter Zusatz von Methylorange und Phenolphthalein. Zunächst wird nur Methylorange zugesetzt und titriert bis zum Verschwinden der roten Farbe; alsdann fügt man Phenolphthalein hinzu und titriert weiter, bis Violettfärbung eintritt. Hat man für die Titration mit Methylorange m ccm und für die Titration mit Phenolphthalein noch weitere n ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH verbraucht, so sind in dem Präparat $0,31 (15 - m - n) \%$ Na_2O , bezw. $0,471 (15 - m - n) \%$ K_2O , und $0,79 \cdot n \%$ Pyridin enthalten.

Zur Best. der Phenole wägt man 20–50 g des Präparats in einen 500 ccm-Kolben ab, fügt 20 ccm H_2SO_4 (1:3) hinzu, destilliert mit Wasserdampf, säuert das Destillat mit etwas H_2SO_4 an und schüttelt wiederholt mit Bzl. aus; die Benzollsg. schüttelt man mit 15 ccm NaOH (1:2), destilliert nahezu alles Bzl. ab, bringt die alkal. Lsg., deren Volumen nicht mehr als 50 ccm betragen soll, in einen Scheidetrichter, säuert mit starker H_2SO_4 (5:6) an, bis mit Methylorange saure Rk. eintritt, fügt wiederum Bzl. hinzu, bis die Benzolschicht der wss. Schicht an Volumen nahezu gleich ist, schüttelt durch und läßt 2 Stdn. stehen. Jetzt bringt man in ein 100 ccm fassendes Meßgefäß ca. 15 ccm NaOH (1:3) und 1 ccm Bzl., liest das Volumen der wss. Fl. ab, fügt sodann vorsichtig die Lsg. der Phenole in Bzl. hinzu, kontrolliert die Höhe des Meniscus nochmals, schüttelt den Inhalt des Gefäßes kräftig durch, läßt 3 Stdn. stehen und liest das Volumen der wss. Lsg. wiederum ab. Jedes ccm, um welches die NaOH-Schicht zugenommen hat, repräsentiert 1 g Phenole. — Für die Best. der Harzsäuren verwendet man den bei der Wasserdampfdest. der Phenole im Kolben verbliebenen Rückstand. Man extrahiert denselben mit Ä., wäscht das zurückbleibende Harz zur Entfernung der H_2SO_4 mit h. W. aus, löst es alsdann in h. Ä., destilliert den Ä. der äth. Lsg. ab, vereinigt den Rückstand mit der alkoh. Harzlg. und titriert einen aliquoten Teil, etwa $\frac{1}{4}$ des Ganzen, mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH; das Ende der Titration ermittelt man durch Tüpfeln mit Alkaliblauf. 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH entspricht 0,162 g Harzsäure. — In ganz derselben Weise wie die fertigen Präparate lassen sich natürlich auch die zur Herst. dienenden Ingredienzien, die käuflichen *Steinkohlenteeröle* und *Kresylsäuren*, analysieren. (Bull. 107 of the Bureau of Animal Industry of the U. S. Department of Agriculture. 35 Seiten. 17/7. Washington, D. C. Sep. v. Vf.) HENLE.

Technische Chemie.

Emmrich, *Hyros-Raksches Verfahren*. Vf. schildert die Vorteile der HYROS-RAKschen Batterie, einer Diffusionsbatterie, die ebenfalls aus einer Anzahl von Diffuseuren besteht, in denen die Schnitzel nicht in demselben Diffuseur während des ganzen Diffusionsvorganges verbleiben, sondern aus einem Diffuseur in den nächstfolgenden übergehen. Das Verf. zeichnet sich durch Betriebssicherheit aus, auch resultieren gegenüber der bisherigen Diffusion nur 2 Prodd., Rohsaft u. ausgelaugte Schnitzel. Jegliches schädliche, unnütze Abfall- und Preßwasser ist bei dem neuen Verf. vermieden. Die Bedienung ist sehr einfach, der Kohlenverbrauch gering. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 707–18. Aug. Generalversammlung d. Vereins d. Dtsch. Zucker-Industr. Hamburg. 29–30. Mai) BRAHM.

Robert W. Lesley, *Zement — Gebrauch und Mißbrauch desselben*. In den letzten Jahren hat die Verwendung des aus Portlandzement, Sand, W. und Stein zusammengesetzten *Großmörtels* als Baumaterial eine außerordentliche Verbreitung

in den Vereinigten Staaten angenommen. Während aber der zu verwendende Zement vor seiner Ablieferung stets einer genauen Unters. unterzogen wird, herrscht bei der Darst. des Grobmörtels aus den genannten Ingredienzien viel Willkür. Bei der großen Zukunft, welche dem Grobmörtel beschieden sein dürfte, ist zu wünschen, daß hierin eine Änderung eintritt, und daß nicht nur die übrigen zur Erzeugung des Mörtels dienenden Bestandteile, Sand, W. und Stein, gewissenhaft untersucht werden, sondern auch die Zusammenfügung dieser Bestandteile fachmännisch beaufsichtigt und rationell ausgearbeitet wird. (Journ. Franklin Inst. 166. 131—46. August.)

HENLE.

R. Hoffmann, *Metallhüttenwesen*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. 32. 780—81. 15/8. 792—94. 19/8.)

BUSCH.

Bernhard Osann, *Die Entschwefelung des Flußeisens im elektrischen Induktionsofen*. Der Vf. berichtet über den Verlauf von Schmelzverss., die auf den RÖCHLING'schen Eisen- und Stahlwerken in Völklingen in einem Induktionsofen System RÖCHLING-RODENHAUSER stattfanden. Die Verss. beweisen, daß die Verb., als welche der Schwefel entfernt wird, Schwefelcalcium (vgl. auch GEILENKIRCHEN, S. 834; der Ref.), u. daß eine eisenfreie oder wenigstens ganz eisenarme Schlacke unerlässlich ist. Die Öfen werden mit fl. Einsatz bedient, in Form völlig gefrischten und desoxydierten Eisens, das aus dem Konverter entnommen wird, ausschließlich weiches Flußeisen mit 0,07—0,08% C. Die Entphosphorung wird mit Kalk u. Walsinter ausgeführt. Die Kohlung des Bades darf nicht eher eintreten, bis die Entphosphorung vollendet und die P-haltige Schlacke entfernt ist, und die Entschwefelung, die nur bei eisenfreier Schlacke möglich ist, kann auch erst hier beginnen. Man hat also die drei aufeinanderfolgenden Perioden: Frisch- und Entphosphorungsperiode, die Kohlungsperiode u. die Entschwefelungsperiode. In der ersten Periode wird der Gehalt an P bis auf 0,010% herabgedrückt. Die Hemmung der Entschwefelung durch einen Fe-Gehalt der Schlacke kann nur durch Zerlegung von entstandenem oder entstehendem CaS nach:



einem stark exothermischen Vorgang, erklärt werden. Der Vf. diskutiert weitere Gründe, welche für die oben dargelegten Schlüsse sprechen.

Zur Entschwefelung wurden zuerst Kalk allein, dann mit Sand, später Manganerze, Calciumcarbid und endlich Ferrosilicium zugesetzt. Die als Ersatz für Kalk vorgeschlagenen und wirksamen Alkalicarbonate sind teuer und greifen das Ofenmauerwerk an; als Hilfsmittel hat sich, abgesehen vom C, das nur bei hartem Flußeisen zur Anwendung gelangen kann, nur Ferrosilicium (als Legierung mit 50% Si) bewährt; die große Verbrennungswärme des Si begünstigt einerseits den Verlauf des Vorgangs $2\text{FeO} + \text{Si} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$, andererseits läßt sie zwischen Schlacke und Bad und auf der Schlacke eine günstige hohe Temp. entstehen. Calciumcarbid hat sich nicht bewährt; danach ist die Entstehung des Carbids in der Schlacke nur als Begleiterscheinung aufzufassen. Der Gedanke, daß eine gasförmige Verb. (Schwefelsilicium) im Spiele sei, ist nicht ausgeschlossen. (Stahl u. Eisen 28. 1017—22. 15/7. Clausthal.)

BLOCH.

W. Mathesius, *Die Zusammensetzung der Hochofenschlacke in graphischer Darstellung*. Graphische Möllerberechnung. (Vortrag, gehalten auf der Zusammenkunft der „Eisenhütte Düsseldorf“.) Vf. gibt zunächst, da mannigfaltigste Nachprüfungen im Laboratorium des Vfs. sich mit der graphischen Darst. BOUDOUARDS (Journal of the Iron and Steel Institut 1905. I. 339; Stahl u. Eisen 1905. 1351) nicht ver-

einigem ließen, eine neue *graphische Darstellung der Kalk-, Tonerde-, Kieselsäureschmelzen* auf Grund der Originalzahlen von BOUDOUARD (die Konzentration wird in % CaO , Al_2O_3 und SiO_2 in einem Dreieck eingetragen, die Temp. in Ordinaten auf der Dreiecksebene aufgetragen). Ähnlich werden auch die Verss. von RIECKE (Stahl u. Eisen 1908. 16) über Aluminium-Kalksilicate graphisch dargestellt. Die Linie der reinen Kalksilicate zeigt (besonders deutlich nach RIECKE) zwei Maxima für $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Bisilicat) und $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Singulosilicat), sowie zwei eutektische Minima. Auf der Linie der reinen SiO_2 - Al_2O_3 -Gemische findet sich (nach BOUDOUARD) nur ein schwach ausgebildetes Minimum. Im Raumdigramm geht (nach RIECKE) vom Calciumsingulosilicat aus ein Hügelrücken in der Richtung auf die Al_2O_3 -Ecke zu, so daß Al_2O_3 hier keine chemische Wrkg. auszuüben scheint; erst wenn mehr SiO_2 vorhanden ist als dem Singulosilicat entspricht, zeigt sich eine den F. des Singulosilicats erniedrigende Wrkg. einer wahrscheinlich aus den drei Komponenten sich bildenden Doppelverb. — Vf. gibt weiter eine *graphische Darstellung von Hochofenschlackenanalysen*, indem an Stelle des Kalks die procentische Summe der Basen in Rechnung gestellt, und der Gehalt an Schwefelcalcium oder -barium in Abzug gebracht wird, und zwar für die grauen und die weißen Roh-eisensorten getrennt. Es wird weiter gezeigt, daß diese Darstellungsart sich sehr leicht zu einer graphischen Möllerberechnung an Stelle der bisherigen stöchiometrischen verwenden läßt. — Ohne Wiedergabe der Diagramme ist es nicht möglich, auf den vorwiegend technischen Interesse bietenden Vortrag weiter einzugehen. (Stahl u. Eisen 28. 1121—42. 5/8. [2/5.] Charlottenburg. Eisenhüttenmännisches Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

G. Belloc, *Okkludiertes Gas in einem besonderen Nickelstahl*. Der fragliche Stahl enthielt etwa 45% Ni und 0,15% C; er bestand aus Draht u. Spänen. Das okkludierte Gas war ein Gemisch von CO_2 , CO, H und N; die CO_2 entwich vollständig unterhalb 520°, während der N erst oberhalb dieser Temperatur zu entweichen begann. Aus den Drehspänen wurde das 3,5-fache Volumen an Gas gewonnen; der CO Gehalt des Gases stieg mit der Temperatur bis auf 75%, während der H sein Maximum bei 540° erreichte und dann ständig abnahm. Der Draht lieferte dagegen das zehnfache Volumen an Gas; die Kurve zeigte hier zwei Maxima, bei 540 u. 830°. Bei 540° entstand ein Minimum an CO und ein Maximum an H; oberhalb dieser Temperatur nahm der CO-Gehalt etwas unregelmäßig zu. Die mittlere H-Menge war hier größer, als bei den Drehspänen. — Die Extraktion des größten Teiles der Gase aus diesem zum reversiblen Typ gehörenden Stahl geht also zu einer Zeit vor sich, wo sich das Fe im γ -, das Ni im β -Zustand befindet. Es war daher zu erwarten, daß Menge u. Zus. des extrahierten Gases einen regelmäßigen Verlauf zeigen würden, was bei den Drehspänen auch zutraf, während beim Draht das Härten vermutlich einen Einfluß auf den Molekularzustand des Stahles ausgeübt hat. Der Unterschied zwischen den aus den Spänen und Drähten extrahierten absoluten Gasmengen kann durch mehrere Hypothesen erklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 244—45. [27/7.*]) DÜSTERBEHN.

Herzfeld, *Welches sind die Ursachen der Melassebildung?* Vf. behandelt historisch die Unterss. über Melassebildung, erwähnt genauer die Verss. von SCHUKOW, der fand, daß der Satz: „Kaliumsalze sind positive Melassebildner, Natriumsalze negative Melassebildner“ nicht immer zu recht besteht, da diese Verhältnisse sich bei höheren Temperaturen vollständig verschieben. Salpetersaures Kalium wirkt bei 70° fast gar nicht melassebildend, während es bei gewöhnlicher Temp. sich wie alle übrigen Substanzen verhält. Vf. erwähnt des weiteren die Verss. von LEBEDEV, der den Einfluß des essigsäuren Kaliums und der anorganischen

Salze bei höherer Temp. prüfte. Auch finden sich Angaben über die Menge des in der Melasse vorkommenden essigsauren Kaliums. Betain sowohl als auch Glutaminsäure wurden als starke Melassebildner erkannt. Das Kaliumsalz der letzteren S. wirkt stärker als das Na-Salz. Auch über die Lösungsverhältnisse von Zucker in Schlempe finden sich von SCHUKOW gefundene Angaben. Die Mitteilungen der sich anschließenden Diskussion sind im Original einzusehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 680—92. Aug. Generalversammlung des Vereins d. Dtsch. Zucker-Industr. Hamburg. 29—30. Mai.) BRAHM.

v. Lippmann, *Die Affinierbarkeit des Rohzuckers*. Nach einer kurzen Definition des Begriffes *Affinität* schildert Vf. die verschiedenen Gründe der schlechten Beschaffenheit des Rohzuckers und gibt Richtungslinien, um diese Mängel in der Industrie abzustellen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 692—707. Aug. Generalversammlung d. Vereins d. Dtsch. Zucker-Industr. Hamburg. 29—30. Mai.) BRAHM.

Holde, *Zur Löslichkeit von Kaliseifen verschiedener Fette in Alkohol und zur Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums*. Zwei Berichtigungen. I. Gegenüber FREUNDLICH (S. 354) verweist Vf. auf ähnliche Beobachtungen, die er in seinem Werke: „Untersuchung der Schmiermittel und verwandter Produkte der Fett- und Naphthaindustrie“, 1897, S. 142—158, II. Aufl., 1905, niedergelegt hat. — II. In seinem Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette u. Öle für das Jahr 1907 (S. 816) hat W. HERBIG die Arbeit von R. COHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1307; C. 1907. I. 1401) erwähnt, ohne die darauffolgende Erwiderung von Vf. und SCHWARZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2460; C. 1907. II. 447) zu berücksichtigen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 191. Aug.) ROTH-Cöthen.

E. Niemeyer, *Protamol und seine Eigenschaften für Appretur und Garnschlichterei*. Protamol ist ein seit ca. 2 Jahren von der Ersten Triester Reisschäl-Fabriks-Aktiengesellschaft in den Handel gebrachtes Schlicht- und Appreturmittel, welches den gebräuchlichen Stärkepräparaten gegenüber durch einen bedeutenden Eiweißgehalt ausgezeichnet ist. Es enthält Proteine u. Caseine in wasserlöst. Form u. besitzt infolgedessen eine große Klebkraft; ferner verleiht es den Geweben einen vollen, natürlichen Griff. (Färber-Ztg. 19. 266—67. 15/8. Krefeld.) HENLE.

C. Gavard, *Die Anwendung des Indigos in der Wollechtfärberei*. Die Ausführungen von KERTESZ (S. 549), welche im allgemeinen das Richtige treffen dürften, müssen in einem Punkt berichtigt werden. KERTESZ erklärt, daß Nachchromierungsfarbstoffe der Wollfaser zuträglicher seien als Indigo, doch sollten Verss. über solche Fragen immer nur im Großen in der Praxis ausgeführt werden. Die Praxis hat nun ergeben, daß durch Chromierung u. saure Behandlung weniger die Spinnfähigkeit und Kraft der Wolle beeinträchtigt wird als die Walkfähigkeit, während bei mit Indigo gefärbter Wolle das Gegenteil eintritt. Zu einer allgemeinen Anwendung des Indigos u. der neuen Küpenfarbstoffe in der Praxis im Sinne v. KAPFFS wird es gleichwohl wegen der geringen Reibechtheit dieser Farbstoffe nicht kommen. (Färber-Ztg. 19. 270—72. 15/8.) HENLE.

Alois Berninger und Robert Edler, *Weitere Untersuchungen an Bogenlampenkohlen*. In Fortsetzung früherer Verss. (BERNINGER, SCHUSTER, Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 17. 28; C. 1907. II. 433) studierten die Vff. den Einfluß anderer Stromstärken, den Einfluß der Periodenzahl des verwendeten Wechselstroms und den meßbaren Aschenrückstand. Näheres s. im Original. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 18. 70—76.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12p. Nr. 201244 vom 8/10. 1903. [29/8. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von C-C-dialkylierten Barbitursäuren*. Die in der Patentschrift 189076 (C. 1908. I. 76) beschriebene Umwandlung von *Dialkylmalonylguanidinen* (5-Dialkyl-2-imino-4,6-dioxyppyrimidinen) in C-C-Dialkylbarbitursäuren läßt sich auch ohne Zusatz von Nitriten durch einfache Behandlung mit Säuren bewirken. Die monoalkylierten Barbitursäuren lassen sich nach diesem Verf. nicht darstellen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Dimethylbarbitursäure* aus C-C-Dimethylmalonylguanidin und rauchender Salzsäure, sowie von *Diäthylbarbitursäure* aus C-C-Diäthylmalonylguanidin und rauchender Salzsäure, 10%iger Schwefelsäure oder Bromwasserstoffsäure.

Kl. 12q. Nr. 201245 vom 12/6. 1906. [29/8. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von basischen Reduktionsprodukten aus 3,4-Dioxyphenylglyoxim und 3,4-Dioxyphenylalkylglyoximen*. Im Pat. 195 655 (vgl. C. 1908. I. 1435) ist bereits angegeben, daß die nach dem Verf. desselben erhältlichen neuen Körper, das 3,4-Dioxyphenylglyoxim und die 3,4-Dioxyphenylalkylglyoxime, zur Darst. von therapeutisch wirksamen (blutdrucksteigernden) Verbb. dienen sollen. Solche werden nun erhalten, wenn man Oxime der genannten Art mit *Metallamalgamen* bei Ggw. von SS., insbesondere mit *Natriumamalgam* und Salzsäure reduziert. Man erhält so aus dem zuerst genannten Oxim nach dem Neutralisieren mit Natriumbicarbonat u. entsprechender Verdünnung eine sofort gebrauchsfähige Lsg. der wirksamen Substanz, die etwa gleich stark wirkt wie eine solche von *Adrenalin*, aber wesentlich weniger toxisch ist. An Stelle von Salzsäure können auch andere SS. Verwendung finden, wie z. B. Oxalsäure, doch ist Salzsäure besonders geeignet, da die wirksame Lsg. dann gleich Kochsalz enthält, das für die Haltbarkeit und für die subcutane Anwendung der Lsg. erwünscht ist. Die wirksame Substanz konnte bisher weder als freie Base, noch in Form ihrer Salze gewonnen werden. Die saure Lsg. der Base stellt eine farblose bis gelbe Fl. dar und gibt mit Eisenchlorid in starker Verdünnung eine intensiv grüne Färbung. Durch Zusatz von Alkali färbt sich die Lsg. braun. Eine Ausfällung der freien Base gelingt nicht, während die in Pat. 157 300 (vgl. C. 1905. I. 315) beschriebenen Basen, gleich dem Adrenalin in W. fast unl. sind. Wie die Lsg. des letzteren wirkt auch die Lsg. der sauren Base gefäßzusammenziehend und setzt auch die Giftigkeit von lokalen Anästheticis bei gleichzeitiger Injektion herab. Das Reduktionsprod. aus 3,4-Dioxyphenylmethylglyoxim besitzt gleiche chemisch-physikalische u. therapeutische Eigenschaften wie das vorbeschriebene Reduktionsprod. Die höheren Homologen sind von schwächerer Wirkung.

Kl. 21r. Nr. 201283 vom 20/5. 1906. [29/8. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Wolframmetall*. Das neue Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial das *Wolframat eines leichter als Wolfram flüchtigen Metalls*, insbesondere Silberwolframat dient, welches einem Reduktionsprozeß, z. B. durch Erhitzen im Wasserstoffstrom unterworfen wird, wodurch eine Legierung oder ein überaus inniges Gemisch von Wolframmetall mit dem anderen Metall entsteht, woraus das leichter flüchtige Metall vor der Verwendung dieses Materials zu Glüh-

körperzwecken durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes durch den Metallkörper im Vakuum vertrieben wird. Ist die erhaltene Legierung etc. duktil, wie z. B. die mit *Kupferwolframat*, *Silberwolframat* und *Aluminiumwolframat* erhaltene, so wird man sie vor dem Vertreiben des flüchtigen Metalls durch einen Ziehprozeß in die Form des fertigen Glühfadens bringen. Ist dagegen die Legierung spröde, wie die mit *Eisenwolframat* erhaltene, so wird man das unreduzierte Metallwolframat, mit oder ohne Zusatz eines geeigneten plastisch machenden Mittels, in die Form des Glühfadens bringen u. erst dann reduzieren. Auch können außer dem leichter flüchtigen Metall noch andere Metalle, z. B. *Thorium* oder *Tantal*, in Pulverform oder in Form reduzierbarer Verb., dem Glühfaden einverleibt werden, die dauernd in dem Faden bleiben.

Kl. 22e. Nr. 201108 vom 10/7. 1907. [6/8. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der brit. Anm. vom 17/7. gewährt.)

Charles Dreyfus, Manchester, und **The Clayton Aniline Co. lim.**, Clayton b. Manchester, *Verfahren zur Herstellung von Indigo*. Dieses neue Verf. besteht darin, daß man *o-Nitrobenzoylessigsäure* mit einem Überschuß von kaustischem Alkali, z. B. Natriumhydrat oder Kaliumhydrat, und mit einem Reduktionsmittel, wie Traubenzucker, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumamalgam oder Zinkstaub, event. unter Anwendung von mäßiger Wärme behandelt. Der Indigo scheidet sich hierbei aus, und seine Abscheidung wird durch Hindurchblasen von Luft durch die M. erleichtert; die Ausbeute beträgt 80% der theoretischen auf den *o-Nitrobenzoylessigsäure*ester berechnet. Durch diese gute Ausbeute unterscheidet es sich vorteilhaft von dem Verf. des Pat. 23785, nach welchem ebenfalls Indigo durch Erwärmen von Verb. vom Typus: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{NO}_2 \end{matrix} - CH_2X$ (X = Halogen) mit Alkalien und Reduktionsmitteln in alkoh. Lsg., aber in geringer Ausbeute erhalten wird.

Kl. 22f. Nr. 201262 vom 9/1. 1907. [29/8. 1908].

Gottfried Wegelin, Kalscheuren b. Cöln, *Verfahren zur Herstellung von Ruß*. Um die bei der Erzeugung von Ruß durch explosionsartige Zers. von Gasen, z. B. von *Acetylen*, erzeugte Kraft und Wärme auszunutzen, werden nun die zur Verbrennung und Ausnutzung bestimmten Stoffe (Gasgemische) einer Kraftmaschine (*Verbrennungsmotor*) zugeführt und in derselben unvollkommen verbrannt; oder man komprimiert die zur Zers. bestimmten Gase oder Gasgemische innerhalb einer *Explosionskraftmaschine*, zersetzt sie und gewinnt die dabei auftretende Kraft als Arbeit. Bei der Bauart der Motoren ist naturgemäß Rücksicht darauf zu nehmen, daß der erzeugte Ruß die Zu- u. Abführungswege nicht verstopfen kann; gegebenenfalls ist im schädlichen Raum ein selbsttätig arbeitender Schaber anzuordnen. Als ein besonderer Vorteil dieses Verf. ist noch anzusehen, daß die Maschine Brennstoff und Luft in viel innigerem und genauerem Verhältnis mischt, als dies in einem Ofen geschehen kann. Durch starke Kühlung der Gehäusewandungen der Maschine läßt sich ein Ruß von sehr leichtem Gewicht, also tiefstem Schwarz erhalten. Bei der Zers. explosibler Gase besorgen die sich bewegenden Teile der Maschine selbsttätig sowohl das Ansaugen der Gase in irgendeinem gewünschten genauen Mischungsverhältnis, ferner das Komprimieren der Gase wie auch die Explosion und das Ausstoßen des Ruß- und Gasgemisches, was eine große Vereinfachung der Fabrikation zur Folge hat.