

## Apparate.

V. Grignard, *Über eine einfache Abänderung des kontinuierlichen Gasentwicklungsapparates von Sainte-Claire-Deville*. Der Hauptnachteil des bekannten App. von SAINTE-CLAIRE-DEVILLE besteht darin, daß stets der am meisten gesättigte Anteil der S. zuerst mit dem festen Körper ( $Zn$ ,  $FeS$ ,  $CaCO_3$ ) zusammentrifft. Dieser Übelstand wird dadurch beseitigt, daß der die beiden Flaschen verbindende Kautschukschlauch eine Fortsetzung durch die Röhre *A* (Fig. 43) erhält, die einige cm unterhalb der Oberfläche der Fl. endigt. Der App. (Fig. 43) dient für Gasentw. von kürzerer, der App. (Fig. 44) für solche von längerer Dauer. Der Gasstrom des zweiten App. ist so lange konstant, bis die gesättigte Schicht in den beiden Flaschen die gleiche Höhe erreicht hat. In diesem Augenblick muß man die S. im Reservoir durch Schütteln mischen oder besser die untere Schicht durch frische S. ersetzen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 890—92. 20/8.—5/9.)

DÜSTERBEHN.

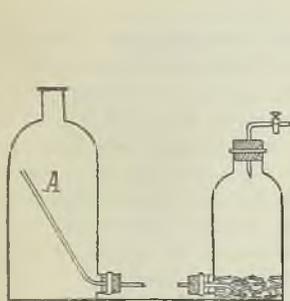


Fig. 43.

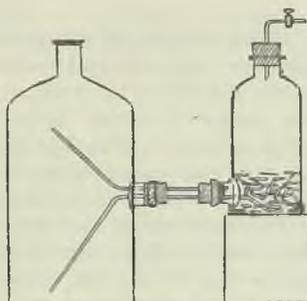


Fig. 44.

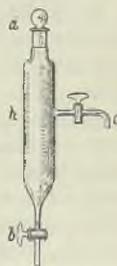


Fig. 45.

Wittels und Welwart, *Schüttelbürette zur Bestimmung des Unverseifbaren in Ölen und Fettprodukten*. Die vollständige Extraktion des Unverseifbaren aus der Seifenlauge bedingt ein wiederholtes Ausschütteln mit Ä. Daher muß zur Gewinnung der Ätherlsg die Seifenlauge wiederholt aus dem Schütteltrichter abfließen gelassen und wieder eingefüllt werden. Um dies zu vermeiden, dient die Bürette (Fig. 45). Man verd. die Seifenlsg. so weit mit dest. W., daß der Flüssigkeitsspiegel 2—4 mm unter *h* reicht, worauf man bei *a* die entsprechende Menge Ä. oder PAe. einfließen läßt und ausschüttelt, nach erfolgtem Absetzen bei *c* die Ätherlsg. abläßt und bei *a* nochmals Ä. einfüllt. — Der App. ist zu beziehen von PAUL HAAK, Wien 9, Garelliggasse 4. (Chem.-Ztg. 32. 941. 26/9. Wien.)

BLOCH.

*Anisotropie undurchsichtiger Substanzen und dessen Verwendung.* In dem mikroskopartig gebauten App. folgen von unten nach oben aufeinander ein Mikroskopobjektiv, ein total reflektierendes, genau rechtwinkliges, etwas exzentrisch sitzendes Prisma, eine sorgfältig geschliffene und justierte Savartplatte aus Kalkspat, ein Innennikol und ein auf unendlich gestelltes Fernrohr. Zwischen das Prisma und die Savartplatte ist eine Glasplatte eingeschaltet, deren Neigung gegen die Mikroskopachse in meßbarer Weise veränderlich ist. In Betracht kommt der App. für die Best. der Auslöschungsschiefen (z. B. Feststellung, ob rhombische oder monokline Symmetrie vorliegt), für die Beobachtung der Isotropie oder Anisotropie, die Unters. von Verwachsungen, Zwillingsbildungen und undurchsichtiger Mineralien, von Erzstücken, Gesteinen mit viel Erz, Metallen, Legierungen und Meteoriten. Z. B. ließen sich die anisotropen Graphitquerschnitte von dem regulären Silicium unterscheiden, ferner erwiesen sich Titan und Zirkon als regulär, also vermutlich isomorph mit Silicium. Daß viele chemisch wichtige Fragen (Isomorphie, Homogenität von Material etc.) mit Hilfe der Vorrichtung gelöst werden können, liegt auf der Hand. Grundbedingung für die Beobachtungen ist die Herst. vollkommen polierter Flächen, da Striche in denselben polarisierte Reflexion veranlassen. Als bestes, fast stets gleichmäßig bewährtes, rasch arbeitendes Poliermittel erwies sich Chromoxyd (Chromoxydat. anhydric. hellgrün MERCK, K. Mk. 2,80, gibt etwa 50 g Polierpulver, die üblichen Polierpulver von Chromoxyd sind nicht zu gebrauchen). Nur bei Kupferkies mußten zur Erlangung der Hochpolitur noch Pariser Rot und Lederlappen verwendet werden. Die Herst. des App. sowohl wie der Poliervorrichtung hat die Firma FUESS (Steglitz-Berlin) übernommen, eine bequeme Justiervorrichtung für die spiegelnden Flächen liefern VOIGT & HOCHGESANG (Göttingen). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 565—73. 15/9. 597—605. 1/10. Freiburg i/B.) ETZOLD.

*A. H. Pfund, Metalllichtbögen für spektroskopische Untersuchungen. Eine neue Form der Quecksilberlampe.* Es ist für spektroskopische Vergleichszwecke notwendig, einen ruhig brennenden Eisenbogen zu erzeugen. Dies gelingt durch folgende Anordnung: Die untere positive Elektrode besteht aus einem Eisenstab von 12 mm Durchmesser und trägt in einer kleinen Vertiefung ein Kügelchen aus Eisenoxyd. Die obere Elektrode wird von einem 6 mm dicken Eisenstab gebildet. Auf die gleiche Weise kann man sich ruhig brennende Bögen von beliebigen Metallen herstellen. Die untere Elektrode besteht stets aus Eisen, die obere aus Kohle, u. nur das Kügelchen enthält das betreffende Metall in Form seines Oxyds. Es ist jedoch notwendig, daß dasselbe über die Kanten seines Behälters herausragt.

Der Vf. beschreibt ferner eine sehr einfache Form einer Quecksilberlampe, die man sich leicht selbst herstellen kann. Sie besteht aus einem Glasrohr, dessen unterer verjüngter Teil das Hg als negative Elektrode enthält. Als positive Elektrode dient ein geeignet geformtes Eisenblech. Die Lampe brennt bei 110 Volt u. 1,5 Ampère. Die Zündung erfolgt durch Erwärmung mit der Bunsenflamme und Kippen oder Anstoßen. Zur Entnahme von ultraviolettem Licht ist das Rohr oben durch eine mit Siegellack ange kittete Quarzplatte verschlossen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 326—31. Sept. [30/3.] JOHNS HOPKINS Univ.) SACKUR.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Aldo Mieli, *Über eine neue Definition des Elements.* (Gaz. chim. ital. 38. II. 275—80. 280—84. — C. 1908. I. 2074. 2075.) W. A. ROTH-Greifswald.

**G. G. Longinescu**, *Über Polymerisation und Dissoziation der Moleküle im flüssigen Zustand*. Die von WALKER (Einführung in die physik. Chemie [1904], S. 170) für eine große Zahl von Stoffen aufgestellte *Beziehung zwischen absolutem Siedepunkt ( $T$ ) und Molekulargewicht ( $M$ )*, durch Einführung eines Korrektionsgliedes erweiternd, gelangt Vf. zu der Formel:  $T/\sqrt{M} + 1000 \sqrt{M}/T = 64$ . An der Hand einer umfangreichen Tabelle wird gezeigt, daß der Wert der Konstante 64 bei normalen Stoffen (Kohlenwasserstoffe, organische Halogenverb., Ä., Organometallverb., unorganische Verb.) mit einer Genauigkeit von 1% erreicht wird, für polymerisierte Stoffe (Alkohole, SS., Aldehyde, Amine, Nitrile) um den Polymerisationsfaktor größer ist. Die Formel gibt daher ein Mittel, einfache und polymerisierte fl. Stoffe zu unterscheiden. Da diese Formel zweiten Grades ist, muß sie zwei Werte für das Mol.-Gew. ergeben. Das deutet Vf. so, daß ein fl. Stoff aus polymerisierten und dissoziierten Molen besteht. Der Dissoziationsfaktor  $K_1$  wird durch die Beziehung  $(X_1/37)^2 = K_1$  erhalten, worin  $X_1 = T/\sqrt{M}$ ; der Polymerisationsfaktor ist  $K_2 = 1,88 K_1$ . Stoffe, welche leicht chemische Rkk. eingehen, zeigen danach Dissoziation, z. B. Halogenderivate; Jodverb. sind stärker als Bromverb., und diese stärker als Chlorverb. dissoziiert. (Journ. de Chim. physique 6. 552—66. 26/9.) GROSCHUFF.

**Jean Perrin**, *Der Ursprung der Brownschen Bewegung*. Vf. erörtert eine kinetische Theorie der BROWNSchen Bewegung und vergleicht, indem er für verd. kolloidale Lsgg. die Gültigkeit der osmotischen Druckgesetze annimmt, Theorie und Beobachtung (vgl. auch S. 3 u. 1149). Ist  $n$  die Konzentration der kolloidalen Teilchen, so ist der osmotische Druck  $kn$  gleich dem eines Gases mit gleicher Moleküzahl und gleichem Volumen, d. h. gleich  $n \frac{RT}{N}$ , wobei  $N$  die Anzahl Moleküle in einem Grammmolekül bedeutet.  $k$  ist also unabhängig von der Natur der Teilchen u. ist etwa  $40 \times 10^{-15}$ . Dieser Wert entspricht etwa dem Druck eines Gases mit einem Mol.-Gew. 300 000. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 530—32. [21/9.\*]) LÖB.

**N. Hesehus**, *Über den Potentialunterschied zwischen einer Elektrode und dem Elektrolyten*. Vf. versucht, den Widerspruch zwischen den von PELLAT (Journ. de physique 1908. 195) beobachteten Potentialwerten des Quecksilbers gegen  $HgCl_2$ -Lösungen und denjenigen, die sich aus der NERNSTschen Theorie der EMKK. ergeben, mittels der von ihm aufgestellten Kontakttheorie aufzuklären. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. Phys. Teil. 209—12. 12/9.) V. ZAWIDZKI.

**Paul Bary**, *Über den Wehneltischen Unterbrecher*. Bei dem Durchgang eines Stromes von hoher Dichte durch einen fl. Leiter entstehen infolge des durch den Stromdurchgang hervorgerufenen Druckes Bewegungen der Fl. Im SIMONschen u. WEHNELTschen Unterbrecher staut der ungemein rasch wachsende Druck die Fl. schneller zurück, als daß sofort weitere Fl. den Raum der verdrängten einnehmen kann, wodurch ein Dampfraum entsteht, der den Strom unterbricht. Auf Grund dieser Anschauung entwickelt Vf. eine Formel zur Berechnung der Stromunterbrechungen (vgl. Original). (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 570—71. [28. 9.\*]) LÖB.

**A. Thiel und H. Roemer**, *Vergleichende Untersuchungen über Basizität und Stärke von Säuren und Phenolen*. Die Titration unter Messung der Leitfähigkeit gestattet gleichzeitig Schlüsse zu ziehen auf die relative Stärke der verschiedenen Basizitäten u. bei nicht allzu starker Hydrolyse selbst recht schwache Wertigkeitsstufen zu erkennen.

Die Leitfähigkeit der indifferenten Ionen wird von den Vf. nicht abgezogen. Zeichnet man die Leitfähigkeiten als Ordinaten, die zugefügten Mengen Base als Abszissen, so erhält man bei mittelstarken SS. zunächst einen Abfall bis zu einem Minimum, dann einen Anstieg bis zum Neutralpunkt, dann einen steileren Anstieg. Aus der Lage des Minimums kann man auf die Stärke der S. schließen. Die Vf. berechnen, unter gewissen einfachen Annahmen, daß bei der Titration mit NaOH bei 25° jede mittelstarke einbasische S. im Minimum der Leitfähigkeit zu rund 15% dissoziiert ist; für KOH ist die Zahl ca. 21%. Die Temp. hat einen geringen Einfluß. Bei ein und derselben S. muß das Minimum um so weiter nach dem Neutralpunkt rücken, je größer die Verdünnung ist.

Bei sehr schwachen SS. findet sich statt des Knicks ein mehr oder weniger prononciertes Umbiegen, das eine qualitative Berechnung der Stärke erlaubt. Auch eine recht schwache Basizität läßt sich erkennen, wenn die Hydrolyse nicht allzu stark ist. Ein Zurücktitrieren der Lauge im Überschuß enthaltenden Lsg. mit einer starken S. ist dabei oft von Vorteil, wie an einem schematischen Diagramm gezeigt wird.

Die Messungen werden unter starker Rührung in Thermostaten bei 25° ausgeführt (Widerstandskapazität der Tauchelektrode ca. 0,3; 0,1-n. CO<sub>2</sub>-freie NaOH, aus einem paraffinierten Vorratsgefäß entnommen;  $k_{H_2O} = 1 \times 10^{-6}$ ). Meist wird ein Millimol S. verwendet und in ca. 75 ccm W. gel., das, wenn nötig, teilweise durch A. ersetzt wird; hierdurch wird der Charakter der Leitfähigkeitskurve nicht geändert.

Um die Methode zu prüfen, werden zunächst Gemische von zwei einbasischen, verschiedenen starken SS. und zweibasische SS. untersucht. Die Resultate werden, wie bei allen Verss., tabellarisch u. graphisch wiedergegeben. Mit HCl-Essigsäure ergibt sich schon im anfänglichen Verlauf der Titration ein klein wenig anderes Verhalten als mit HCl allein, während in dem Gemisch Monochloressigsäure-Essigsäure ganz typische Übergangserscheinungen auftreten (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 114; C. 1908. I. 86). Von zweibasischen SS. werden die Oxal-, Malein-, Fumar- u. Bernsteinsäure untersucht und diskutiert. Ist die Hälfte der Base zugesetzt, so fallen die im ersten Teil ganz verschiedenen Kurven für Malein- und Fumarsäure vollständig zusammen. Bei der Bernsteinsäure tritt die zweite Dissoziationsstufe überhaupt nicht hervor. Auf Hydrolyse läßt nichts schließen. Ausführlich wird die Phosphorsäure untersucht, bei der sich das Minimum stark mit der Konzentration verschiebt, aber nie über die erste Stufe hinausrückt. Die zweite Stufe ist, namentlich bei größeren Verdünnungen, zu erkennen, während die dritte Stufe nur in den konzentriertesten Lsgg. schwach angedeutet ist.

Das Hauptgewicht der Unters. liegt bei den aromatischen Hydroxylverb., über deren zweite Dissoziationsstufen fast nichts bekannt ist. Untersucht werden: *Phenol*, *Brenzcatechin* (das zweite OH besitzt keinen nachweisbaren Säurecharakter), *Resorcin* (zweite Stufe nachweisbar sauer), *Hydrochinon* (zweite Stufe schwächer sauer als beim Resorcin), *Orcin* (zweite Stufe nachweisbar), *Pyrogallol* (erste Stufe deutlicher als bei den vorhergehenden, praktisch einbasisch), *Phloroglucin* (zweibasisch), *Oxyhydrochinon* (zweibasisch, zweite Stufe schwächer als beim Phloroglucin), *o-Chlorphenol*, *p-Chlorphenol* (gegen Phenol kaum verändert), *2,4-Dichlorphenol* (erheblich stärker sauer), *m-Nitrophenol*, *p-Nitrophenol*, *o-Nitrophenol* (ähnlich dem vorigen), *2,4-Dinitrophenol* (erheblich saurer, schon Andeutung eines Minimums), *Pikrinsäure* (verhält sich wie eine der stärksten SS.), *Trinitroresorcin* (starke erste, schwächere zweite Basizität, die sich aber ganz deutlich markiert), *o-Aminophenol*, *m-Aminophenol*, *p-Aminophenol* (Säurenatur deutlicher erkennbar), *Pikraminsäure* (mäßig schwache S.), *phenol-2-sulfosaures Natrium* (Stärke der zweiten Basizität entspricht der einer mäßig schwachen S.), ebenso die entsprechende Paraverbindung,

2-nitrophenol-4-sulfosaures Kalium (mittelstarke S., viel stärker als o-Nitrophenol), 2,6-dinitrophenol-4-sulfosaures Kalium (titriert sich wie eine starke, einbasische S., schwächer als Pikrinsäure), 2-Aminophenol-4-sulfosäure (in der ersten Basizität eine kaum mittelstarke S., zweite Stufe durch den Eintritt der  $\text{NH}_2$ -Gruppe wenig geschwächt), 2,6-Diaminophenol-4-sulfosäure (in der ersten Stufe schwache S., zweite Stufe wenig beeinflußt), Salicylaldehyd (stärker sauer als Phenol), Protocatechualdehyd (einbasisch, stärker als Brenzcatechin), Vanillin (dem vorigen ähnlich), Orcylaldehyd (stärker als Orcin), Salicylsäure (keine zweite Stufe nachweisbar), m-Oxybenzoesäure (erste Stufe schwächer als bei der Salicylsäure, zweite Stufe merkbar), p-Oxybenzoesäure (erste Stufe noch schwächer, zweite stärker als bei der m-Verb.), o-Nitrosalicylsäure (erste Stufe sehr verstärkt gegen die Salicylsäure, zweite Stufe wird merkbar), p-Nitrosalicylsäure (erste Stufe etwas weniger verstärkt, zweite Stufe wird merkbar), p-Aminosalicylsäure (erste Stufe schwach, zweite nicht vorhanden), 5-Nitro-3-aminosalicylsäure (nur wenig stärker als Salicylsäure, zweite Stufe ist deutlich), 5-Sulfosalicylsäure (Carboxyl sehr verstärkt, Hydroxyl ist nicht nachweisbar), 3-Amino-5-sulfosalicylsäure (Sulfo-Gruppe u. Carboxyl sehr stark geschwächt, Hydroxyl nicht nachweisbar), Protocatechusäure (deutlich zweibasisch, zweite Stufe stärker als Brenzcatechin), Vanillinsäure (deutlich zweibasisch, erste Stufe etwas schwächer als bei der vorigen Verb., zweite Stufe unverändert),  $\beta$ -Resorcylsäure (in der ersten Stufe mittelstark, in der zweiten nicht sehr schwach),  $\gamma$ -Resorcylsäure (Carboxyl stark, später Zerfall der S.), Orsellinsäure (zweibasisch), Orcincarbonsäure (typisch-einbasisch), Gallussäure (zweibasisch, zweite Stufe schwächer als Pyrogallol), Pyrogallolcarbonsäure (beide Stufen stärker), Phloroglucincarbonsäure (erste Stufe sehr stark, zweite schwächer als bei der vorigen Verb.), o-Oxyphenyl-essigsäure, p-Oxyphenyl-essigsäure (zweite Stufe bei beiden erkennbar, erste Stufe bei der p-Verb. etwa  $K = 0,00004$ , bei der o-Verb. kleiner).

o-Cumarsäure (erste Stufe schwächer als Zimtsäure, zweibasisch), m-Oxyzimtsäure (erste Stufe wesentlich schwächer), m-Oxyhydrozimtsäure (erste Stufe noch schwächer).

Die sauren Eigenschaften als Funktion der Konstitution werden ausführlich zusammengestellt. Als besonders auffällig wird die bedeutende Verstärkung hervorgehoben, die aromatisches Hydroxyl durch eine Sulfo-Gruppe auch in o-Stellung erfährt, während eine Carboxyl-Gruppe in o-Stellung die saure Funktion des Hydroxyls unterdrückt.

Die SS., bei deren Neutralisation sich ein Minimum des Leitvermögens gezeigt hat, werden zusammengestellt. Im großen u. ganzen ist die Reihenfolge nach der Lage des Minimums auch der nach der Größe des  $K$ . Wird aus der Lage des Minimums das  $K$  berechnet, so ist die Übereinstimmung bei der Monochoressigsäure sehr gut, ebenso bei der Salicylsäure, schlechter bei der  $\beta$ -Resorcylsäure, die schon zu schwach für die Methode ist. Für die 5-Nitro-3-aminosalicylsäure berechnet sich  $K$  zu 0,00133. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 711–61. 21/8. [Mai.] Münster i. W. Chem. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Kurt Arndt und Albert Geßler, Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 12. 337; C. 1906. I. 1816.) Nach der früher beschriebenen Methode wurden die Leitfähigkeiten von Kaliumbromid, Kaliumjodid, Natriumjodid, Silberchlorid, Silberbromid u. Silberjodid oberhalb ihres F. bestimmt. Eine Zusammenstellung aller erhaltenen Zahlen ergibt, daß die spezifischen Leitfähigkeiten der Chloride bei gleicher Temperatur größer sind, als die der Bromide, und diese größer als die der Jodide. Die Leitfähigkeit der Natriumsalze ist durchweg anderthalb mal so groß wie die der Kaliumsalze. Der beste Leiter ist  $\text{AgCl}$ . Der Temperaturkoeffizient ist bei den geschmolzenen Salzen weit kleiner als in

wss. Lsgg. Bei den Alkalisalzen herrscht eine ungefähre Proportionalität zwischen spez. Leitfähigkeiten u. der absoluten Temperaturen, bei den Silbersalzen gilt diese Beziehung nicht. Die Leitfähigkeit von Gemischen aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{SrCl}_2$  und von  $\text{KCl}$  u.  $\text{NaCl}$  setzt sich additiv aus den für die einzelnen Salze gültigen Werten zusammen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 662—65. 25/9. [29/8.] Charlottenburg. Elektr.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Kurt Arndt und Albert Geßler, *Dichte und Äquivalentleitvermögen geschmolzener Salze*. (Vgl. vorst. Referat.) Um die spez. Leitfähigkeiten geschmolzener Salze auf Äquivalentleitfähigkeiten umrechnen zu können, muß man die D. der Schmelze kennen. Zu ihrer Best. wurde nach dem Vorgang von BRUNNER die Auftriebmethode gewählt (Ztschr. f. anorg. Ch. 38. 350; C. 1904. I. 704). Zur Verwendung kam ein Senkkörper aus Pt, der bei  $700^\circ$  ein Vol. von 1,5 ccm besaß. Nach dieser Methode wurden die DD. von Alkali- u. Erdalkalichloriden, sowie von Mischungen von Natriummetaphosphat mit Borsäure bestimmt. Beim Mischen beider Schmelzen wurde stets eine beträchtliche Kontraktion beobachtet. Für die Äquivalentleitfähigkeiten der Chloride gilt bei  $900^\circ$  folgende Tabelle:

	HCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
c g-Äqu./l. . . . .	19,7	25,3	36,2	34,0	30,5
$\Delta$ . . . . .	123,5	144,5	64,1	58,2	56,1.

Für das Borsäuremetaphosphatgemisch:

	100	50	25	10	5	1	0,5% NaPO <sub>3</sub>
c . . . . .	21,0	10,35	4,46	1,62	0,78	0,15	0,075
$\Delta$ . . . . .	49,5	16,4			1,55		0,67.

(Ztschr. f. Elektrochem. 14. 665—67. 25/9. [29/8.]

SACKUR.

Maz Trautz, *Beiträge zur Photochemie. 2. Anwendung der Thermodynamik*. (Forts. von S. 567 und Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 169; C. 1908. I. 1662.) Die früher unter vereinfachten Annahmen durchgeführten Betrachtungen werden erweitert und allgemeingültige Gleichungen abgeleitet. Da diese sehr verwickelt sind, so wird ihre kurze Wiedergabe im Referat unmöglich. Der bereits früher aufgestellte Begriff der *Strahlungstemperatur* wird nochmals diskutiert. Es ergibt sich die experimentell prüfbare Folgerung, daß der Temperaturkoeffizient photochemischer Rkk. für tiefere Lichttemperaturen wächst. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 331—36. Sept. [24/6.] Freiburg i. B. Physik.-chem. Inst.) SACKUR.

Otto Fischer, *Über diskontinuierliche Kathodenlumineszenzspektren einiger aromatischer Verbindungen*. GOEDSTEIN hat gefunden, daß eine Anzahl farbloser oder schwach gefärbter organischer Verbb. unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen luminescieren und hierbei ein diskontinuierliches Spektrum aussenden (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 156; C. 1904. II. 186). Der Vf. hat diese Erscheinung eingehend untersucht und die Lumineszenzspektren mit einem lichtstarken Glasspektrographen photographiert. Die Substanzen wurden in das untere Ende einer schräg gestellten Vakuumröhre gebracht u. dieses von außen durch feste Kohlensäure gekühlt. Das Beobachtungrohr war im rechten Winkel zu dem Vakuumrohr angeordnet. Zur Unters. gelangten folgende Stoffe: *p-Xylol*, *o-Xylol*, *Naphthalin*,  $\beta$ -Naphthonitril,  $\alpha$ -Acetnaphthalid,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, *Dibenzyl*, *Phenanthren*, *Anthracen*, *Dibromanthracen*, *Diphenyl* und *Xanthon*. Die erhaltenen Zahlen werden tabellarisch mitgeteilt, sie bestätigen im allgemeinen die Ergebnisse

GOLDSTEINS. Nur bei den Xylofen u. dem Naphthalin wurden Gesetzmäßigkeiten in Gestalt von je 3 Serien festgestellt. Eine Anzahl Stoffe senden 3 gleich gelegene kurzwellige Banden aus, aus deren Auftreten man auf das Vorhandensein eines diesen Verbb. gemeinsamen molekularen Bestandteiles schließen kann. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 305—26. Sept. [4/2.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

A. Iljew, *Über elektromotorische Kräfte der Thermoströme in gepulverten Leitern zweiter Art*. Vorläufige Mitteilung. Vf. untersuchte diejenigen thermoelektrischen Ströme, die beim metallischen Verbinden zweier aus pulverförmigen Substanzen zusammengepreßten Pastillen entstanden, wenn die eine von ihnen bei der Zimmertemperatur, die andere dagegen bei der Temp. des sd. W. gehalten wurde. Positive thermoelektrische Ströme (d. h. in der Richtung des Temperaturgefälles) lieferten folgende Substanzen: Ruß,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ , Holzkohle, Graphit, Sb, FeS, Carborundum, CuS, NiO,  $\text{MnO}_2$ , CuO, SnS, Molybdänsäure, Wolframsäure. Die Stärke dieser Ströme stieg in der Richtung vom Ruß zu der Wolframsäure. Negative Ströme gaben folgende Pulver; Graphitkohle,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ , Si, Vanadinsäure, HgO, Titansäure. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. Phys. Teil. 220—27. 12/9. Charkow.) V. ZAWIDZKI.

Richard Kempf, *Praktische Studien über Vakuumsublimation*. Für die Reinigung fester Körper ist die bisher recht wenig benutzte Sublimation in sehr vielen Fällen wegen der viel höheren Ausbeuten und der geringeren Zersetzungsmöglichkeit dem Umkrystallisieren weit überlegen. Aber auch vor der Dest. hat diese Methode namentlich wegen der niedrigeren Temp. wesentliche Vorzüge. Vf. hat seinen schon früher (Chem.-Ztg. 1907. 63; C. 1907. I. 33) angegebenen App. zur Sublimation im Vakuum noch weiter vervollkommenet (s. Zeichnung im Original. Auf diese Weise kann man die Temp. bequem bis an die Erweichungsgrenze des Glases, also über  $500^\circ$ , steigern. Es empfiehlt sich, die Temp. stets unterhalb des Kp. zu halten. Je niedriger die Temp., um so besser ist meist die erzielte Reinigung.

Da theoretisch alle festen Körper bei jeder Temp. sublimieren, haben Literaturangaben über „Sublimationstemperatur“ nur dann Sinn, wenn die Sublimationsgeschwindigkeit beigefügt wird. Auch Angaben, wie „nicht unzersetzt“ oder „nur im Vakuum unzersetzt“ flüchtig, sind inkorrekt. Korrekt ist in solchen Fällen nur die Angabe, daß die *Verflüchtigungsgeschwindigkeit* unterhalb des Zersetzungspunktes sehr gering ist. Auch die Druckverhältnisse beeinflussen nur die Geschwindigkeit der Verflüchtigung. Die Resultate der zahlreichen Verss. ergeben sich am bequemsten aus folgender Tabelle:

	Angewandte Menge, g	Temperatur	Druck, mm	Dauer, Stdn.	Sublimierte Menge, g	F. (korr.) *)
Jod . . . . .	20,0	$100^\circ$	11	$\frac{1}{3}$	6,92	$114^\circ$
Zinkstaub . . . . .	25,0	ca. $450^\circ$	0,6	$1\frac{1}{2}$	1,32	$419^\circ$
Phosphorpentoxyd . . . . .	7,5	$250^\circ$	11	1	0,38	Rotglut
Quecksilbersulfid . . . . .	7,9	$400^\circ$	12	1	6,46	
Quecksilberchlorid . . . . .	20,0	ca. $152^\circ$	0,65	1	6,10	$282\text{—}283^\circ$ *)

\*) Die mit Stern bezeichneten FF. wurden höher gefunden, als bisher in der Literatur angegeben.

	Angewandte Menge, g	Temperatur	Druck, mm	Dauer, Stdn.	Sublimierte Menge, g	F. (korr.) *)
<i>Naphthalin</i>	10,0	70°	0,75	1	3,30	80,8° *)
<i>Anthracen</i>	10,0	ca. 200°	0,8	1/2	9,03	216—217° *)
<i>Fluoren</i>	3,0	ca. 100°	0,9	1	1,16	113°
<i>Diphenyl</i>	2,0	ca. 65°	0,7	1 1/3	0,62	69,5°
<i>Hydrochinon</i>	2,0	160°	17,0	1 1/2	1,07	172° *)
<i>Hydrochinon</i>	10,0	160°	0,5	1/2	4,73	
<i>Brenzcatechin</i>	0,3	ca. 90°	16	3	0,28	105° *)
<i>3-Nitrobrenzcatechin</i>	0,5	120°	16	1	0,45	86,5° *)
<i>4-Nitrobrenzcatechin</i>	0,1	ca. 140°	16	3	0,1	175,5°
<i>Benzochinon</i>	5,0	ca. 125°	15	1	4,09	113,5°
<i>Chloranil</i>	5,0	165°	11	1 1/3	1,20	290°
<i>α-Naphthochinon</i>	2,9	ca. 120°	12,5	1 1/3	0,67	126° *)
<i>Anthrachinon</i>	5,0	ca. 180°	0,6	1	2,52	286° *)
<i>2-Methylanthrachinon</i>	5,0	ca. 180°	12	1	0,91	182—183° *)
<i>Erythrooxyanthrachinon</i>	2,0	ca. 150°	0,7	1	0,29	190°
<i>Phenanthrenchinon</i>	0,96	ca. 180°	0,6	1	0,75	206,5—207,5° *)
<i>Alizarin</i>	4,25	280°	11	1	3,13	289—290°
<i>Indigo</i>	2,0	330°	1,0	1	1,75	
<i>2,4-Dinitrobenzaldehyd</i>	2,3	ca. 150°	1,0	1	1,56	70—70,5°
<i>Maleinsäureanhydrid</i>	1,77	100°	15	10	1,38	53°
<i>Bernsteinsäureanhydrid</i>	1,0	ca. 135°	15	2	0,48	118—119°
<i>2,4-Dinitrobenzoesäure</i>	3,0	ca. 175°	0,9	2	1,49	182—183° *)
<i>2,4,6-Trinitrobenzoesäure</i>	1,25	ca. 185°	1—2	1 1/2	Zers.	210°
<i>i-Valin (Aminoisovaleriansäure)</i>	1,65	200°	1,0	1 3/4	1,61	298°
<i>i-Leucin</i>	1,8	ca. 215°	0,9	1	1,30	274°
<i>i-Phenylalanin</i>	1,5	ca. 200°	1,5—2	2 1/2	0,06	263—265°
<i>i-Serin</i>	0,5	ca. 200°	0,8	1/4	Zers.	
<i>Tyrosin</i>	2,25	ca. 225°	0,47	1	0,005	235°
<i>Cystin</i>	1,0	240°	1,1		Zers.	
<i>i-Glycinanhydrid</i>	0,2	ca. 215°	0,95	1	0,20	311—312° *)
<i>l-Serinanhydrid</i>	1,0	ca. 230°	0,9	9	0,23	264° (?) *)
<i>Glycyl-d-valinanhydrid</i>	0,35	ca. 150°	1,4	7	0,13	264—265° *)
<i>Theobromin</i>	5,0	ca. 260°	11,0	1 3/4	3,62	351° *)
<i>Thein</i>	0,23	ca. 165°	1,0	1/2	0,20	236,5° *)
<i>Morphin</i>	2,97	ca. 220°	1,5	1	2,72	253—254° *)
<i>Kodein</i>	2,0	ca. 140°	1,5	1 3/4	0,1	157° *)
<i>Thebain</i>	1,0	ca. 170°	0,9	3/4	0,51	196,2° *)
<i>Papaverin</i>	5,0	ca. 180°	0,7	1	0,03	147°
<i>Narkotin</i>	5,0	215°	11,0	1 1/2	Zers.	176°
<i>Chinin</i>	2,4	ca. 160°	0,6	1	0,10	172,5°
<i>Vanillin</i>	1,0	73°	1,0	1 3/4	0,26	80,5—81,5° *)
<i>Cumarin</i>	5,0	63°	2,0	1 1/4	0,03	67°
<i>Coniferin</i>	4,0	ca. 200°	1,5	3/4	Spur	185°
<i>Campher</i>	7,0	80°	12,0	1	0,98	178,5—179° *)
<i>Aspirin</i>	2,0	ca. 130°	1	3/4	Zers.	132°
<i>Saccharin</i>	1,0	ca. 180°	1,0	1	0,60	227,5—228,5° *)
<i>Sulfonal</i>	3,0	120°	0,4	1	1,69	127—128° *)
<i>Veronal</i>	5,0	ca. 165°	1,2	1	3,73	191°

\*) Siehe die Bemerkung auf vorhergehender Seite.

Das durch Sublimation erhaltene, prachtvoll kristallisierte *Phosphorpenoxyd* ist viel reaktionsfähiger und flüchtiger, als die gewöhnliche amorphe Modifikation. Bei der Sublimation von *Quecksilbersulfid* geht zuerst Schwefel über. Bei 400°

sublimiert im Vakuum rein schwarzes Sulfid von hohem D., das schon unter geringem Druck in Zinnober übergeht. Ein Sublimat von Zinnober entsteht nur, wenn langsam und unter Druck sublimiert wird. *Brenzcatechin* u. seine *Mono-derivate* lassen sich durch Sublimation quantitativ trennen. — *2,4-Dinitrobenzaldehyd* sublimiert erst über dem F. in nennenswerter Menge als erstarrendes Öl. Es liegt also „Verdunstungsdestillation“ vor. — *Maleinsäureanhydrid* sublimiert aus einem Gemisch von Maleinsäure und  $P_2O_5$ . Dies liefert eine bequeme Reinigungsmethode für *Maleinsäure*. Weniger glatt gelingt der gleiche Vers. mit *Bernsteinsäure*. Bei der Sublimation von *i-Valin* im Vakuum tritt keine Anhydridbildung ein. Unter gewöhnlichem Druck sublimiert ein Gemisch von Valin und dessen Anhydrid. Bei der Sublimation von *l-Serinanhydrid* ist das Sublimat vielleicht eine andere Verb. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 201—59. 2/9. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

### Anorganische Chemie.

Herbert Edmund Clarke und David Leonard Chapman, *Das Messen einer homogenen chemischen Reaktion in einem Gase.* (Die thermische Zersetzung des Ozons.) Pyrogene Rkk. in Gasen verlaufen hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, an der Gefäßwandung, so daß, da die Oberflächenwrkg. nicht genau bestimmt werden kann, die Reaktionsgeschwindigkeit im Gase selbst ebenfalls nicht meßbar ist. Es läßt sich nun aber zeigen, daß die thermische Zers. des Ozons bei  $100^\circ$  in Glasgefäßen genügender Größe eine völlig homogene Rk. innerhalb des Gases und unabhängig von der Oberfläche ist; denn wenn man ozonisierten Sauerstoff in Gefäßen, für welche das Verhältnis Oberfläche: Inhalt sehr verschieden ist, unter sonst völlig gleichen Bedingungen im sd. Wasserbade erhitzt, so treten in gleichen Zeiten gleiche Druckerhöhungen auf. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1638—45. Sept. Oxford. Jesus College. Sir LEOLINE JENKINS Lab.) FRANZ.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte der Pottasche und ihres Namens.* Der Name Pottasche ist nicht auf den Chemiker POTT (1692—1777) zurückzuführen, sondern rührt wohl daher, daß aus Rohasche gewonnene Lauge in kleinen Töpfen, später in größeren Kesseln eingekocht und die Asche in Krügen oder Töpfen versendet wurde. Die Bezeichnung Pottasche findet sich mehrfach schon vor der Geburt POTTS. (Chem.-Ztg. 32. 977—78. 7/10.) BLOCH.

S. Tanatar und E. Kurowski, *Zur Frage über die Struktur der Berylliumsalze.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 936. 1630; C. 1908. I. 102. 1523) wurde die Fähigkeit des Berylliums, auch mit anderen organischen SS. Salze zu geben, untersucht. — Eine alkoh. Lsg. von Tricarballylsäure, mit Berylliumcarbonat behandelt, gab das Salz,  $Be_3(C_6H_5O_2)_6$ ; nach dem Trocknen amorphe, unl. M. — Wss. Lsg. von Citronensäure gab  $R_2Be_2O_3$  ( $R =$  Säureradikal); bei  $110^\circ$  getrocknet, unl. M. — Alkoh. Lsg. von Salicylsäure gab  $R_2Be_2O_3$ ; hellrosa, wl. Krystalle. — Kochende Lsg. von Phthalsäureanhydrid gab farblose Krystalle,  $R_2Be_2O_3$ ; wl. in W. — Wss. Lsg. von Milchsäure gab nach dem Eintrocknen  $R_2Be_2O_3$ ; amorphe, wl. M. — Mit *Benzoessäure* wurde durch längeres Kochen in A.-Bzl.-Lsg. noch ein zweites Salz erhalten,  $Be_4O \cdot (C_7H_5O_2)_6$ ; nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  erhält man eine amorphe, in Bzl. l. M. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 787—90. 30/7. [5/5.] Odessa. Neuruss.-Univ.) LUTZ.

F. Giolitti, *Über die Natur der Pseudolösungen des Ferrihydroxyds. III.* (Vgl. Gaz. chim. ital. 35. II. 181; C. 1905. II. 1314; Gaz. chim. ital. 36. II. 157.

433; C. 1906. II. 1170. 1808.) Die am besten definierte („typische“) Modifikation des pseudo-gel.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ist die bei der Behandlung von reinem, gefällttem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mit Essigsäure unl. zurückbleibende M., die aus Kernen von ca.  $7 \mu$  Durchmesser besteht. Es ist dies eine stabile Modifikation, die sich auch aus anderen allmählich bildet; wahrscheinlich enthält sie weniger W. als die anfänglich entstehenden instabileren, die sich auch in stärkeren SS. viel leichter lösen. Die verschiedenen, vom Vf. dargestellten Arten Hydroxyd werden mit der „typischen“ Form verglichen. Die GRAHAMsche Form ist von ihr am meisten verschieden. Drei GRAHAMsche Lsgg. von verschiedener Konzentration werden einer mehrmonatlichen Dialyse unterworfen und dann sich selbst überlassen. Ein ganzes Jahr war nicht die geringste Veränderung zu bemerken. Dann bildete sich auf dem Boden eine dünne, allmählich wachsende, klare mattgelbe Schicht, die durch Dekantation und Zentrifugieren möglichst von der braunen Lsg. getrennt wird. Nach dem Eintrocknen löst sie sich wieder auf u. ähnelt durchaus dem „typischen“ Eisenhydroxyd (u. Mk. Kerne von ca.  $7 \mu$  Durchmesser, Farbe, Absorption des Lichtes, die von der GRAHAMschen erheblich verschieden ist, Stabilitätsgrenze gegen  $\text{HNO}_3$ ). Letztere Größe wird für mehrere Konzentrationen bestimmt; die Werte stehen mit den für die „typischen“ Lsgg. gefundenen in guter Übereinstimmung. Auch die magnetische Doppelbrechung, die bei den GRAHAMschen Lsgg. anfangs schwach ist, bei den typischen Lsgg. stark, wächst im Laufe der Zeit u. wird derjenigen der typischen Lsgg. immer ähnlicher. Die für die typische Lsg. charakteristischen Teilchen bilden sich allmählich, sie sind nicht von Anfang an vorhanden. Eine frische GRAHAMsche Lsg. setzt auch beim langen Zentrifugieren die charakteristischen Teilchen nicht ab. (Gaz. chim. ital. 38. II. 252—58. 12/9. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

T. Waryński und P. Tcheichvili, *Untersuchung über die Reduktion schwefelsaurer Lösungen von Kaliumpermanganat in Gegenwart von Mineralsalzen*. Nach den Verss. der Vf. üben Mineralsalze eine katalytische Wrkg. auf die Schnelligkeit der Reduktion der Kaliumpermanganatlsgg. in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus, u. zwar eine andere als bei Ggw. von  $\text{HCl}$  (cf. WAGNER, Ztschr. f. physik. Ch. 28. 33; C. 99. I. 584). Diese katalytische Wrkg. hängt außer von der chemischen Natur der Ionen des Katalysators von Licht und Temp., sowie Konzentration des Katalysators ab. Die photochemischen Strahlen des Lichts scheinen die Wirksamkeit des Katalysators meistens umzukehren. (Vf. verurteilt die Bezeichnung „Lichtkatalyse“, da man sonst auch von „Wärmekatalyse“ sprechen müsse) Temperaturänderungen beschleunigen oder verlangsamen die Wirksamkeit des Katalysators. — *Neutrale Kaliumpermanganatlsgg.* sind im Licht u. in der Wärme sehr beständig. Die von anderen beobachteten zeitlichen Änderungen schreiben Vf. der Ggw. von Spuren  $\text{MnO}_2$  zu. Die Ggw. einer selbst nicht oxydierbaren S., wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , macht die Lsg. relativ wenig stabil, anscheinend infolge B. freier Permangansäure. (Journ. de Chim. physique 6. 567—76. 26/9. [März.] Genf. Analytisch-chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

H. Pécheux, *Über die Thermoelektrizität des Kobalts*. Bei dem Vergleich eines Kupfer-Kobaltpyrometers mit einem Platin-Platiniridiumpyrometer findet Vf. für ersteres die EMK. bis  $t = 280^\circ$  zu  $E = 20,51 t + 0,027 t^2$ , für  $340—550^\circ$  zu  $E = 24,75 t + 0,0135 t^2$ , für  $550—900^\circ$  zu  $E = -10,314 + 62,59 t - 0,0217 t^2$ . Danach erleidet Co bei  $280$  u.  $550^\circ$  molekulare Umwandlungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 532—33. [21/9.\*])

LÖB.

G. D. Hinrichs, *Über die Synthese von Silbernitrat und die Bestimmung des Atomgewichts des Schwefels*. Der Vf. unterwirft die Synthese des Silbernitrats durch STAS und die Best. des At.-Gew. des Schwefels durch TH. W. RICHARDS (vgl.

RICHARDS mit FORBES u. JONES, Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 808. 826; Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 34 u. 72; C. **1907**. II. 672 u. 673) der Kritik und untersucht sie nach seinen Methoden (vgl. *Moniteur scient.* [4] **21**. II. 733 u. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 715; C. **1908**. I. 1958. 1959). Aus dem detaillierten Studium der Unterss. von STAS und MARIIGNAC und der Richtigstellung ihrer Irrtümer ergeben sich absol. At.-Geww. von 108 für Silber, 14 für Stickstoff und 16 für Sauerstoff. Die Atomgewichte der Elemente sind genau berechenbar (commensurables). Die Materie ist einheitlich, die chemischen Elemente sind Kombinationen dieser einheitlichen Materie. Diese Kombinationen zeigen verschiedene Regeln. (*Moniteur scient.* [4] **22**. II. 454—60. Juli 1908. [29/10. 1907.] Saint-Louis.)  
BLOCH.

F. Giolitti und G. Tavanti, *Über die Legierungen von Kupfer und Zinn*. Am eingehendsten ist das Thema von HEYCOCK und NEVILLE behandelt (*Proc. Royal Soc. London* **71**. 409; C. **1903**. I. 1251). Die Vf. verwenden hauptsächlich die metallographische mkr. Methode, daneben die thermische. Sie arbeiten stets mit 300 g Legierung; die additiv berechnete Zus. stimmt stets mit der analytisch gefundenen genügend überein. Eine Reihe von Mikrophotographien wird abgebildet. Das Gleichgewichtsdiagramm unterscheidet sich von dem HEYCOCK-NEVILLESchen in einigen Punkten; einige Elemente werden anders erklärt. — Das Gesamtdiagramm setzt sich aus den zwei einzelnen Cu—Cu<sub>3</sub>Sn u. Cu<sub>3</sub>Sn—Sn zusammen; die Grenze liegt bei 38,34% Sn. Das Diagramm wird Strecke für Strecke an der Hand der Photographien durchgegangen; doch entziehen sich die Einzelheiten einer kurzen Wiedergabe. Einige in der Technik benutzte Bronzen werden in bezug auf die Veränderungen, die langsames oder schnelles Abkühlen mit sich bringen, besprochen. (*Gaz. chim. ital.* **88**. II. 209—39. 12/9. [Juli.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

## Organische Chemie.

E. F. Cote, *Tetrachlorkohlenstoff; seine industrielle Anwendung und elektrochemische Fabrikation*. Es werden Eigenschaften, Verwendungsarten u. Fabrikationsmethoden des Tetrachlorkohlenstoffs besprochen und die großen Vorzüge dieses Körpers gegenüber anderen Fettextraktionsmitteln dargelegt. (*Moniteur scient.* [4] **22**. II. 677—90. Oktober.)  
HENLE.

C. Harries und Karl Haefner, *Über Ozonide der einfachen Olefine*. Die Ozonisierung von niedrig sd. KW-stoffen gelingt, wenn man diese mit einem niedrig sd. Lösungsmittel stark verdünnt (vgl. HARRIES, TANK, S. 59). So konnte das bei 44° sd. Cyclopenten zu 80% und jetzt das Amylen und Hexylen in das zugehörige Ozonid übergeführt werden. Es wurde der Vers. gemacht, auch die gasförmigen Olefine, wie Äthylen und Propylen, zu ozonisieren. Bei letzterem KW-stoff gelingt dies, wenn man den fl., bei —38° sd. KW-stoff in Chloräthyl mit Ozon unter Kühlung durch Ä.-Kohlensäure behandelt. — Die Ozonide der Olefine sind gut haltbare Öle, das Propylenozonid kristallisiert bei niedriger Temp. Sie lassen sich im Vakuum destillieren, explodieren jedoch bei Überhitzung. Sie scheinen in zwei Modifikationen aufzutreten, einer dickölgigen und einer leicht fl. Form; letztere entsteht aus der ersteren bei der Dest. oder beim Erhitzen im Vakuum. Nach den Elementaranalysen und der Molekulargewichtsbest. scheinen die dickfl. Ozonide durch Anlagerung von mehr Sauerstoff, als einem Mol. Ozon entspricht, entstanden zu sein, während die destillierten Prodd. normale Ozonide sind.

Amylenozonide. 10 g Amylen (Trimethyläthylen) werden in ca. 400—500 ccm Hexan 3½ Stdn. mit einem Ozonstrom von 8—10% Ozon behandelt. Das Amylen-

ozonid wird im Vakuum bei 20–30° vom Hexan befreit. Der farblose, dickliche Rückstand wird nach dem Trocknen über  $H_2SO_4$  und Paraffin, um ihn von Acetonsuperoxyd und Essigsäure zu befreien, im Vakuum auf 60° erhitzt, wobei das Superoxyd und die S., sowie geringe Mengen unzers. Ozonids überdestillieren. Der Rückstand schäumt stark auf und bildet ein farbloses, bewegliches Öl von der Zus. des *normalen Ozonids*,  $C_6H_{10}O_3$ . — Behandelt man das Rohozonid mit W. und  $NaHCO_3$ , nimmt den nicht l. Teil mit Ä. auf und verdunstet denselben, so scheidet sich beim Stehen im Vakuum das Acetonsuperoxyd aus. Das von diesem durch Dekantieren getrennte Ozonid zeigt bei der Analyse Werte, die in der Mitte zwischen den für die Anlagerung von  $O_3$  und  $O_4$  berechneten Zahlen liegen. Es unterscheidet sich von dem zuerst beschriebenen Ozonid durch Brechungsindex, D. und seine größere Explosivität.

Die Hexylenozonide (aus käuflichem Hexylen) werden analog den Amylenozoniden dargestellt und verhalten sich diesen in vielen Beziehungen ähnlich. Das *Hexylenozonid* ist zuerst dickfl., sd. unter 12 mm Druck bei 60° und geht dabei in ein leicht bewegliches Öl über, welches die Zus. eines *normalen Ozonids*,  $C_6H_{12}O_3$ , hat. Amylen- und Hexylenozonide werden durch W. schwer gespalten.

Propylenozonid wird durch Ozonisieren einer Lsg. von 3 g verflüssigten Propylen,  $CH_3 \cdot CH : CH_2$ , in 100 g Äthylchlorid unter Kühlung durch Kohlensäure-Ä. erhalten. Das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Ozonid ist ein dünnfl. Liquidum von stechendem, betäubendem Geruch, erstarrt bei 40° zu einer weißen Krystallmasse;  $Kp_{10,5}$  29–30°; verbrennt auf dem Pt-Blech langsam mit rußender Flamme, explodiert sehr heftig beim Überhitzen, wird durch W. unter B. von  $H_2O_2$  zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3098–3102. 26/9. [15/8.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

W. Jaworski, *Über den Ersatz von Zink durch Magnesium bei Synthesen von Alkoholen der Allylreihe*. Nach mehrfachen negativen Vers. von verschiedenen Forschern, Alkohole der Allylreihe nach der GRIGNARDSchen Methode zu erhalten, gibt Vf. die Bedingungen an, unter denen es ihm gelungen ist, doch zum Ziel zu kommen. Die Rkk. wurden in einer Phase, nach der SAIZEW-WAGNERSchen Methode, ohne vorherige Darst. der magnesiumorganischen Verb., ausgeführt. — Magnesiumband wurde zuerst mit Allyljodid oder -bromid in äth. Lsg. angeätzt, dann gut mit Ä. gewaschen, mit 10–20 ccm Ä. übergossen und dazu ein Gemisch von Halogenalkyl und Carbonylverb. tropfenweise zugegeben, das bei stürmischer Rk. noch mit Ä. verd. wird. Falls feste magnesiumorganische Verb. ausfällt und die weitere Rk. stört, ist es praktisch, das Mg auch in Portionen zuzugeben. Das Reaktionsprod. wird in wss. Ä. gegossen, mit W. u. S. zersetzt etc. Bei 15 g Mg soll die Rk. 2–3 Stdn. dauern; bei kürzerer Dauer ist die Ausbeute geringer. — *Allyldimethylcarbinol*, aus Allylchlorid oder -bromid und Aceton. Ausbeute 52% einer Verb. vom  $Kp.$  115–125°. Nach mehrfacher Fraktionieren erhält man ein Öl vom  $Kp.$  118,3–118,8°. — *Allylmethylphenylcarbinol* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 38; C. 1901. I. 998), aus Allyljodid oder -bromid und Acetophenon. Bei der Anwendung von Allylbromid muß das Mg in Portionen zugegeben werden. Ausbeute 68% vom  $Kp_{24}$  103–108°; nach mehrfacher Fraktionierung Öl vom  $Kp_{24}$  104–104,6°;  $Kp.$  218–220°. — *Allyldiphenylcarbinol*, aus Allylbromid und Benzophenon; Ausbeute 60% einer Verb. vom  $Kp_{32}$  180–186°. Öl vom  $Kp_{32}$  182 bis 183°; bei Dest. unter gewöhnlichem Druck tritt Zers. ein. — *Allylmethylpropylcarbinol*, aus Allylbromid und Methylpropylketon. Ausbeute 47% eines Prod. vom  $Kp.$  158–165°; schwer zu reinigen von beigemengtem Allylbromid. Öl vom  $Kp.$  159–160°. — *Allylhexylcarbinol*, aus Allylbromid u. Önanthol; Ausbeute 48%. Öl vom  $Kp.$  210–212°. — Weiter wurde noch die Einw. von  $\omega$ -Bromstyrol auf Mg

untersucht, wobei es sich erwies, daß sich sowohl das normale Prod., das mit  $\text{CO}_2$ , Zimtsäure u. mit W. Styrol gibt, als auch, durch einfache Halogenabspaltung, das Diphenylvinyläthyle,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , bildet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 782—87. 30/7. [April.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

J. H. Long und Frank Gephart, *Über das Verhalten von Lecithin gegen Gallsalze und das Vorkommen von Lecithin in der Galle.* (Vgl S. 293.) Auf die übliche Weise dargestellte Gallsalze enthalten einen P-haltigen Komplex, der von HAMMARSTEN und anderen Autoren als *Lecithin* angesehen wird. Vf. berichten über Verss., diesen Komplex als Ganzes aus den Gallsalzen der Menschen- und Ochsen-galle zu isolieren. Diese Verss. führten nicht zu dem gewünschten Ziele, weil die Gallsalze eine sehr starke Affinität zu der P-Verb. besitzen. Gallsalze vermögen ca. 80% ihres Gewichtes an Hühnereilecithin in stabiler Lsg. zu erhalten, doch kann ein beträchtlicher Teil des Lecithins durch Fällung abgeschieden werden. Der bei den Gallsalzen verbleibende, durch Aceton nicht abcheidbare Anteil ist bedeutend größer als die Menge, die wahrscheinlich in irgend einer Galle enthalten ist. Eine Methode zur Trennung der beiden Substanzen setzt deshalb die Verwendung von Reagenzien voraus, die bedeutend stärker wirken, als die gegenwärtig für diesen Zweck zur Verfügung stehenden. Zusatz anorganischer Salze zu einer durch Gallsalze bewirkten Lsg. von Lecithin beschleunigt die Einw., vergrößert aber die gel. Menge nicht. Einige anorganischen Salze fällen das Gemisch. Eine Lsg. von Lecithin in Gallsalzen weist eine starke Erhöhung der optischen Drehung auf, aus der sich die optische Drehung des Lecithins als  $[\alpha]_D = 7,75^\circ$  berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1312—19. August. [Juni.] Chicago. Northwestern Univ.)

ALEXANDER.

B. Musselius, *Über das polymere kristallinische Isobutyraldöl.* Unter den Kondensationsprodd. des Isobutyraldehyds war von einigen Forschern auch ein kristallinisches Prod., vom F.  $90-92^\circ$ , beobachtet worden, was von späteren Forschern wieder angezweifelt wurde. Vf. ging der Frage nach und bestätigte die Existenz dieses Körpers. — Die Bedingungen, unter denen er erhalten wird, sind folgende: Nach mehrfacher Fraktionierung wurde der Isobutyraldehyd, vom Kp.  $63,5-64,5^\circ$ , durch zweiwöchentliches Stehenlassen mit dem gleichen Volumen gesättigter Pottaschelsg. polymerisiert, das Prod. mit Ä. extrahiert und im Vakuum bei  $15-20$  mm mit möglichster Vorsicht mehrfach destilliert. Die Temp. des Luftbades war stets bloß  $15-20^\circ$  höher als die der Dämpfe. Die Fraktionen vom Kp.<sub>10</sub>  $90-108^\circ$  wurden teilweise fest, und die abgeschiedenen Krystalle erst aus Ä., dann aus Bzl. mehrfach umkristallisiert, wobei der F. auf  $96,5-97^\circ$  stieg. Ausbeute 30 g aus 185 g Aldehyd. Farblose, dünne Nadeln, die Bzl. hartnäckig zurückhalten; ll. in Ä., A.; swl. in k. Bzl., Lg., Eg. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbest. in Bzl. und Eg. zeigte bei kleinen Konzentrationen das Vierfache des Moleküls,  $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2)_4$ , 288. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 822—26. 30/7.) LUTZ.

Arthur Lapworth, *Verseifung des Ameisensäureäthylesters durch Wasser in Gegenwart von Säuren als Katalysatoren.* Die Verseifungsgeschwindigkeit des Ameisensäureäthylesters in Aceton in Ggw. von HCl und einer kleinen, mit der Menge des Esters vergleichbaren Menge W. ist für einen großen Teil des Reaktionsverlaufes nahezu unabhängig von der Konzentration des W.; Abweichungen treten erst in der Nähe des Gleichgewichts auf. Hiernach ist die Verseifungstheorie von STIEGLITZ (Amer. Chem. Journ. 39. 402; C. 1908. I. 1518) falsch, da nach dieser die Geschwindigkeit der Konzentration des W. proportional sein soll. Ebenso sind die Einwendungen von STIEGLITZ gegen die Theorie des Vf. hinfällig, da diese

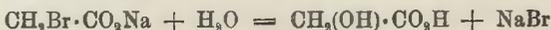
sich in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen befindet. (Proceedings Chem. Soc. 24. 100—2. 29/4.)

FRANZ.

George Senter, *Geschwindigkeit der Hydrolyse von Chloracetaten, Bromacetaten und  $\alpha$ -Chlorhydrin durch Wasser und Alkali und der Einfluß von neutralen Salzen auf die Reaktionsgeschwindigkeiten.* (Vorläufige Mitteilung.) In Fortsetzung einer früheren Unters. (Journ. Chem. London 91. 460; C. 1907. I. 1784) über die Chloroessigsäure wurde gefunden, daß die *Hydrolyse der Bromoessigsäure* durch W.:



monomolekular mit  $k = 0,0062$  bei  $102^\circ$  (*Chloroessigsäure*,  $k = 0,00048$ ) verläuft; HBr verzögert die Rk. etwas. Die Rk.



ist in verd. Lsg. ebenfalls monomolekular mit  $k = 0,020$  bei  $102^\circ$ , während die Rk.  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaOH} = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaBr}$  dimolekular verläuft. Die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Hydrolyse des chloroessigsäuren Natriums durch W. und Alkali schließt die oft gemachte Annahme einer katalytischen Wrkg. der HO-Ionen aus und bestätigt die früher gegebene Erklärung des Reaktionsverlaufes. — Die monomolekulare *Hydrolyse des  $\alpha$ -Chlorhydrins* verläuft bei  $101^\circ$  mit  $k = 0,00010$ ; durch Alkali wird die Rk. sehr beschleunigt; die Rk.  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{NaCl}$  ist dimolekular. Der Einfluß von neutralen Na-Salzen auf den Gang dieser Hydrolysen zeigt wiederum, daß die Wrkg. von Neutralsalzen nicht in einer Konzentrierung der Lsg. durch Bindung des Lösungsmittels sondern in einer Wrkg. auf die reagierenden Stoffe besteht. (Proceedings Chem. Soc. 24. 89—90. 29/4.)

FRANZ.

A. Shukow und P. Schestakow, *Über Bildung von  $\gamma$ -Lactonen.* Nicht nur ungesättigte SS. mit der Doppelbindung am  $\gamma$ -Kohlenstoff gehen leicht in die entsprechenden Lactone über,  $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{R}\cdot\overset{\text{O}}{\text{CH}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ , sondern dieser Vorgang spielt sich auch bei anderen ungesättigten SS. ab, bei denen sich die Doppelbindung z. B. zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoff befindet. Dasselbe gilt auch für die entsprechenden Oxyssäuren. — In beiden Fällen ist wohl die Rk. komplizierter, als bei den  $\gamma$ -Säuren, wobei vor der Lactonbildung erst Verschiebung der Doppelbindung vorangeht oder dgl. Säuren dagegen, bei denen die Doppelbindung näher zur Carboxylgruppe ist, z. B. Crotonsäure und  $\alpha$  Oxybuttersäure, zeigen keine Spur von Lactonbildung. — Für die Umwandlung erwies sich Erwärmen mit  $\text{ZnCl}_2$  oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als geeignet.

Zur Darst. von *Stearolacton* fügt man zu 2 Tln. gewöhnlicher technischer Oleinsäure unter Kühlung langsam 1 Tl. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, erwärmt 6 Stdn. auf 80 bis  $85^\circ$ , versetzt mit  $\frac{1}{2}$ —1 Volumenteil W. und erwärmt kurze Zeit. Die oben schwimmende Ölschicht wird erst mit Kochsalzlg., dann mit Soda gewaschen und mit Ä. extrahiert. Die nach Verdunsten des Ä. hinterbleibende M. behandelt man mit PAc., wobei nur das Lacton in Lsg. geht, das noch aus Ä. umkrystallisiert wird. Ausbeute 35%. — Elaidinsäure gibt bei derselben Behandlung 15% Stearolacton. — Isooleinsäure, leicht erhältlich aus der 10-Oxystearinsäure, gibt 26% Stearolacton. — 10 Tle. Erucasäure und 4 Tle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden 4—6 Stdn. auf  $75$ — $85^\circ$  erwärmt, mit wenig W. versetzt und weiter wie oben behandelt. Das

entstandene *Behenolacton*,  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_{17}\cdot\overset{\text{O}}{\text{CH}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ , bildet kleine, glänzende Täfelchen aus A. oder Ä., vom F.  $63,5^\circ$ ; l. (?) in A., Ä., Chlf.; in Alkalien l., durch

SS. fällbar. Bei der Oxydation des Behenolactons mit Chromsäure entsteht eine Ketosäure, *Ketobehenensäure*,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{17} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \text{CO}_2\text{H}$ ; farblose Krystalle aus Eg. oder A., vom F. 103°. — 10 Tle. Undecylsäure (Doppelbindung 10—11) und 8 Tle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden 6 Stdn. auf 80° erwärmt. Das entstandene  $\gamma$ -Undecalacton siedet ohne Zers. bei 286°, hat einen charakteristischen Geruch, löst sich langsam in Alkalien u. wird in der Kälte als  $\gamma$ -Oxyundecylsäure vom F. 34° durch SS. gefällt. Sie spaltet aber schon bei gewöhnlicher Temp. W. ab und verwandelt sich in das ölige Lacton zurück. — Die 10-Oxystearinsäure gibt bei der Behandlung mit  $\text{ZnCl}_2$  30%, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  40% Ausbeute an Stearolacton. — Die 11-Oxystearinsäure gab, wie oben behandelt, 40% Ausbeute an Lacton. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 830—39. 30/7. [Mai.] St. Petersburg. Chem. Lab. der Fabriken A. M. SHUKOW.)

LUTZ.

Richard Sidney Curtiss und Paul T. Tarnowski, *Mesoxalsäuremethylester und einige Reaktionen desselben*. Der bisher schwer zugängliche *Dioxymalonsäuremethylester*,  $(\text{HO})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , kann, wie der Äthylester (vgl. CURTISS, Amer. Chem. Journ. 35. 477; C. 1906. II. 320), durch Einw. von Salpetrigsäureanhydrid auf Malonsäuremethylester in einer Ausbeute von 85—90% erhalten werden. CURTISS u. LANG (Journ. f. prakt. Ch. 44. 161) haben durch Einw. von Hydrazinhydrat auf  $\alpha$ -Oxypropionsäure Hydrazinpropionsäure, und aus dieser durch Oxydation mit  $\text{HgO}$  Diazopropionsäure erhalten. Vf. glaubten, auf analogem Wege zu dem bisher vergeblich gesuchten Diazomalonester gelangen zu können, u. haben deshalb das Verhalten des Mesoxalsäuremethylesters gegen Hydrazinhydrat geprüft. Die Rk. verläuft nicht in dem angenommenen Sinne, auch wird nicht, wie bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Malonester (vgl. BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3372; C. 1906. II. 1561), ein Dihydrizid gebildet, sondern es entsteht ein *Additionsprodukt* von der Formel  $\text{H}_2\text{N}_2[\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{CH}_3]_2$ , das leicht in W. und die Konstituenten zerfällt.

Experimentelles. *Dioxymalonsäuremethylester*,  $(\text{HO})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ . B. 25 g Malonsäuremethylester sättigt man unter Kühlung mit einer Kältemischung mit Salpetrigsäuregas aus  $\text{HNO}_2$  (D. 1,42) und  $\text{As}_2\text{O}_3$ . In 1 $\frac{1}{4}$  Stdn. werden 36 g Gas absorbiert. Man läßt dann 24 Stdn. bei 0° stehen, entfernt überschüssiges Gas durch Einleiten von Luft bei reduziertem Druck und filtriert den ausgeschiedenen Ester ab. Die grüne Mutterlauge destilliert man bei vermindertem Druck u. versetzt den bei 105—125° (20—30 mm) übergehenden Anteil mit 75% der für die Umwandlung des Ketoesters in den Dioxyester erforderlichen Menge W. Große, scheinbar monokline Platten (aus Ä.), F. 79°, sll. in W., ll. in Aceton, A., h. Bzl., zl. in Ä., Essigester, wl. in  $\text{CCl}_4$ , unl. in Lg.,  $\text{CS}_2$ . Die Mutterlauge vom Dioxyester enthält ein nahezu farbloses, in W. unl. saures Öl, das sich bei 120—130° plötzlich unter Entw. von Stickoxyd zers. Mit alkoh. KOH in der Kälte gibt es ein gelbes K-Salz, das bei 230° explodiert u. der Formel  $\text{KON}:\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  entsprechend zusammengesetzt ist. Das K-Salz kann in ein  $\text{NH}_4$ -Salz übergeführt werden, das bei 100—125° sublimiert und sich bei schnellem Erhitzen bei 187—188° zers.

Aus dem Dioxyester erhält man *Oxomalonsäuremethylester*,  $\text{OC}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , bei der Dest. unter vermindertem Druck. Er geht bei 100° (20 mm) als grünes Öl über. Vollkommen reiner, wasserfreier Oxoester kann nur mit den stärksten Entwässerungsmitteln erhalten werden. Das *Hydrazinderivat des Dioxyesters*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_2$ , erhält man am besten, wenn man eine Lsg. von 6,6 g Soda in 4 ccm W. mit 3 g gepulvertem Hydrazinsulfat versetzt und die klare Lsg. einer Lsg. von 6,74 g Dioxymalonsäuremethylester in 15 ccm W. zufügt. Es fällt sofort ein weißer, krystallinischer Nd., der mit k. W., Methylalkohol und Ä. gewaschen wird. F. 154—155° unter Gasentw., l. in W., verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Essigsäure, verd. HCl und Sodalg. in der

Hitze, sowie in k. Alkalilsg., zl. in h. Essigester, A., wl. in der Kälte, unl. in k. Aceton, Ä. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlsg. langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen. HgO wird sehr langsam reduziert. Vf. sehen die Verb. vorläufig als *Hydrazotartronsäuremethylester*,  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{C}(\text{OH})-\text{NHNH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , an, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß ihr die unsymmetrische Struktur  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2)_2$  zukommt. Bei Einw. der dimolekularen Menge Benzaldehyd in Methylalkohol wird das Hydrazinderivat leicht in seine Komponenten zerlegt, und es entsteht in guter Ausbeute *Benzalazin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$  (CURTIUS, Journ. f. prakt. Ch. 39. 44).

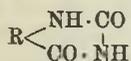
Durch Einw. von Hydroxylamin auf Dioxymalonsäuremethylester wurde *Isonitrosomalonsäuremethylester* (BOUVEAULT u. WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 196; C. 1903. II. 658) erhalten. Farblose Nadeln, F.  $64^\circ$ , l. in W., ll. in Ä., Aceton, Essigester, Chlf., A., wl. in  $\text{CCl}_4$ , unl. in Lg. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1264—71. Aug. [2/6.] Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

John Kenneth Harold Inglis und Lottie Emily Knight, *Die Leitfähigkeit der  $\alpha$ -Oximinofettsäuren*. Die neuen Messungen der *Leitfähigkeit der niederen  $\alpha$ -Oximinofettsäuren* in wss. Lsg. bestätigen im wesentlichen die Resultate von HANTZSCH u. MIOLATI (Ztschr. f. physik. Ch. 10. 1), doch scheint die von diesen gemachte Annahme, daß die ganz aus der Reihe fallende, geringe Leitfähigkeit der  $\alpha$ -Oximinopropionsäure auf eine geringere Entfernung zwischen  $\cdot\text{OH}$  u.  $\cdot\text{CO}_2\text{H}$  in dieser S. zurückzuführen ist, nicht haltbar. Denn aus der Leitfähigkeit der Na-Salze dieser SS. geht hervor, daß auch die  $:\text{N}\cdot\text{OH}$  Gruppe partiell ionisiert ist u. sich hierbei sicher wie eine saure Gruppe verhält; der Vergleich mit Fumar- und Maleinsäure aber ergibt dann, daß die syn-Verb. die stärkere u. gleichzeitig weniger beständige S. ist. Demgegenüber zeigt aber die  $\alpha$ -Oximinopropionsäure bei kleinster K. den höchsten F. (Zers.) der ganzen Reihe, so daß also in ihr  $\cdot\text{OH}$  und  $\cdot\text{CO}_2\text{H}$  weiter voneinander entfernt sein müssen als in den anderen SS. In Übereinstimmung hiermit sind die beiden Anfangsglieder der Reihe beim Kochen ihrer wss. Lsgg. ganz beständig, während sich die beiden höheren SS. schon bei gewöhnlicher Temp. in wss. Lsg. zers. Man kann sich nach BISCHOFF vorstellen, daß die länger werdenden C-Ketten das  $\cdot\text{OH}$  immer mehr zum  $\cdot\text{CO}_2\text{H}$  drängen, wobei die Beständigkeit der Verb. abnimmt. Schließlich nimmt die Leitfähigkeit dieser SS. anfänglich stets zu, was auf die B. einer neuen Form in wss. Lsg. hinweist, so daß hier kompliziertere Beziehungen zwischen Leitfähigkeit u. Konfiguration vorzuliegen scheinen.

Die untersuchten SS. wurden nach LOCQUIN u. BOUVEAULT (Bull. Soc. Chem. Paris [3] 31. 1055; C. 1904. II. 1378) dargestellt. — *Oximinocessigsäure*,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}$ , Nadeln aus W. mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , F. ca.  $70^\circ$ , wasserfrei F.  $140-141^\circ$  (Zers.),  $K = 0,096$ . —  *$\alpha$ -Oximinopropionsäure*, Krystalle aus W., F.  $180^\circ$  (Zers.),  $K = 0,047$ . —  *$\alpha$ -Oximinobuttersäure*, Nadeln aus W., F.  $154^\circ$  (Zers.),  $K = 0,069$ . —  *$\alpha$ -Oximinovaleriansäure*, Krystalle aus A., F.  $140^\circ$  (Zers.), wl. in W.,  $K = 0,060$ . — Für die Na-Salze dieser SS. ist  $\mu_{1094} - \mu_{932} = \text{ca. } 15$  statt 10, was die B. von H-Ionen aus der  $:\text{NOH}$ -Gruppe anzudeuten scheint. Alle Messungen wurden bei  $25^\circ$  ausgeführt. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1595—1600. Sept. Reading. Univ. Coll.) FRANZ.

Fritz Lippich, *Über Uraminosäuren*. (II. Mitteilung.) Die von BAUMANN und HOPPE-SEYLER für die B. der Ureinäthansäure angegebene Rk. (Kochen von Glykokoll und Harnstoff mit Barytwasser), nach der der Vf. die Isobntylyhdantoin-säure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2953; C. 1906. II. 1312) dargestellt hat, ist eine allgemeine Bildungsweisen der Uraminosäuren aus Aminosäure. Sie wurde ausgeführt bei den  $\alpha$ -Aminosäuren der Glykokollreihe bis zum Leucin, der Asparaginsäure, der

Glutaminsäure, dem Tyrosin und Taurin. Die Uraminosäuren sind im allgemeinen im Vergleich zu den entsprechenden Aminosäuren in Ggw. von verd. Mineralsäuren weniger l., wodurch ihre Trennung von den letzteren sich ermöglichen läßt. In A. sind sie fast durchweg leichter l. Die Salze der Uraminosäuren sind in W. größtenteils sl., ganz unl. oder swl. in A. Die Uraminosäuren geben in Lsg. mit Quecksilbernitrat in Abwesenheit von freien SS. und Chloriden amorphe, flockige Ndd., die sich im Gegensatz zu der sehr ähnlichen Harnstoffällung in Alkalien lösen. Silbernitrat gibt in wss. Lsg. auf Zusatz von Lauge flockige, braune Ndd. In alkoh. Lsg. geben die beiden Reagenzien auf Zusatz von Lauge flockige Ndd. Mit  $\text{HgCl}_2$  u.  $\text{AgNO}_3$  in alkoh. Lsg. entstehen direkt oder beim Konzentrieren krystallinische Fällungen. Phosphorwolframsäure liefert mit den Säuren in konz. Lsgg. krystallinische Verbb. — Die Uraminosäuren geben mit  $\text{CuSO}_4$  keine Biuretrk. Nur die *Ureinäthansäure* (*Hydantoin*säure schlechtweg) zeigt eine der Biuretrk. des Harnstoffs sehr ähnliche Erscheinung. Doch kann es sich hier nicht um Biuretbildung handeln. Es scheint daher bei physiologischen Verss. eine Verwechslung von Harnstoff u. Uraminosäuren nicht ausgeschlossen zu sein. — Die Uraminosäuren reagieren nicht mit Naphthalinsulfochlorid, Benzoylchlorid und Phenylisocyanat, verbinden sich nur schwierig mit Aldehyden; leichter mit Phenylhydrazin. Mit  $\text{HCl}$  und A. lassen sie sich verestern. Mit verd. Mineralsäuren liefern sie in der Wärme oder mit konz. in der Kälte ihre Anhydride oder Hydantoine (s. Formel), die gegen Quecksilbernitrat ein ähnliches Verhalten wie die SS. selbst zeigen, in A. leichter u. auch in Ä. etwas l. sind. — Die Uraminosäuren werden durch Alkalien (Barytwasser im Rohr) in  $\text{NH}_3$  und Aminosäure gespalten. Die gleichen Prodd. entstehen beim Erhitzen mit konz. Mineralsäuren; die Spaltung verläuft in letzterem Falle langsamer als in ersterem.



Quecksilbernitrat ein ähnliches Verhalten wie die SS. selbst zeigen, in A. leichter u. auch in Ä. etwas l. sind. — Die Uraminosäuren werden durch Alkalien (Barytwasser im

Zur Darst. der Uraminosäure wurden die entsprechenden Aminosäuren mit überschüssigem Harnstoff und der hinreichenden Menge Barytwasser gekocht, nach Entfernung des Baryts mit  $\text{CO}_2$  das Filtrat eingedampft, der Rückstand in wenig W. gel. und die Lsg. in A. oder A. + Ä. eingetroppt. Die voluminöse, flockige Fällung wird abfiltriert, in W. gel., mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von Baryt befreit, die überschüssige S. durch essigsäuren Baryt entfernt, das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft u. der Rückstand aus W. oder verschieden prozentigem A. umkrystallisiert.

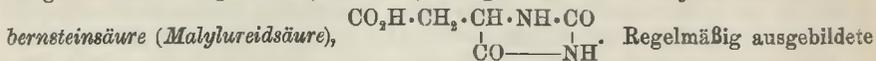
*Ureinäthansäure* (*Hydantoin*säure, *Uraminoessigsäure*),  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus Glykokoll. Rhombische Prismen aus W. und A.; F. 163° im geschlossenen Capillarrohr; l. in W. von 20° 1:32; in A. ca. 1:200; unl. in Ä.; gibt in wss. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  eine Rotfärbung. — Ba-Salz. Hygroskopische Lamellen oder Nadeln; zers. sich beim Trocknen bei 100°. —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Grüne Lamellen. — Hg-Salz. Rhombische Prismen. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ . Rechteckige Tafeln. — *Ureinpropionsäure* ( $\alpha$ -*Uraminopropionsäure*,  $\alpha$ -*Methylhydantoin*säure),  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus Alanin. Vierseitige Prismen und prismatische Nadeln aus W., sechsseitige Tafeln aus A.; F. 157° im geschlossenen Capillarrohr; l. in W. von 20° 1:46; in A. 1:100; unl. in Ä. — Hg-Salz. Rechteckige Tafeln oder vierseitige Prismen. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ . Nadeln. —  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Grüne Lamellen. — *Ureinemethylpropionsäure* ( $\alpha$ -*Uraminoisobuttersäure*, *Acetonyluraminsäure*),  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure. Drei- und fünfeckige Tafeln aus W. + A., F. 162° im geschlossenen Capillarrohr; l. in W. von 20° 1:100, l. in A., unl. in Ä. — Hg-Salz. Trapezförmige Tafeln. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ . Nadeln. — *Urein-3-methylbutansäure* ( $\alpha$ -*Uraminoisovaleriansäure*),  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus  $\alpha$ -Aminoisovaleriansäure. Nadeln aus W. und A., F. 176° im geschlossenen Capillarrohr; l. in W. von 20° 1:213°, l. in A. — Ba-Salz. Flocken. — Hg-Salz. Nadeln. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ . Nadeln. — *Urein-4-methylpentansäure* ( $\alpha$ -*Uraminoiso-*

*butylelessigsäure*),  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus Leucin. Nadeln; F. im Mittel 189—190° im geschlossenen Capillarrohr; l. in W. von 20° im Mittel 1:1700, in A. ca. 1:250, unl. in Ä. Der F. und die Löslichkeit der aus verschiedenen Leucinpräparaten gewonnenen Uraminosäuren weisen Verschiedenheiten auf; die aus Hornleucin dargestellte S. zeigt den F. 188—189° und die Löslichkeit 1:1550 bis 1:1600 (20°), für Präparate aus Caseinleucin und Hämoglobinleucin sind die entsprechenden Werte F. 190—191° u. 192—193°, Löslichkeit 1:1700—1:1750 und 1:1850—1:1900. Diese Unterschiede sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß in dem Ausgangsmaterial verschieden zusammengesetzte Gemische verschiedener Leucine vorlagen. —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. — Pb-Salz. Nadeln. —  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Grasgrüne, rechteckige Tafeln aus 50%ig. A. — Hg-Salz. Nadeln. —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$ . Nadeln.

$\alpha$ -*Uraminobernsteinsäure*,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus Asparaginsäure. Rhombische Tafeln mit abgestutzten Kanten oder rhombische Prismen aus W. und 50%ig. A., F. 162° im geschlossenen Capillarrohr; l. in W. von 20° 1:270, in A. ca. 1:1000. — Ba-Salz. Hygroskopische Flocken. —  $\text{Cu}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . — Hg-Salz. Rhombische Tafeln. —  $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$ . Nadeln. — Die sauren Salze sind schwerer l. als die neutralen. — Saures Ag-Salz. Krystalle, geht beim Kochen mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in das neutrale Salz über. —  $\alpha$ -*Uraminoglutarsäure*,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus Glutaminsäure (aus Leim). Nadeln aus W., A. und Aceton; F. 150° im geschlossenen Capillarrohr, l. in W. von 20° 1:48, in A. ca. 1:80. — Hg-Salz. Nadeln. —  $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$ . Nadeln. — Charakteristisch für die beiden zuletzt beschriebenen SS. ist die leicht eintretende Anhydridbildung, die schon in der Kälte erfolgen kann. Ferner geben beide Säuren mit Mercuronitrat Fällungen.

*Taurocarbaminosäure* (*Uraminoisäthionsäure*, *Uraminoäthylsulfosäure*),  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ , aus Taurin. Prismatische Krystalle aus 60% A., beginnt im geschlossenen Capillarrohr bei ca. 160° zu schäumen, wird bei weiterem Erhitzen wieder krystallinisch und schm. gegen 300° unter Gasentw., sl. in W., swl. in A. — Ag-Salz. Nadeln. — *p*-*Oxyphenyl- $\alpha$ -ureinpropionsäure* ( $\beta$ -*p*-*Oxyphenyl- $\alpha$ -uraminopropionsäure*, *Tyrosinhydantoinisäure*),  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus Tyrosin. Prismatische Nadeln, F. im geschlossenen Capillarrohr 218° unter Zers., l. in W. von 20° 1:36; zl. in A., wl. in Aceton, unl. in Ä., gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine Grünfärbung. — Ag-Salz. Nadeln.

Zur Darst. der Anhydride (Hydantoin) werden die Uraminosäuren mit  $\frac{1}{4}$ -n. oder  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekocht; der beim Erkalten ausgeschiedene Anteil der Hydantoinoide wird abfiltriert, das Filtrat mit Bariumacetat gefällt, und nach dem Eindampfen der Lsg. im Vakuum das Hydantoin mit Ä. aufgenommen. — *Anhydrid der Ureinpropionsäure* (*Lactylharnstoff*),  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ . Nadeln aus W., A. und Ä., F. im geschlossenen Capillarrohr 147°; ll. in W., A., Aceton, zwl. in Ä. — *Anhydrid der Uraminoisobutylelessigsäure* (*Isobutylhydantoin*),  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Nadeln aus Ä., F. 212° im geschlossenen Capillarrohr, zll. in A., weniger l. in Ä. — *Anhydrid der Uraminobernsteinsäure* (*Malylureidsäure*),



Krystalle, F. im geschlossenen Capillarrohr 207—208° unter Aufschäumen, wl. in W. und A., fast unl. in Ä. Die Konstitutionsformel für diese Verb. wurde bisher als nicht feststehend betrachtet. Durch obige Bildungsweise ist die Frage zugunsten der obigen Formel von GUARESCHI (Gaz. chim. ital. 5. 245; 6. 370; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1435; vgl. GRIMAUZ, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 24. 337; C. r. d. l'Acad. des sciences 81. 325) entschieden worden. — *Anhydrid der  $\beta$ -p-Oxyphenyl- $\alpha$ -uraminopropionsäure* (*Tyrosinhydantoin*),  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Nadeln aus Ä., beginnt im

geschlossenen Capillarrohr bei 242° aufzuschäumen u. ist bei 244—245° vollständig geschm., swl. in W., zwl. in Ä., l. in A., ll. in Alkalien u.  $\text{NH}_3$ . Das Anhydrid ist von BLENDERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 6. 234) aus dem Harn eines mit Tyrosin gefütterten Kaninchens erhalten worden. Der Vf. hält es für sehr wahrscheinlich, daß bei diesem Vers. nicht das Anhydrid, sondern die freie Hydantinsäure das primäre Prod. ist, und aus dieser sich bei der Aufarbeitung des Harns das Anhydrid bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2953—74. 26/9. [3/8.] Prag. Med.-chem. Inst. d. Deutsch. Univ.) SCHMIDT.

Fritz Lippich, *Über Uraminosäuren*. (III. Mitteilung.) Im Anschluß an die im vorstehenden Ref. mitgeteilte Bildungsweise von Uraminosäuren aus Aminosäuren nach dem Barytwasser-Harnstoffverf. teilt der Vf. einige andere allgemein gültige Darstellungsmethoden der Uraminosäuren mit. Die Entstehung dieser SS. nach dem obigen Verf. ist im Sinne einer Carbaminsäurerk. aufzufassen. Eine direkte Vereinigung von Carbaminsäuren mit Aminosäuren, welche bisher vergeblich versucht worden ist, gelingt bei Verwendung von Urethan. — Uraminosäuren entstehen ferner beim Kochen reiner, wss. Lsgg. von Harnstoff und Aminosäure. Diese Rk. erklärt sich aus der teilweisen Umwandlung in cyansaures Ammonium, welche der Harnstoff beim Kochen seiner wss. Lsg. erleidet (vgl. WALKER, HAMBLY, Journ. Chem. Soc. London 67. 746; C. 95. II. 567). Dieses Verf. bietet den Vorteil, daß durch sie bei opt.-akt. Ausgangsmaterial diese Eigenschaft kaum alteriert werden dürfte, wie es bei Verwendung von Barytwasser oder direkter Anwendung von cyansaurem Salz unvermeidlich ist. — Schließlich werden Uraminosäuren erhalten, wenn man wss. Lsgg. von Guanidin (in Form von Guanidincarbonat) und Aminosäuren 8—10 Stda. kocht. Da kaum anzunehmen ist, daß das Guanidin beim Kochen seiner wss. Lsg. für sich eine Umwandlung in Harnstoff erfährt, so veranlaßt entweder die Ggw. der Aminosäure primär eine solche Umwandlung, worauf dann sekundär die Uraminosäurebildung erfolgt, oder die Aminosäure tritt primär mit dem Guanidin zu einer Guanaminsäure zusammen, und in dieser erst erfolgt der Austausch der Imidogruppe gegen Sauerstoff. — Im Anschluß an jede der drei Bildungsweisen diskutiert der Vf. die Möglichkeit der B. von Uraminosäuren im Organismus aus Carbaminsäure, cyansaurem Ammonium und Guanidin.

1. Aminosäuren und Carbaminsäure. 1g Leucin wurde mit 5g Isoamylurethan und 250 cem Barytwasser gekocht. Nach dem Einleiten von  $\text{CO}_2$ , Filtrieren und Einengen wurde die *Uraminoisobutylelessigsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ , in ca. 40% Ausbeute erhalten.

2. Aminosäure, Harnstoff und Wasser. Für die Uraminobildung werden zweckmäßig die Komponenten mit möglichst wenig W. im offenen Kölbchen erhitzt. Der Reaktionsverlauf ist abhängig von der Dauer des Erhitzens, der Größe des Harnstoffüberschusses und der Menge der reagierenden Aminosäure. — Leucin gab die *Uraminoisobutylelessigsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ . Die aus Leucinen verschiedener Herkunft dargestellten SS. zeigten die gleichen Verschiedenheiten in der Löslichkeit, wie es in dem vorstehenden Ref. angegeben worden ist. Die optische Aktivität wurde an einer aus opt.-akt. Hämoglobinleucin erhaltenen Uraminosäure untersucht. Weder in ca. 2%ig. ammoniakalischer Lsg., noch bei einer ca. 5%ig. neutralen Lsg. ihres Na-Salzes konnte eine Ablenkung beobachtet werden. Erst eine Lsg. in rauchender HCl zeigte eine stärkere Linksdrehung, die mit der Zeit zunahm und vielleicht von dem sich bildenden Anhydrid herrührt. — Beim Kochen von Glykokoll mit Harnstoff und W. entsteht das *Ammoniumsalz der Ureinthansäure*,  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; Nadeln. Aus diesem wird durch Kochen mit PbO und Entbleien der erhaltenen Lsg. die freie S. gewonnen. — Asparaginsäure wurde mit Harnstoff und W. gekocht; der durch Einengen im Vakuum erhaltene Rückstand,

aus dem sich das  $\text{NH}_4$ -Salz der *Uraminobernsteinsäure* nicht isolieren ließ, wurde in W. gelöst und mit HCl eingedampft. Es schied sich das *Anhydrid* der genannten S. krystallinisch aus. — Beim Kochen von Tyrosin mit Harnstoff und W. entsteht das sirupöse  $\text{NH}_4$ -Salz der  $\beta$ -*Oxyphenyl- $\alpha$ -uraminopropionsäure*, aus welchem über das Pb-Salz die freie S.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , gewonnen wird.

3. Aminosäure und cyansaures Kalium. Bisher sind Uraminosäuren hauptsächlich aus den Sulfaten der Aminosäuren und cyansaurem K gewonnen worden. Die Umsetzung erfolgt in gleicher Weise bei Verwendung der freien Aminosäuren. So lieferte Leucin in sd. W. mit cyansaurem K die Uraminoisobutylessigsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ .

4. Aminosäure und Guanidin. Da Guanidin beim Kochen mit Barytwasser in Harnstoff übergeht, so durfte dieses bei der Rk. nicht angewendet werden. Bei 10-stdg. Kochen von Leucin mit Guanidincarbonat und W. wurde die *Uraminoisobutylessigsäure* erhalten. — Tyrosin und Guanidincarbonat gaben bei 8 stdg. Kochen mit W. die *Tyrosinhydantoinensäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2974—83. 26/9. [3/8.] Prag. Med.-chem. Inst. d. deutsch. Univ.) SCHMIDT.

N. Zelinsky und G. Stadnikow, *Zur Synthese von  $\alpha$ -Aminonitrilen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 790—91. 30/7. — C. 1908. II. 499.) LUTZ.

N. Zelinsky und G. Stadnikow, *Beitrag zur Synthese des Alanins und der  $\alpha$ -Aminobuttersäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 792—94. — C. 1908. II. 499.) LUTZ.

Emil Fischer und Helmuth Scheibler, *Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. III. Mitteilung*. (II. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 889; C. 1908. I. 1532.) Nach neueren Beobachtungen der Vff. verdient die Annahme, daß bei der Umwandlung des Valins ( $\alpha$ -Aminoisovaleriansäure) in die Bromvaleriansäure und dieses in das Valin zurück eine doppelte WALDENsche Umkehrung stattfindet, vielleicht den Vorzug vor der früheren Annahme, daß diese Umwandlungen überhaupt ohne Änderung der Konfiguration verlaufen. Kuppelt man nämlich die aus dem Valin entstehende aktive  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure zunächst mit Glykokoll oder auch mit Valin und läßt dann  $\text{NH}_3$  einwirken, so entstehen Dipeptide, welche den Antipoden des Valins enthalten, von welchem man ausgegangen ist. So gibt *d*-Valin *l*, $\alpha$ -Bromisovaleriansäure; deren Kupplungsprod. mit *d*-Valin liefert mit  $\text{NH}_3$  *l*-Valyl-*d*-valin, denn einerseits entsteht bei der totalen Hydrolyse ausschließlich *rac*. Valin, und andererseits ist das aus dem Ester hergestellte *Valinanhydrid* ebenfalls völlig inaktiv, gehört also der trans-Reihe an. Ferner gibt *l*-Valin mit Nitrosylbromid die nach rechts drehende *d*, $\alpha$ -Bromisovaleriansäure, und durch deren Kupplung mit Glykokoll und nachfolgende Amidierung bildet sich *d*-Valylglycin, da bei der Hydrolyse desselben *d*-Valin entsteht.

Es besteht also ein Gegensatz bei der Amidierung zwischen der aktiven Bromisovaleriansäure und ihren Kupplungsprod., *d*-Bromisovaleriansäure liefert schließlich *l*-Valin, *d*-Bromisovalerylglycin aber *d*-Valin. In einem von diesen beiden Fällen muß mithin eine WALDENsche Umkehrung eintreten, und das dürfte nach der I. Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 489; C. 1907. I. 876) bei der Verb. mit freiem Carboxyl, also bei der Bromisovaleriansäure selbst, wahrscheinlicher sein. Für diese Ansicht spricht auch die Veränderung des Drehungsvermögens beim Übergang von dem in der Natur vorkommenden rechtsdrehenden *d*-Valin zu linksdrehender *l*-Bromisovaleriansäure, weil dann volle Analogie mit der gleichen Veränderung beim natürlichen Alanin, Phenylalanin und der Asparaginsäure besteht. — Der Ester der *d*, $\alpha$ -Bromisovaleriansäure gibt mit  $\text{NH}_3$  eine Aminosäure, die wie

beim Kupplungsprod. mit Glycin d-Valin zu sein scheint, aber in zu geringer Menge entstand, um beweisend wirken zu können.

Die Sonderstellung der aktiven Bromisovaleriansäure zeigt sich auch darin, daß im Gegensatz zu den anderen aktiven  $\alpha$ -Bromfettsäuren sowohl Silberoxyd als Alkali die gleichen Oxy Säuren liefern. So erhält man aus der d-Bromsäure mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und mit KOH dieselbe aktive  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure, die in alkal. Lsg. nach rechts dreht. Das d-Bromisovalerylglycin gibt mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  ein stark aktives Oxyprod., welches bei der Hydrolyse eine Oxyisovaleriansäure mit der gleichen Rechtsdrehung in alkal. Lsg. liefert.

Danach scheint es, als ob in keinem dieser drei Fälle eine WALDENSche Umkehrung stattgefunden hätte. Nun gibt aber l-Valin mit salpetriger S. dieselbe in alkal. Lsg. nach rechts drehende Oxyverb., die auch bei dem Umweg über die Bromverb. resultiert. Nimmt man an, daß bei der Wrkg. des Nitrosylbromids eine Umkehrung stattfindet, bei der Behandlung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  aber nicht, so würde die Wrkg. der salpetrigen S. wieder mit einer Umkehrung verbunden sein müssen, während das beim Alanin u. der Asparaginsäure nach den früheren Beobachtungen nicht der Fall zu sein scheint.

Beim Valin und der entsprechenden Bromisovaleriansäure ist in bezug auf die WALDENSche Umkehrung also nahezu alles umgekehrt als bei den bestuntersuchten anderen Aminosäuren. Die WALDENSche Umkehrung ist ein kompliziertes Phänomen, und die Schlüsse, die man bei Substitution am asymmetrischen C-Atom in bezug auf die Konfiguration der neu entstandenen Körper erhält, sind vorläufig mit größter Vorsicht aufzunehmen.

Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) Wurden 3 g d, $\alpha$ -Bromisovaleriansäure, suspendiert in 30 ccm W., mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  (farbloses, wl. Ag-Salz) aus 10 g  $\text{AgNO}_3$  3 Tage bei  $37^\circ$  geschüttelt, mit 10 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. HCl das Ag gefällt, mit Ä. extrahiert und mit W. und  $\text{ZnCO}_3$  gekocht, so entstand das Zinksalz der  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Zn}$  (Mol.-Gew. 299,54); dünne Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser (Mol.-Gew. 335,57) aus h. W., swl. in h. W.;  $[\alpha]_D^{20}$  (0,1702 g wasserfreies Salz, gel. in  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH zu 7,5396 g) =  $+11,8^\circ$ ; durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltenes Salz zeigte geringere Drehung. Das gleiche Salz entsteht aus 3 g d, $\alpha$ -Bromisovaleriansäure u. 150 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. KOH bei  $37^\circ$ , oder aus l-Valin,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaNO}_2$  bei  $0^\circ$ . — Die aus dem Zn-Salz mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Ä. erhaltene freie Säure war krystallinisch, ll. in W., A. und Aceton u. drehte in Aceton nach links; 0,1163 g, gel. zu 1,3238 g in reinem Aceton,  $[\alpha]_D^{20}$  =  $-3,8^\circ$ ; 0,05 g, gel. in W. zu 0,3644 g,  $[\alpha]_D^{20}$  etwa  $-2,5^\circ$ . — d, $\alpha$ -Bromisovalerychlorid,  $\text{C}_8\text{H}_7\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COCl}$ ; aus d, $\alpha$ -Bromisovaleriansäure (aus l-Valin) und Thionylechlorid;  $\text{Kp}_{13}$   $54-55^\circ$  (korr.); erstarrt in einer Mischung von Eis und Salz; gibt mit 1,5 Mol. Glykokoll und  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH d, $\alpha$ -Bromisovalerylglycin,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}$  (238,06) =  $\text{C}_8\text{H}_7\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ; zentrisch verwachsene Prismen (aus 5 Tln. h. W.), F.  $119-120^\circ$  (korr.), ll. in A., Essigester und Aceton, l. in Ä. und Bzl., fast unl. in PAe.;  $[\alpha]_D^{20}$  in absol. A. (0,1608 g, gel. zu 1,5860 g) =  $+47,5^\circ$ ; das Drehungsvermögen fällt beim Umkrystallisieren aus W., wohl infolge Anreicherung an Racemkörper; gibt (3 g) in 200 ccm W. mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  aus 10 g  $\text{AgNO}_3$  bei  $37^\circ$  nach 5 Tagen aktives  $\alpha$ -Oxyisovalerylglycin, Sirup, in k. W. ll.; gibt mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Oxyisovaleriansäure, beim Kochen mit ZnO und W. das Zinksalz,  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N})_2$  (413,60), seidenglänzende, häufig viereckige Platten (aus h. W.), mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Mol.-Gew. 503,68), l. in 10 Tln. W.;  $[\alpha]_D^{20}$  (0,1168 g wasserfreies Salz gel. in W. zu 1,6280 g) =  $+48,7^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20}$  (0,1232 g wasserfreie Substanz, gel. in  $\frac{1}{1}$ -n. HCl zu 1,6389 g) =  $+36,1^\circ$ ; daraus berechnet sich die spezifische Drehung des freien Oxyisovalerylglycins bei Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  u. HCl zu  $+42,6^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2891—2902. 26/9. [11./8.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

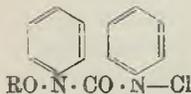
A. Doroschewski, A. Rakowski und A. Bardt, *Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke* II. Vff. setzen ihre Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 427; C. 1907. II. 1325) fort und zeigen, daß der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Inversion von Stärke mit Steigerung der Anfangskonzentration gleichfalls langsam steigt. — Weiter wurde die Inversion folgender Stärkearten verglichen: 1. Kartoffelstärke, 2. Weizenstärke, 3. Reisstärke, 4. Bermudas-Arrowroot, 5. St. Vincent-Arrowroot. Aus den Tabellen ziehen Vff. den Schluß, daß die untersuchten Stärkearten in zwei Gruppen zerfallen: 1. Kartoffelstärke und die beiden Arrowrootarten, 2. Weizenstärke u. Reisstärke. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 932—40. 30/7.)

LUTZ.

E. Rupp, *Kleine Laboratoriumsnotizen. Darstellung von Kohlenoxyd*. Man wärmt konz.  $H_2SO_4$  in einem mit doppelt durchbohrtem Stopfen, Hahntrichter und Gasableitungsrohr versehenen Kolben auf etwa  $100^\circ$  an und tropft die gleiche Gewichtsmenge 98%ige technische Ameisensäure durch den Trichter mit einer der Stärke des gewünschten Gasstromes entsprechenden Geschwindigkeit zu. Die Gasentw. ist eine perlende, es findet kein Schäumen statt. Läßt die Stetigkeit der Gasentw. (mit zunehmender Verdünnung der  $H_2SO_4$ ) nach, so erhitzt man auf einem Drahtnetz über einem etwa 1 cm hohen Flämmchen. Abgesehen von der Unbequemlichkeit ist die Darst. von CO aus Oxalsäure mehr als dreimal so teuer als diese Methode. (Chem.-Ztg. 32. 983. 7/10.)

BLOCH.

Fritz Hofmann, *Über Studien in der Kohlensäurereihe*. Die in der pharmazeutisch-medizinischen Chemie wichtigen *Kohlensäurederivate* lassen sich in großer Zahl mit Hilfe von *Phosgen* darstellen. *Phosgen* kann auf organische Verb. entweder mit 2 oder mit 1 Chloratom einwirken. Ggw. von Pyridin befördert die erstere, Ggw. von Chinolin, Dialkylanilinen und Pyrazolonderivaten die letztere Rk. Die Umsetzungen vollziehen sich ohne äußere Bzmeszufuhr. *Tertiäre Alkohole* liefern in unnormaler Rk. *Olefine*; so entsteht aus *Trimethylcarbinol* asymm. *Dimethyläthylen*, aus *Amylenhydrat* *Pental*, außerdem aber auch *Dimethyläthylcarbinolchlorid*. Zwischenprod. für die B. des letzteren ist ein Chlorocarbonat, welches durch die tertiäre Base weiter in  $CO_2$  und obiges Chlorid gespalten wird. Analog verhält sich *Benzylalkohol*; dessen Chlorocarbonat,  $C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot COCl$ , wird durch Pyridin momentan in Benzylchlorid und  $CO_2$  zerlegt. — *Carbonsäuren* werden in ihre Anhydride, *Säureamide* in *Nitrile*, *Harnstoffe* in *Dialkylcyanamide* verwandelt; *Dialkylaminosäuren* werden unter Kohlensäureentw. in die Chloride übergeführt. *Chlorocarbonate* bilden mit *Pyridin* feste Doppelverb. (s. nebenstehende Formel), welche mit W. in  $CO_2$ , freie Base, salzsaures Salz und neutrales Carbonat zerfallen.



*Phosgen* addiert sich unter Vermittlung tertiärer Basen an Körper vom Typus des *Äthylenoxyds* sowie an Aldehydsauerstoff; aus *Epichlorhydrin* entsteht so *Mono-* u. *Diepichlorhydrinchlorocarbonyl*, aus *Benzaldehyd* verschiedene Derivate des hypothetischen  $\alpha$ -*Chlorbenzylalkohols*, aus *Chloral* der fl. *Chlorameisenester des Tetrachloräthylalkohols* und das feste *Carbonat derselben Verb.* Während die neutralen Kohlensäureester meist sehr beständige Verb. sind, werden z. B. das *Carbonat der Salicylsäure* und ähnliche Substanzen schon durch k. W. verseift. Dagegen wird *Diäthylcarbonat* erst durch starkes Erhitzen unter Druck mit wasserfreiem Eisenchlorid in  $CO_2$  u. Ä. zerlegt. — *Phenolchlorocarbonate* zerfallen beim Stehen mit tertiären Basen in *Phosgen* und *Carbonat*:  $2C_6H_5OCOC l = COCl_2 + (C_6H_5O)_2CO$ . Verss., *Phosgen* zu polymerisieren, sind mißlungen. Das *Perchlormethylformiat* von HENTSCHEL und das *Hexachloräthylcarbonat* von COUNCLER verhalten sich bei Ggw. von Basen wie *Phosgen*; eine Lsg. des letzteren in Bzl. oder Toluol riecht schon nach kurzer Zeit nach

Phosgen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1986—88. 18/9. [11/7.] Elberfeld. Vortrag in der Fachgruppe f. pharmaz.-mediz. Chemie des Vereins deutscher Chemiker.)

MEISENHEIMER.

G. Just, *Die Reaktion zwischen Ferricyankalium und Kaliumjodid*. Die Geschwindigkeitskonstante einer einfachen Ladungsänderung ist sehr groß, wenn auch nicht unendlich. In den gekoppelten Rkk.  $\text{FeCy}_6''' + \ominus = \text{FeCy}_6''''$  und  $\text{J}' + \oplus = \text{J}$  liegt der scheinbar widerspruchsvolle Fall vor, daß die beiden Teilvorgänge, die Ladungsänderungen, rasch, die Gesamtrk. aber langsam verläuft. Beide Elektroden sind einander nach den vorliegenden Kenntnissen in der Polarisierbarkeit vollkommen analog. Doch zeigt es sich, daß es sich bei der *Ferri-Ferrocyan*elektrode um keine einfache Ladungsänderung handelt, sondern daß damit eine *Umlagerung der Gruppe* verbunden ist, die allerdings unter dem katalytischen Einfluß der Platinelektrode rasch verläuft, während andere Metalle als Elektroden ein ganz anderes Verhalten zeigen. Durch die Umwandlung wird die Langsamkeit des Gesamtvorganges erklärlich. Es wird gezeigt, daß die Jod- und die Ferricyanidelektrode an Pt weder anodisch, noch kathodisch nennenswert polarisierbar sind. Ersetzt man das Pt durch Ag oder Au, so bleibt der Wechsel auf die Jodelektrode ohne Einfluß; die Ferro-Ferricyanidelektrode aber zeigt zwar an beiden Metallen noch den richtigen Buhwert, ist aber, namentlich am Hg, kathodisch wie anodisch stark polarisierbar. Bei den Messungen ist die zu untersuchende Elektrode mittels eines Fadenhebers nach LUGGIN mit der Normalelektrode verbunden. Da das Pt also die eine Teilrk. beschleunigt, muß es auch die Gesamtrk. beschleunigen, was in der Weise gezeigt wird, daß eine Lsg. von Ferricyankalium, Jodkalium, Thiosulfat und Stärke, die von sich aus erst nach 15 Minuten Blaufärbung zeigt, aus einem Neubauertiegel sofort blau ausläuft! Intermediär scheint sich ein Platinosyd zu bilden. Ein kathodisch polarisiertes Pt-Blech vermag, wenn es einige Minuten in konz. Ferricyankaliumlg. gelegen hat, Jodausscheidung hervorzurufen. Baden in Ferrocyanalkaliumlg. macht das Pt wieder inaktiv. Der Vf. schließt aus seinen experimentellen Ergebnissen, daß *Ferro- und Ferricyan konstitutiv verschiedene Gruppen* sind.

Das Gleichgewicht zwischen Jod, Jodkalium, Ferro- und Ferricyankalium wird zahlenmäßig diskutiert. Die Rk., die zur Jodbildung führt, kann nicht sehr weit fortschreiten, wenn nicht Thiosulfat zugefügt wird. Gegen einen solchen Zusatz bestehen zwar theoretische Bedenken, die eingehend diskutiert werden. Eine ausführliche experimentelle Prüfung (s. Original) ergibt indessen, daß der Anwendung der Methode keine größeren Bedenken entgegenstehen. DONNAN und LE ROSSIGNOL (Proceedings Chem. Soc. 19. 120; C. 1903. I. 1204), die die Rk. ebenfalls untersucht und für fünfter Ordnung erklärt haben, haben denselben Kunstgriff benutzt. Deren Verss. bei 34,7° werden nachgeprüft; dabei bleibt die Gesamtkonzentration des KJ konstant, da bei jeder beginnenden Jodausscheidung eine kleine Menge konz. Thiosulfatlg. zugesetzt wird. DONNANs und LE ROSSIGNOLs Werte werden vollkommen bestätigt: die Rk. ist bei 34,7° für das Kaliumferricyanid ungefähr von der zweiten Ordnung, falls man die Gesamtkonzentration dieses Salzes in Rechnung setzt; doch hängen die Konstanten noch von der Anfangskonzentration ab. Jene Autoren hatten geschlossen, daß die aus dem Ferricyan abgespaltenen Ferrionen primär mit dem Jod reagieren. Sie hatten berechnet, daß die Rk. für das Jodion von der dritten Ordnung sei. Beide Schlüsse sind falsch. Falls die  $\text{Fe}'''$ -Ionen wirksam sind, müßte  $\text{CN}'$ -Zusatz die Konstanten verkleinern; statt dessen steigen die Konstanten. Dasselbe gilt für Zusatz von Fluorkalium, das mit  $\text{Fe}'''$  einen Komplex bildet, also hemmen sollte, aber beschleunigt. In bezug auf das Jodkalium ist die Rk., wie zum Schluß gezeigt wird, von der zweiten Ordnung.

Wenn eine Gegenwirkung des Jods vorhanden ist (unvollkommene Irreversibilität), so ist sie im Verhältnis zur Gegenwirkung des Ferrocyanids ganz geringfügig.

Es fragt sich, ob aus dem Jod und dem Ferricyankalium ein Zwischenprod. entsteht. Ein analysierbares *Additionsprodukt aus Jod und Ferrocyanalkalium* nach der Vf. *nicht erhalten*. Der in gelblichgrünen Schuppen auskristallisierende Körper gibt das Jod zu rasch wieder ab. Doch entsteht bei Zutropfen von Jod zu stärkehaltiger Ferrocyanalkaliumlg. zunächst keine Blaufärbung. Wie die Verhältnisse bei Ggw. von Thiosulfat sind, läßt sich nicht sagen.

Um die Reaktionsordnung auf anderem Wege festzustellen, wird das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Anfangskonzentrationen bestimmt (VAN'T HOFF-NOYES). Diese Methode ist der üblichen, auch von DONNAN und LE ROSSIGNOL angewendeten überlegen. Sie führt bei allen Temp. zur ersten Ordnung für die Rk. in bezug auf das Ferricyankalium. Die übliche Methode ergibt bei 25, 15, 6 und 0° für die monomolekularen Konstanten Werte, die mit sinkender Temp. immer konstanter werden, während die dimolekulare Konstante, die bei höheren Temperaturen durch ein Minimum geht und eine ungefähre Konstanz vortäuscht, mit sinkender Temp. immer inkonstantere Werte annimmt. Bei höheren Temp. tritt also eine Störung auf. Ein Wechsel der Reaktionsordnung ist nicht anzunehmen. Mit NaJ ergibt sich dasselbe wie mit KJ: Reaktionsordnung für das Ferricyankalium nach VAN'T HOFF-NOYES 1,0—1,25. Doch reagiert NaJ langsamer als KJ.

Die Geschwindigkeit der Rk. verdoppelt sich bei allen Temp. ungefähr, wenn durch Zusatz eines indifferenten K-Salzes die Konzentration der K-Ionen ungefähr verdoppelt und dadurch die Konzentration des nichtdissoziierten Kaliumferricyanids erhöht wird. Die Dissoziation des Salzes wird in der Weise angenommen, daß der Vorgang  $K_3FeCy_6 = 3K^+ + FeCy_6'''$  überwiegt. Die Zurückdrängung der  $FeCy_6'''$ -Ionen erhöht also die Geschwindigkeit. Da die Dissoziationsverhältnisse des Salzes wenig bekannt sind, wäre es möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß nicht die Konzentration des nichtdissoziierten Salzes, sondern diejenige eines Spaltprod. die Geschwindigkeit regelt.

Werden solche Verss. miteinander verglichen, in denen die Konzentration der K-Ionen die gleiche, die des KJ verschieden ist, so ergibt sich, daß das Jodkalium bei allen Temp. nach der zweiten Ordnung reagiert; ob das J-Ion oder das KJ der wirksame Stoff ist, bleibt unentschieden; doch ist ersteres das wahrscheinlichere. Die Rk. ist also insgesamt von der dritten Ordnung.

Der Vf. resumiert, daß DONNAN und LE ROSSIGNOL richtige Verss. auf Grund von zu einfachen Annahmen falsch interpretiert haben. Die studierte Rk. wird also verzögert durch Ferrocyanid (durch Jod kaum), durch  $FeCy_6'''$  und durch  $OH'$ , beschleunigt durch  $K_3FeCy_6$ ,  $CN'$ ,  $F'$  und  $H'$ . Es liegen Andeutungen für die Entstehung eines Zwischenprod. vor. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 513—78. 21/8. Karlsruhe. Inst. f. physik. u. Elektrochem. Techn. Hochsch.) W. A. ROZE-Greifswald.

**S. Tanatar**, *Umwandlung von Isomeren unter dem Einflusse von chemischer Induktion*. Vf. geht der von SKRAUP entdeckten „Konsonanz“ nach, bei welcher eine exothermische Reaktion öfters eine zweite exothermische hervorruft, so z. B. die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure neben der Einw. von  $H_2S$  auf  $SO_2$ , und stellte sich die Aufgabe, zu untersuchen, ob: 1. alle exothermischen Rkk. eine Umwandlung hervorrufen, und 2. ob auch bei anderen Isomeren dergleichen Umwandlungen beobachtet werden können. — In Betreff des ersten Falles erwies es sich, daß nur gewisse Rkk. eine Umwandlung hervorriefen, so z. B. verursachte die Zers. von Wasserstoffsuperoxyd durch einfaches Kochen, als auch die katalytische Zers. durch Platinschwarz nicht die geringste Umwandlung der Maleinsäure in

Fumarsäure, noch umgekehrt. Der Nachweis von Maleinsäure neben Fumarsäure bestand darin, daß das Cu-Salz der ersten S. im Gegensatz zur zweiten in h. W. etwas löslich, und in der Lsg. das Cu nachweisbar ist. — Die zweite Frage entschied sich positiv; z. B. *Trimethylen* wandelte sich in sein Isomeres „*Propylen*“ um in Ggw. der Rk.:  $2\text{NO}_2 + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ ; die Umwandlung blieb aber aus bei der Rk.:  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ . Näheres aus dem Original. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 806—10. 30/7. [1/5.] Odessa. Univ.-Lab.)

LUTZ.

A. B. Colley, *Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum von Benzol, Toluol und Aceton*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. Phys. Teil. 431; 39. 210; 40. 121; C. 1907. I. 1303; 1908. I. 206; II. 390.) Die elektrischen Spektren des *Benzols* u. *Toluols* zeigten zwei gemeinsame Banden. In den Spektren des *Acetons* und *Toluols* trat ein gemeinsames Band auf, das der Methylgruppe gehören muß. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. Phys. Teil. 228—44. 12/9. Odessa. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Iwan Ostromisslensky, *Über die Nitrierungsprodukte des o-Chlornitrobenzols*. Nach einer alten Angabe von JUNGFEISCH (Ann. Chim. et Phys. [4] 15. 239) soll durch Nitrieren von *Chlorbenzol 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* in zwei Modifikationen ( $\beta$ -labil, F. 43°,  $\alpha$ -stabil, F. 50°) entstehen. Da beide sich chemisch verschieden verhalten, spricht BEILSTEIN (Handbuch, III. Aufl., II., 84) die labile  $\beta$ -Modifikation als *1-Chlor-2,6-dinitrobenzol* an. Diese Deutung war schon deshalb unwahrscheinlich, weil danach die 1,2,6-Verb. durch einfaches Berühren mit einem Krystall der 1,2,4-Verb. in letztere überging. Vf. weist jetzt die Unrichtigkeit dieser Ansicht nach, indem er das wahre *1-Chlor-2,6-dinitrobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$ , darstellt. Es entsteht in geringer Menge neben 1,2,4-Verb. beim Erwärmen von *o-Chlornitrobenzol* mit je 5 Tln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und roter, rauchender  $\text{HNO}_3$ , und läßt sich durch Umkrystallisieren aus Ä. reinigen. Verfilzte Nadelchen. F. 38°, sl. in Ä., Bzl., Chlf., zwl. in k. A. Liefert mit Kalilauge 2,6-Dinitrophenol. Die 1,2,6-Verb. ist sicher nicht mit der labilen  $\beta$ -Modifikation der 1,2,4-Verb. identisch und verändert sich durch Berührung mit Krystallen der 1,2,4-Verb. natürlich nicht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 260—62. 2/9. 1908. [1904—1906.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Iwan Ostromisslensky, *Über die Struktur des Benzols*. I. Über einige „polymorphe“ Modifikationen der aromatischen Verbindungen. Vf. macht zunächst genaue Angaben über die Darst. der labilen  $\beta$ -Modifikation des *1,2,4-Chlordinitrobenzols* (s. vorstehende Abhandlung). Die Schmelzflüsse beider Modifikationen krystallisieren immer in der Form der eingepfzten Krystalle. Beide Modifikationen verhalten sich, entgegen den älteren Angaben, chemisch gleich. Bei der Reduktion entstehen immer zwei stellungsisomere *Chlornitroaniline* vom F. 117,8° und 101—102°. Ersteres liefert durch Diazotieren *p-Chlornitrobenzol*, letzteres *o-Chlornitrobenzol*. Polymorphe Modifikationen konnten bei den *Chlornitranilinen* nicht beobachtet werden. Das von JUNGFEISCH (l. c., s. vorsteh. Ref.) angegebene *Chlornitranilin* vom F. 89° entsteht nicht. Dasselbe war vermutlich aus der übersehenen 1,2,6-Verb. entstandenes 1,2,6-Chlornitranilin. Die beiden Modifikationen des 1,2,4-Chlordinitrobenzols liefern das gleiche 2,4,2,4-Tetranitrodiphenylamin und das gleiche 2,4-Dinitrophenol.

Auch die schon von LAUBENHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 760. 1828) untersuchten *Modifikationen des 1,3,4-Chlordinitrobenzols* wurden untersucht. Beim Umkrystallisieren aus Ä. geht die feste Modifikation immer teilweise in die fl. Modifikation über. Mit wenig absol. A. lassen sich beide trennen. Auch durch Erwärmen der festen Modifikation auf 40—60° und allmähliches Abkühlen wird die

f. Form erhalten. Eine Stellungsisomerie erscheint daher ausgeschlossen. Behandelt man eine äth. Lsg. beider Modifikationen mit  $\text{NH}_3$ , so entsteht neben dem festen 3,6-Chlornitravin (gelbe Nadelchen, F. 124°) eine ölige Modifikation, die bei langem Stehen bernsteingelbe Prismen abscheiden. Diese schmelzen schon bei Handwärme wieder. Ein Stellungsisomeres kann auch hier nicht vorliegen. Möglicherweise beruht die Isomerie auf verschiedener Konstitution der Nitrogruppe. Die Chlordinitrobenzole wirken äußerst heftig auf die Haut ein.

II. Über die Homogenität der o-, bezw. der m-Benzolderivate. Aus später zu besprechenden theoretischen Gründen wurden o-Chlornitrobenzol, m-Chlornitrobenzol, o-Dinitrobenzol, sowie 1,3,4- und 1,2,4-Chlordinitrobenzol in 60 bis 125 Fraktionen kristallisiert. Alle geprüften Verbb. waren vollkommen homogen. Das 1,2,4-Chlordinitrobenzol kristallisiert außer in den schon bekannten rhombischen Prismen in oktaederähnlichen Kristallen, die aber auch zum rhombischen System gehören und die domatische Form darstellen.

III Beitrag zur Kenntnis der beiden chemisch-isomeren 2,4-Dinitrophenole. Vf. glaubt, das 2,4-Dinitrophenol in zwei chemisch-isomeren Modifikationen erhalten zu haben. Behandelt man eine äth. oder alkoh. Lsg. von 1,2,4-Chlordinitrobenzol erst mit  $\text{NH}_3$  (bei 0°) und dann mit KOH, so entsteht ein 2,4-Dinitrophenol in fast farblosen, hellgrünlichen, fluoreszierenden Nadeln (aus A.) vom F. 84,1°, zll. in A. und Ä., swl. in k. W. Die Lsg. in Alkali ist dunkelgelb. — K-Salz. Rötlichgelbe, wasserfreie Nadeln, im durchfallenden Licht violett, sl. in W., wl. in A. und Ä. Ohne die Behandlung mit  $\text{NH}_3$  entsteht das bekannte 2,4-Dinitrophenol vom F. 113—114°. Eine wechselseitige Umwandlung beider Formen ließ sich nicht erreichen. Physikalische Isomerie liegt also nicht vor. Die Art der Isomerie ist noch unaufgeklärt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 263—79. 2/9. 1908. [1904—1906.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

G. Ponzio, Umwandlung des Phenylmononitromethans in Phenyldinitromethan. Durch Umwandlung von Phenylmononitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$ , in Phenyldibrommononitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CBr}_2\text{NO}_2$ , und Einw. von  $\text{KNO}_2$  bei Ggw. von alkoh. KOH auf dieses erhält man das Phenyldinitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHN}_2\text{O}_4$ , natürlich hat diese Methode der Darst. nur eine theoretische Bedeutung gegenüber der früher angegebenen (Gaz. chim. ital. 36. II. 287. 588; C. 1906. II. 1607; 1907. I. 154) aus Benzaloxim. — Das nach WISLICENUS u. ENDRES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1755; C. 1902. II. 18) bereitete Na-Salz des Phenylmononitromethans,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaNO}_2$  (Ausbeute 11 g Na-Salz aus 11,7 g Benzylecyanid u. 9,1 g Äthylnitrat) wurde in verd., wss. Lsg. in eine überschüssige alkal. Lsg. von Br unter Eiskühlung gegossen. Das so als nicht ganz analysenreines farbloses Öl gewonnene Phenyldibrommononitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CBr}_2\text{NO}_2$ , wurde (5 g) in wenig absol. A. gel., mit einer konz., wss. Lsg. von  $\text{KNO}_2$  (1 Mol.) und einer Lsg. von KOH (2 Mol.) in 5 Tln. absol. A. am Rückflüßkühler im Wasserbade erhitzt. Das so gewonnene Phenyldinitromethankalium,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CKN}_2\text{O}_4$  (Ausbeute 1,5 g), gibt in wss. Lsg. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Phenyldinitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHN}_2\text{O}_4$ , weiße Nadeln (aus PAe.), F. 79°. (Gaz. chim. ital. 38. II. 417—20. 1/10. [Juni.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. J. Slijper, Krystallographische Untersuchungen der isomeren Acet- und Benzotoluide. 1. o-Acettoluid. F. 110°. Aus einer Lsg. von Toluol, dem einige Tropfen Aceton beigelegt waren, bei 0°. Rhombisch (bipyramidal), 2,4004 : 1 : 0,3545, D.<sup>16</sup> 1,168. Positive Doppelbrechung. — 2. m-Acettoluid. F. 66°. Aus wss. Lsg. durch langsames Verdampfen. Monoklin (prismatisch), 1,3452 : 1 : 0,7940,  $\beta = 105^\circ 15'$ , D.<sup>16</sup> 1,141. Positive Doppelbrechung. — 3. p-Acettoluid. F. 147°. Aus einer Äthylacetatlg. von PANEBIANCOS  $\alpha$ -Modifikation. Monoklin (prismatisch),

1,2175 : 1 : 0,7868,  $\beta = 106^\circ 7'$ . Sehr vollkommene basische Spaltbarkeit.  $D^{15}$  1,212. Positive Doppelbrechung. — 4. *o*-Benzoluid. F. 142—143°. Aus verschiedenen Lösungsmitteln rhombische Nadeln; 1,8469 : 1 : 0,2810. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, weniger vollkommen nach {001},  $D^{15}$  1,205. Positive Doppelbrechung. — 5. *m*-Benzoluid. F. 125°. Aus einem Gemenge von Essigäther u. A. Monoklin (prismatisch), 0,5302 : 1 : 0,3673,  $\beta = 91^\circ 9'$ ,  $D^{15}$  1,170. Negative Doppelbrechung. — 6. *p*-Benzoluid. F. 157°. Aus Acetonlsg. Rhombisch (bipyramidal), 2,8607 : 1 : 1,0815,  $D^{15}$  1,202. — Zwischen den Stellungsisomeren besteht kein Isomorphismus, die Metaverb. ist die wenigst symmetrische. (Mitteilungen a. d. mineral.-geolog. Inst. d. Reichsuniv. zu Groningen 1. II. 1—30; Ztschr. f. Kristallogr. 45. 405—9. 22/9. Ref. VAN CALKER.) ETZOLD.

John Kenneth Harold Inglis und Fred Wootton, *Die elektrolytische Chlorierung von Salzen organischer Säuren*. Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumchlorid und dem Kaliumsalz einer organischen S. ist die Möglichkeit einer Rk. zwischen den beiden Anionen gegeben, wobei Halogensubstitutionsprodd. der organischen S. erhalten werden können, wenn diese nicht zu leicht oxydiert wird. So entsteht aus benzolsulfosaurem Kalium neben einem Gemisch von Tri- u. Tetrachlorchinon ein nicht zu trennendes Gemisch von mono-, di- u. wahrscheinlich auch trichlorbenzolsulfosaurem Kalium. Zur Durchführung eines Vers. wurde die sd. Lsg. von 10 g benzolsulfosaurem K und 20 g KCl in 130 ccm W., die zum Schutz vor kathodischer Reduktion in eine poröse Zelle gebracht wurde, unter Anwendung einer Pt-Anode mit  $7\frac{1}{2}$  Ampèrestunden behandelt; die Zelle war von einer KCl-Lsg. umgeben. Ersetzt man KCl durch KBr, so entsteht nur Tetrabromchinon und Bromat, aber keine Brombenzolsulfosäure; aus KJ wird nur J frei, das aber nicht mit der Benzolsulfosäure in Rk. tritt. Das Ergebnis der Elektrolyse hängt auch von der Form der Anode ab, da eine Elektrode aus Platiniridiumdrahtnetz viel kleinere Ausbeuten ergab, als eine solche aus Folie. (Proceedings Chem. Soc. 24. 174—75. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1592—94. Sept. Reading. Univ.-College.) FRANZ.

Thomas Percy Hilditch, *Aromatische  $\alpha$ -Disulfone*. Disulfone, die zwei S-Atome unmittelbar verbunden enthalten, sind nur von KOHLER und MAC DONALD (Amer. Chem. Journ. 22. 219; C. 99. II. 719) und von SMILES u. HILDITCH (Journ. Chem. Soc. London 91. 519; C. 1907. I. 1495) hergestellt. Der Vf. fand, daß solche in wechselnden Mengen als Nebenprod. entstehen, wenn man feingepulvertes  $\text{KMnO}_4$  in Eg.-Lsg. auf aromatische Sulfinsäuren einwirken läßt. Hauptprod. ist dabei immer die Sulfosäure. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Disulfon ist gering, wenn man erwärmt oder die Oxydation in h. Eg. durchführt, am besten, wenn man die berechnete Menge von feingepulvertem  $\text{KMnO}_4$  in sehr kleinen Quantitäten zur ständig gekühlten Lsg. unter fortwährendem Schütteln gibt. Man erhält so von 17% bei der *p*-Xylolsulfinsäure bis zu etwa 40% bei der *p*-Toluolsulfinsäure. Am geringsten ist die Ausbeute, wenn eine *o*-Stellung zum Sulfon durch eine Methylgruppe besetzt war. — Die Eigenschaften der  $\alpha$ -Disulfone deuten auf die Konstitution  $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{R}$ , nicht auf eine solche:  $\text{R}\cdot\text{SO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{R}$ , wonach auch in den Sulfinsäuren sechswertiger S anzunehmen ist. Die  $\alpha$ -Disulfone sind kristallisiert, stabil, wenig l. in den meisten Lösungsmitteln u. von hohem F. Chemisch sind sie einigermassen inert. Längeres Kochen mit W. löst sie sehr leicht zu einem Gemisch freier SS. auf; sie werden von k. verd. Alkali nicht angegriffen, mäßig konz. oder h. Alkali zerlegt sie dagegen in ein Gemisch von Sulfinat u. Sulfinat; stärkstes wss.  $\text{NH}_3$  bildet daraus Sulfonamid und Ammoniumsulfonat. Durch h.  $\text{HNO}_3$  entsteht ein Dinitroprod.

*Diphenyl- $\alpha$ -disulfon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ; weiße Nadeln (aus

heißem Bzl.), F. 193—194°; wl. in A. und k. Bzl., l. in heißem Bzl. und Eg.; gibt mit h. konz.  $\text{NH}_3$  Benzolsulfonamid u. benzolsulfinsaures Ammonium. — *Di-p-tolyl- $\alpha$ -disulfon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ; Prismen (aus Bzl.), F. 221° unter Zers.; gibt mit h.  $\text{NH}_3$  p-Toluolsulfonamid u. p-toluolsulfinsaures Ammonium; geht mit h.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) fast vollständig in *Dinitro-p-tolyl- $\alpha$ -disulfon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$ , über; cremfarbige Nadeln, F. unscharf 172—174°, unl. — *Di-p-phenetyl- $\alpha$ -disulfon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ ; kleine Nadeln, F. 208° unter Zers.; Löslichkeit wie die vorhergehenden. — Aus *p-Xylolsulfonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$  (dargestellt aus p-Xylol und  $\text{SO}_2$  in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ , F. 85°; nebenbei entsteht p-Xylolsulfoxyd) entsteht *Di-p-xylol- $\alpha$ -disulfon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ , weiße Nadeln, F. 199°. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1524—27. Aug. Org. Chem. Lab. Univ. Coll. London.)

BLOCH.

Emil Fischer, *Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen*. Die Schwierigkeiten bei der Darst. der Chloride der Phenolcarbonsäuren, daß die Chloride des Phosphors nicht nur die Carboxyle, sondern auch die OH-Gruppen angreifen u. P-haltige Prodd. geben, zeigen sich auch bei der Synthese von tyrosinhaltigen Polypeptiden. Sie wurden überwunden durch Anwendung der Carbomethoxyverbindungen (vergl. auch S. 1251). Bei der Behandlung der k. alk. Lsg. mit Chlorkohlensäuremethylester werden die Phenolgruppen in Carbomethoxygruppen verwandelt, und die entstehenden Verb. geben mit  $\text{PCl}_5$  in normaler Weise Säurechloride. Mit letzteren kann man manche der für das Benzoylchlorid bekannten Synthesen ausführen, und zum Schluß lassen sich durch Verseifung mit k. Alkali die ursprünglichen Phenolgruppen regenerieren. So kombiniert sich das Chlorid der Carbomethoxy-p-oxybenzoesäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$ , mit Glykokollester zum *p-Carbomethoxyoxybenzoylglyceinester*,  $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , der durch Verseifung in *p-Oxyhippursäure* (*p-Oxybenzoesäure*),  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , verwandelt wird. Das Chlorid der *Tricarbomethoxygallussäure*,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ , reagiert mit p-Oxybenzoesäure zu einem Prod., durch dessen Verseifung ein Körper entsteht, der wohl *Galloyl-p-oxybenzoesäure*,  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , ist (der Ausdruck *Galloyl* für das Radikal der Gallussäure,  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}$ , dürfte richtiger sein, als der zuweilen dafür gebrauchte Ausdruck *Gallyl*, der für das Alkoholradikal  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2$  reserviert werden sollte). Die *Tricarbomethoxygallussäure* kann auch partiell verseift werden zu *Dicarbomethoxygallussäure*,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (vermutlich wird das in p-Stellung befindliche  $\text{CH}_3$  losgelöst). Diese gibt mit dem Chlorid der *Tricarbomethoxygallussäure* ein amorphes Gemisch, in welchem der Vf. erhebliche Mengen von *Pentacarbomethoxydigallussäure* vermutet. Bei vorsichtiger Verseifung liefert diese neben Gallussäure eine kristallisierende Säure, welche Leimlsg. fällt, und welche der Vf. als *Digallussäure*,  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , ansieht. Ihre Trennung von der Gallussäure ist jedoch nicht vollständig gelungen.

Diese Methode der Synthese von Derivaten der Phenolcarbonsäuren dürfte auch auf aliphatische Oxy Säuren übertragbar sein. Die gleiche Methode erwies sich als leicht ausführbar bei der *p-Oxybenzoe*-, *Protocatechu*-, *Gallus*- und *Vanillinsäure*, dagegen verläuft sie bei der *Salicylsäure* unvollkommen; offenbar hängt das zusammen mit der o-Stellung des Hydroxyls, bezw. der besonderen Struktur der *Salicylsäure*. Bei den *Salicylsäureestern* fällt diese Schwierigkeit offenbar fort (vgl. DRP. 58 129 und Zusätze).

Experimenteller Teil (vgl. auch den theoretischen Teil). *p-Carbomethoxyoxybenzoesäure*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$  (Mol.-Gew. 196,06) =  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; aus einer gekühlten Lsg. von 5 g p-Oxybenzoesäure in 64 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH beim Schütteln

mit 3,8 g Chlorkohlensäuremethylester in 2—3 Portionen; man säuert nach Verschwinden des Geruchs sofort mit verd. HCl an; farblose Nadelchen (aus Aceton + h. W.), F. 179° (korr.), ll. in Ä., A., Aceton, Essigester, Chlf., zll. in Bzl., swl. in W., fast unl. in Lg.; wird durch k., überschüssige,  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH leicht in p-oxybenzoesaures Na übergeführt; gibt, trocken und fein zerrieben, mit  $1\frac{1}{4}$  Mol.  $\text{PCl}_5$  beim Schütteln und gelindem Erwärmen *p-Carbomethoxyoxybenzoylchlorid*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}$  (214,5), farblose, radial angeordnete Nadeln (aus 3 Tln. h., hochsd. Lg.), F. 82—83° (korr.), destilliert unzers. unter 10—15 mm Druck; sl., an der Luft beständig, wird von W. schwer benetzt u. erst beim Erwärmen gelöst, gibt mit 3—4 Tln. A. beim Erwärmen ein Öl, wahrscheinlich den Äthylester der p-Carbomethoxyoxybenzoesäure. — *p-Carbomethoxyoxybenzoylglycinäthylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$  (281,12); aus 5,5 g Glykokoll-ester in 30 ccm trockenem Ä. u. einer äth. Lsg. von 5 g p-Carbomethoxyoxybenzoylchlorid; farblose Blättchen (aus 10 Tln. h. Ä.), flockige Nadelchen (aus h. W.), F. 63° (korr.); sl. in Bzl., Chlf., Essigester, A. und Aceton, ll. in h. Lg., wl. in h. W.; gibt (1,4 g) mit 20 ccm  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH *p-Oxyhippursäure*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$  (195,08), mit welcher wohl die *p-Oxybenzoesäure* identisch ist; farblose, dünne Prismen (aus 20 Tln. h. W.), schm. gegen 238° (240° korr.) zu einer gelbroten Fl., die sich bald unter Gasentw. u. Dunkelrotfärbung zers.; zll. in h. A., wl. in h. Aceton u. Essigester, unl. in Ä., Bzl., PAe. und Chlf.; die wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  schwache Braunfärbung, mit MILLONs Reagens Rotfärbung. — Aus p-Carbomethoxyoxybenzoylchlorid in alkal. Lsg. und Glykokoll entsteht wahrscheinlich Carbomethoxy-p-oxybenzoylglycin.

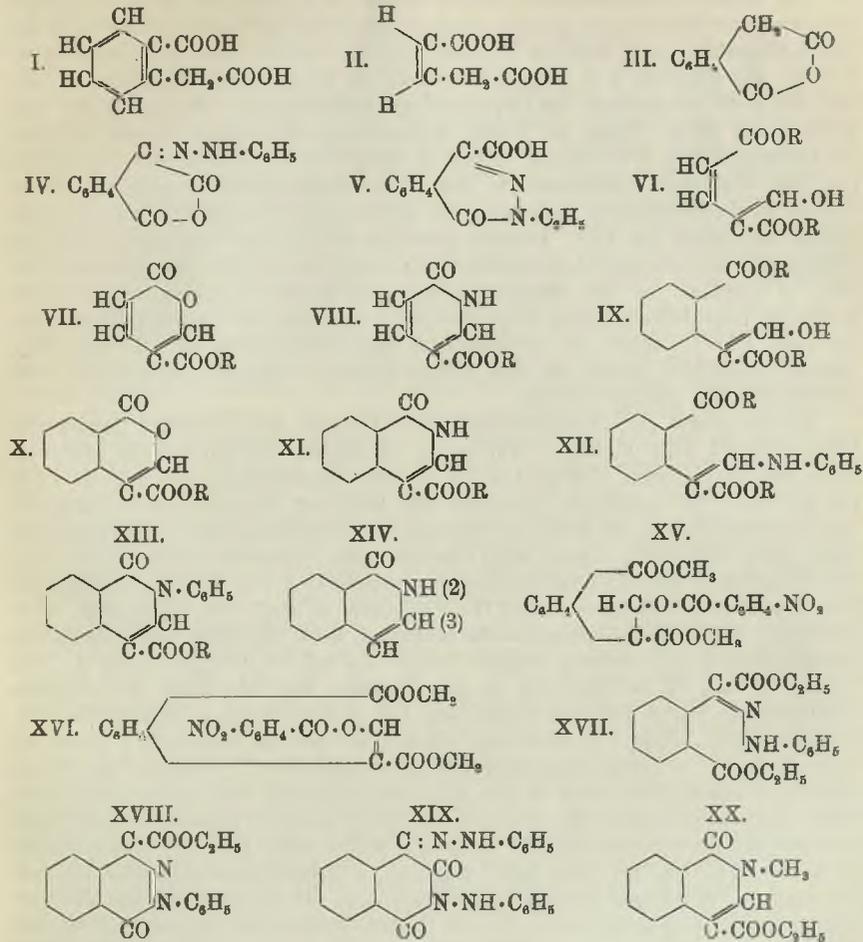
*Dicarbomethoxyprotocatechusäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_8$  (270,08) =  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ; aus 5 g Protocatechusäure, gel. in 58 ccm  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH (gute Kühlung) und 3 g Chlorkohlensäuremethylester unter Schütteln, 29 ccm  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH und nochmals 3 g Chlorester; farblose Nadelchen (aus h. Aceton + h. W.), F. 165—166° (korr.), sl. in k. Aceton und Essigester, l. in Ä., A., Bzl. und Chlf., fast unl. in Lg., zwl. in h. W.; gibt mit  $1\frac{1}{4}$  Mol.  $\text{PCl}_5$  verrieben und erwärmt das *Chlorid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_7\text{Cl}$  (288,52) =  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ ; weiße, meist büschelförmig verwachsene Nadeln (aus 30 Tln. h., hochsd. Lg.), F. 118° (korr.), ll. in den organischen Lösungsmitteln außer Lg.

Gallussäure gibt, in W. aufgeschlämmt, mit NaOH u. Chlorkohlensäuremethylester im H-Strom (Rühren mit der Turbine) *Tricarbomethoxygallussäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{11}$  (344,09) =  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ; weiße, dünne, meist zu Büscheln verwachsene Prismen (aus 4—6 Tln. Aceton oder A.), büschelförmige Nadelchen (aus h. W.), sintert bei ca. 130°, F. 136—141° (korr.), ll. in k. A., Aceton, Essigester, Chlf. und Ä., in h. Bzl., fast unl. in Lg., läßt sich mit Br bromieren; gibt mit *Pyridin* ein in W. ll. Salz, das durch überschüssiges Pyridin bald unter  $\text{CO}_2$ -Entw. zers. wird (bei 65—70° Ablösung der 3 Carbomethoxygruppen). Gleichartig entsteht aus Gallussäure und Chlorkohlensäureäthylester *Tricarbäthoxygallussäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$  (386,14) =  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ; farblose, glänzende Blättchen (aus Methylalkohol + W.), F. 96—97° (korr.), sl. in organischen Lösungsmitteln, l. in h. Lg. Tricarbomethoxygallussäure wird beim Erhitzen mit 20%ig. HCl oder mit k.  $\frac{1}{4}$ -n. Alkali oder  $\frac{1}{4}$ -n.  $\text{NH}_3$  oder beim Stehen mit Sodalsg. verseift zu Gallussäure (und Methylurethan,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , bei Anwendung von  $\text{NH}_3$ ); werden 20 g Tricarbomethoxygallussäure und 116,3 ccm  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH in einer H-Atmosphäre 1 Stde. bei 20° stehen gelassen, so bildet sich *Dicarbomethoxygallussäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_9$  (286,08); mkr. bikonvexlinsenartige Krystalle (aus 2—3 Tln. h. W.), F. 160° (korr.); ll. in k. Ä., A., Aceton, Essigester, swl. in Chlf. und Bzl., fast unl. in Lg.; die wss. Lsg. färbt sich durch  $\text{FeCl}_3$  dunkelgrün, durch KCN allmählich rot. — Aus 50 g Tricarbomethoxygallussäure u. 38 g  $\text{PCl}_5$  entsteht *Tricarbomethoxygallylchlorid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{Cl}$  (362,53) =  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ ; Nadeln (aus viel h., hochsd. Lg.), F. 86°

(korr.), sll. in k. Aceton, Essigester und Chlf.; l. in 20 Tln. k. Ä., zwl. in h. Lg.; färbt sich beim Erhitzen mit Dimethylanilin blauviolett; gibt in äth. Lsg. mit  $\text{NH}_3$  einen weißen, in W. ll. Nd.; gibt, in trockenem Ä. mit 4 Mol. Anilin *Tricarbo-methoxygallussäureanilid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{N}$  (419,14) =  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ ; häufig an beiden Enden zugespitzte, zu Büscheln verwachsene Nadelchen (aus h. A.), Nadeln (aus Bzl.), F. 175—176° (korr.); ll. in Aceton, swl. in h. W., zwl. in A., ll. in h. Essigester und Chlf., fast unl. in Ä. — *Tricarbo-methoxygalloyl-p-oxybenzoesäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{13}$  (464,12) =  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus 5 g p-Oxybenzoesäure in 32 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, etwas W. (gute Kühlung) und 10 g Tricarbo-methoxygalloylchlorid, gel. in 300 ccm trockenem Ä. in 6 Portionen, und 27,6 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH unter Schütteln; dünne, zu Büscheln verwachsene Prismen, F. 165° (korr.), ist krystallisiert wl. in Äther; wl. in h. Wasser, zwl. in k. Alkohol, sll. in k. Aceton, ll. in Essigester u. Chlf.; gibt (auch im rohen Zustand) mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{NH}_3$  im H-Strom bei Zimmertemp. *Galloyl-p-oxybenzoesäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$  =  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ; mkr., schräg abgeschnittene Tafeln (aus 2 Tln. Aceton und 3 Tln. W.) mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser; gezackte Täfelchen oder dünne Prismen (aus Aceton + W.); schm gegen 260° (korr.) unter Schäumen und Schwarzfärbung; swl. in h. W., Bzl., Ä., unl. in Paë., ll. in h. Essigester, k. A. und Aceton; die alkal. Lsg. färbt sich an der Luft braun; Färbungen mit  $\text{FeCl}_3$  und KCN ähnlich der Gallussäure; wird mit  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH auf dem Wasserbad hydrolysiert zu Gallussäure und p-Oxybenzoesäure. — *Digallussäure*(?),  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$ ; farblose, dünne Prismen oder Nadeln; schmeckt anfangs bittersauer und adstringierend, später anhaltend süß; schm. gegen 275—280° unter Schäumen und Dunkelfärbung; zll. in h. W., die wss. Lsg. gibt mit Leimlsg. Fällung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2875—91. 26/9. [10/8.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

W. Dieckmann und Wilhelm Meiser, *Über Homophthalsäureester, Oxymethylenhomophthalsäureester und die aus ihm entstehenden Isocumarin- und Isocarbostyrid-derivate*. Da der *Homophthalsäureester* (I.) als Benzoderivat des *Glutaconsäureesters* (II.) erscheint, untersuchten Vff., ob sich die hervorragende Reaktivität des letzteren bei ersterem wiederfindet; es zeigte sich jedoch, daß die Methylengruppe des cyclischen Esters weder alkylierbar ist, noch mit Diazoniumsalzen kuppelt, daß also die *Benzolbindung weniger reaktivierend wirkt*, bezw. die *reaktivierende Wirkung der Carbonylgruppe nur in geringerem Grade fortzupflanzen vermag*, als die *Äthylenbindung*. Dagegen ist das *Anhydrid* (III.) der *Homophthalsäure* (ebenso wie nach GABRIEL das Imid) kuppelungsfähig, wodurch die *Erhöhung der Reaktivität durch Ringschluß* von neuem dokumentiert wird. Das *Benzolazohomophthalsäureanhydrid* (*Phthalonsäureanhydridphenylhydrazon*, IV.) liefert bei der Spaltung mit SS. oder Alkalien die *3-Phenylphthalazon-1-carbonsäure* (V.). Im Gegensatz zum Glutaconsäureester, der mit Natriumäthylat in komplizierter Weise reagiert (v. PECHMANN, BAUER, OBERMILLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2113; C. 1904. II. 436), liefert der *Homophthalsäureester* mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in normaler Weise ein Naphthalinderivat, über welches demnächst berichtet werden soll. — Die *Oxymethylen-derivate des Glutacon- und des Homophthalsäureesters* zeigen dagegen weitgehende Analogie. Wie man ersteres (VI.) in  $\alpha$ -Pyronecarbon-(Cumalin-)säureester (VII.), bezw. mittels  $\text{NH}_3$  oder Aminen in  $\alpha$ -Pyridoncarbonsäure (VIII.) u. deren N-Alkylderivate überführen kann, erhält man aus dem leicht aus *Homophthalester* u. Ameisensäureester darstellbaren *Oxymethylen-derivat* IX. analog — u. zwar anscheinend noch leichter — den *Isocumarin-4-* (X.) und *Isocarbostyrid-4-carbonsäureester* (XI.) und dessen 2-Alkylsubstitutionsprodd. Nur bei der Einw. von Anilin gelang es jedoch, die als Zwischenprodd. anzunehmenden Aminomethylen-, bezw. Alkylaminomethylenhomophthalester zu fassen; doch ging auch der *Phenylaminomethylenhomophthalester*

(XII.) bereits beim Erhitzen für sich oder mit Anilin in *2-Phenylisocarbostyryl-4-carbonsäureester* (XIII.) über. — Die Isocumarin-, Isocarbostyryl- und 2-Alkylisocarbostyryl-4-carbonsäuren zeigen mit den bereits bekannten 3-Derivaten auch bezüglich der Haftfestigkeit des Carboxyls große Analogie; doch tritt ein Unterschied



bei allen den Rkk. zutage, bei welchen der Isocumarinring aufgespalten wird; vermutlich beruht diese Differenz darauf, daß der 4-Säure die leicht veränderliche *Oxymethylenhomophthalsäure*,  $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{:CH}\cdot\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , der 3-Säure aber die viel beständige  $\alpha$ -Oxyzimt-o-carbonsäure,  $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{:C}(\text{OH})\cdot\text{COOH})$ , zugrunde liegt, die von Alkali erst bei langem Erwärmen in Oxalsäure u. o-Toluylsäure gespalten wird, während die isomere S. viel leichter in Ameisensäure und Homophthalsäure zerfällt. Aus diesem Grunde verläuft die Umwandlung von Isocumarin-4-carbonsäure (X.) in Isocarbostyryl-4-carbonsäure (XI.) mit  $\text{NH}_3$  in der Kälte zwar glatt, während in der Wärme gleichzeitig  $\text{CO}_2$ -Abspaltung und B. von *Isocarbostyryl* (XIV.) eintritt, u. man beim Kochen der S. X. mit Anilin ausschließlich *2-Phenylisocarbostyryl* erhält. Fertig gebildete *2-Phenylisocarbostyryl-4-carbon-*

säure verliert dagegen beim Erhitzen mit Anilin kein  $\text{CO}_2$ . — Die Erwartung, daß der Oxymethylenhomophthalsäureester ähnliche Isomerieerscheinungen aufweisen würde, wie nach W. WISLICENUS der Oxymethylenphenylessigester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOR}$ , hat sich nur teilweise erfüllt. Der ölige, starke  $\text{FeCl}_3$ -Rk. zeigende Ester IX. war weder zu isomerisieren, noch in kristallisierte Form zu bringen; dagegen konnten seine Acylderivate, speziell die *m*-Nitrobenzoate des Oxymethylenhomophthalsäuremethylesters, in 2 isomeren Formen erhalten werden. Die in Ä. entstehende  $\alpha$ -Verb. war schwerer l. u. schmolz höher als die in wss. Lsg. erhältliche  $\beta$ -Verb. (bei den *m*-Nitrobenzoaten des Oxymethylenphenylessigesters ist gerade das Umgekehrte der Fall). Wenn die beiden Acylderivate geometrisch isomer im Sinne der Formeln XV. u. XVI. wären, sollten sie durch Erhitzen ineinander überführbar sein oder doch beim Umwandeln in den Isocumarin-4-carbonsäureester (X.) Unterschiede in der Leichtigkeit aufweisen, mit welcher dieser Ringschluß vor sich geht. Beides war nicht der Fall, vielmehr scheinen die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form bei gleicher Temperatur in Isocumarin-4-carbonsäuremethylester und *m*-Nitrobenzoesäuremethylester zu zerfallen. — Mit Diazoniumsalzen kuppelt der Oxymethylenhomophthalsäureester ohne Schwierigkeit, doch geht das entstehende Phthalonsäureesterphenylhydrazon (XVII.) sofort in 3-Phenylphthalazon-1-carbonsäureester (XVIII.) über; letzterer Ringschluß konnte bei dem fertigen Hydrazon ebenfalls leicht, z. B. durch Kochen mit Eg., erreicht werden.

Bei der Darst. der Homophthalsäure nach GRAEBE und TRUEMPY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 375; C. 98. I. 842) ist es vorteilhaft, das Kochen der Phthalonsäure mit  $\text{HJ} +$  rotem Phosphor auf 4—6 Stdn. auszudehnen; die reine S. schm. erst bei 180—181°. — Als ihr Äthylester (Kp. 290°) mit Benzylbromid u.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ -Lsg. digeriert wurde, fiel  $\text{NaBr}$  aus und entstand Äthylbenzyläther, doch wurde der Ester nicht benzyliert; ebenso blieb derselbe beim Vermischen seiner alkoh. Lsg. mit Na-Acetat u. Benzoldiazoniumchlorid unverändert. Unter gleichen Bedingungen ging das Homophthalsäureanhydrid (III.) dagegen in eine Verb.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2$  über, in welcher das Benzolazohomophthalsäureanhydrid, bezw. das Phthalonsäureanhydridphenylhydrazon (IV.) vorliegt; rotgelbe Nadeln aus Bzl.; F. 199°; wl. in A., Ä., Eg., leichter in Bzl., zll. in Chlf., unl. in wss. Alkalien; wird von alkoh. Kali dagegen unter B. eines Salzes gel., aus dessen wss. Lsg. Mineralsäuren 3-Phenylphthalazon-1-carbonsäure (V.) fällen, die man auch durch Erwärmen mit konz.  $\text{HCl} +$  etwas Eg. erhalten kann. — Oxymethylenhomophthalsäureäthylester (IX.) entsteht aus Homophthal- + Ameisensäureester in äth. Lsg. bei Gegenwart von Natrium als dickfl., stark sauer reagierendes Öl, das sich mit  $\text{FeCl}_3$  intensiv blauviolett färbt; geht langsam bei gewöhnlicher Temp., innerhalb von 2 Stdn. bei 100°, ziemlich rasch auch bei Ggw. von SS. oder verd. Alkalien in Isocumarincarbonsäure-4-äthylester (X.) über. — Mit Benzoldiazoniumchlorid bei Ggw. von K-Acetat kuppelt die Oxymethylenverb. momentan unter B. von 3-Phenylphthalazon-1-carbonsäureäthylester (XVIII.); kleine Prismen aus 70%ig. A.; F. 115°; ll. in organischen Solvenzien, kaum l. in W.; Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  farblos; zeigt die BUELOWSCHE Rk. nicht. — Der aus Phenylphthalazoncarbonsäure dargestellte Methylester schm. bei 114°, also auffälliger Weise etwas niedriger als der Äthylester. — Das zum Vergleich aus Phthalonsäureäthylester hergestellte Phenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , fällt aus 70%ig. A. in Krystallen vom F. 111° aus; ll. in organischen Solvenzien, kaum l. in W.; wird durch Kochen mit Eg. in Phenylphthalazoncarbonsäureester, durch Verseifen mit Alkalien in 3-Phenylphthalazon-1-carbonsäure selbst übergeführt; die intensiv gelbrote Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt, frisch bereitet, die BUELOWSCHE Rk., entfärbt sich aber beim Stehen rasch. Nebenprod. des Phenylhydrazons ist eine wahrscheinlich als Phenylhydrazon des Phthalonylphenylhydrazids (XIX.) aufzufassende Verb.  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ , die man in größerer Menge durch Erwärmen von Phthalonsäureester

mit Phenylhydrazin in Ä. + Eg., ferner auch aus Phthalonsäureanhydridphenylhydrazon, nicht aber aus Phenylphthalazoncarbonsäureester, durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoh.-essigsaurer Fl. gewinnen kann. Gelbe Nadeln aus Bzl.; F. 218—219°; swl. in A., Ä., leichter in Eg., Bzl., zll. in Chlf.; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotgelb, zeigt die BUELOWache Rk.

Das Na-Salz des Oxymethylenhomophthalsäuremethylesters, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Na, ist ein in W. mäßig, in A. wl., krystallinisches Pulver, das beim Zerlegen den ebenfalls öligen, freien Methylester liefert, der analog dem Äthylester leicht in Isocumarin-4-carbonsäuremethylester übergeht. — Mit Cu-Acetat bildet er (im Gegensatz zum Äthylester) ein krystallisiertes Cu-Salz, (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu. Hellgrüne Krystalle aus Bzl.; F. 124°; wl. in Ä., zll. in A., Bzl., Chlf.; färbt sich, ebenso wie der freie Ester, in A. mit FeCl<sub>3</sub> intensiv violett. — Durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf das Na-Salz wurde in eisgekühltem, absol. Ä. das *a-m-Nitrobenzoat des Oxymethylenhomophthalsäuremethylesters*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, erhalten, das aus Methylalkohol in kurzen Prismen vom F. 139° krystallisiert; wl. in A., Ä., Lg., leichter in Bzl., zll. in Chlf. — Die in wss. Lsg. darstellbare *b-Verb.* krystallisiert aus Methylalkohol in zu Büscheln vereinigten prismatischen Nadeln vom F. 98° und ist weit leichter l. als die *a-Verb.* — Bei 120—130° blieben beide Isomere unverändert, bei etwa 140° lieferten sie ein Gemisch von m-Nitrobenzoesäuremethylester mit Isocumarin-4-carbonsäuremethylester. — Der Isocumarin-4-carbonsäureäthylester (X.) wird aus dem Oxymethylenhomophthalsäureäthylester am besten durch 2-stdg. Erwärmen auf 100° gewonnen; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt dieselbe Umwandlung glatt in den wss. Lsgg. der Alkalisalze. Nadeln oder mkr. Prismen aus 90%ig. A.; F. 67—68°; ll. in organischen Solvenzien, unl. in W.; zeigt keine FeCl<sub>3</sub>-Rk., kuppelt nicht mit Diazoniumsalzen; wird durch sd., methylalkoh. Kali in Ameisensäure und Homophthalsäure gespalten. — Der analog dargestellte Methylester, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>, krystallisiert in Nadeln vom F. 97°. — Die durch längeres Erwärmen ihrer Ester oder auch des Oxymethylenhomophthalsäureesters mit konz. HCl, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Eg., dargestellte freie Isocumarin-4-carbonsäure fällt aus Sprit oder Eg. in Nadeln vom F. 244° aus; zwl. in h. W., wl. in A., Ä., Bzl., Eg., ll. in Chlf.; zerfällt beim Erhitzen nur partiell in CO<sub>2</sub> u. Isocumarin, das man auch durch Kochen der S. mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, am besten jedoch durch Erhitzen des trocknen Ag-Salzes der S. gewinnen kann. — Durch Erwärmen mit überschüssigem Alkali wird die Isocumarin-4-carbonsäure schnell und glatt in Ameisensäure und Homophthalsäure gespalten, durch Einw. von NH<sub>3</sub> schon in der Kälte in Isocarbostyryl-4-carbonsäure, durch Kochen mit Anilin unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in 2-Phenylisocarbostyryl übergeführt. — Der Isocarbostyryl-4-carbonsäureäthylester (XI.) scheidet sich aus der beim Übergießen von Oxymethylenhomophthalsäureäthylester mit konz. NH<sub>3</sub> entstehenden gelblichen Lsg. in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher in Krystallen ab; verfilzte Nadeln aus A.; F. 227°; wl. in A., Ä., Bzl., kaum l. in W.; zeigt keine FeCl<sub>3</sub>-Rk. Entsteht auch bei der Einw. von NH<sub>3</sub> auf Ester X. — Isocarbostyryl-4-carbonsäure (XI.) fällt in Form ihres wl. NH<sub>4</sub>-Salzes aus den ammoniakal. Lsgg. der Isocumarin-4-carbonsäure aus; erwärmt man diese Lsgg., so bilden sich gleichzeitig erhebliche Mengen Isocarbostyryl (XIV.). Aus ihren Estern wurde die S. durch Verseifen mit alkoh. KOH gewonnen. Nadeln aus Eg.; F. 290° unter Gasentw.; zerfällt auch bei raschem Dest. größtenteils in Isocarbostyryl und CO<sub>2</sub>; zeigt wenig deutliche FeCl<sub>3</sub>-Rk. — 2-Methylisocarbostyryl-4-carbonsäureäthylester (XX.), aus Oxymethylenhomophthalsäure- oder Isocumarin-4-carbonsäureäthylester und Methylamin; Nadeln aus Methylalkohol; F. 98°; ll. in A., Bzl., wl. in Ä., Lg., kaum l. in W. — Wird von alkoh. Kali zur Säure, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, verseift, die sich auch durch Einw. von Methylamin auf Isocumarin-4-carbonsäure in der Kälte gewinnen läßt. Nadelchen aus Eg.; F. 262°; ll. in A.,

wl. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in k. W. — Der *Phenylaminomethylenhomophthalsäureäthylester* (XII.) entsteht aus dem Oxymethylenhomophthalsäureester durch Umsetzung mit Anilin bei mehrtägigem Stehen in der Kälte oder 5—10 Min. langem Kochen; sehr glatt wird er auch durch Einw. von Anilinchlorhydrat auf eine frisch bereitete wss.-alkoh. Lsg. der Kaliumverb. des Oxymethylenesters erhalten. Nadelchen aus 90%ig. A.; F. 102,5°; ll. in organischen Solvenzien, kaum l. in W.; wird durch alkoh. Kali bereits in der Kälte in 2-Phenyl-4-isocarbostyryl-4-carbonsäure verwandelt; durch ca. 2-stdg. Kochen mit Anilin oder Erhitzen für sich auf 220° geht der Ester unter Abspaltung von A. in den 2-Phenylisocarbostyryl-4-carbonsäureäthylester (XVIII.) über, der auch direkt aus dem Oxymethylenhomophthalsäureäthylester durch längeres Kochen mit Anilin oder aus dem Isocumarin-4-carbonsäureäthylester schon durch kurzes Erwärmen mit Anilin erhältlich ist. Krystalle aus A.; F. 118°; in organischen Solvenzien etwas schwerer l. als der Ester XVII.; unl. in W. — Wird von alkoh. Kali glatt zur 2-Phenylisocarbostyryl-4-carbonsäure,  $C_{16}H_{11}O_3N$ , verseift; mkr. Nadeln aus Eg., F. 267°; swl. in Ä., Bzl., leichter in A., kaum l. in k. W. Entsteht auch durch Verseifen des Esters XVII. mit Alkali, jedoch nicht beim Kochen von Isocumarin-4-carbonsäure mit Anilin, da hierbei ausschließlich unter  $CO_2$ -Abspaltung das bei 117,5° schm. 2-Phenylisocarbostyryl resultiert; in letzteres geht die S. größtenteils bei schnellem Erhitzen, nicht aber beim Kochen mit Anilin über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3253—69. 26/9. [13/8.] München. Chem. Inst. d. Bayr. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

**E. Grischkewitsch-Trochinowski, Synthese und Eigenschaften der  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -m-tolyläthylmilchsäure.** Analog wie in einer früheren Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 183; C. 1907. II. 145) wurde die Einw. von Zink auf ein Gemisch von *n*- $\alpha$ -Monobrombuttersäureäthylester und *m*-Tolylaldehyd studiert. Alle Bkk. verliefen entsprechend den theoretischen Voraussetzungen. — 15,2 g *m*-Tolylaldehyd, 24,8 g  $\alpha$ -Brombuttersäureester und Zn wurden zur Rk. gebracht. Nach üblicher Zers. des Reaktionsprod. durch W., Ausäthern u. Fraktionieren, wurde der  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -m-tolyläthylmilchsäureester,  $CH_3^3 \cdot C_6H_4 \cdot CH^1(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ , erhalten (Ausbeute 54%) vom Kp<sub>61</sub> 187,5—188°; angenehm riechende, dickflüss. M. — Durch Verseifen mit KOH wurde die  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -m-tolyläthylmilchsäure,  $CH_3^3 \cdot C_6H_4 \cdot CH^1(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ , dargestellt; nadelförmige, krystallinische M. aus W., vom F. 109,5—110°; ll. in Ä., A.; l. in W.,  $CHCl_3$ . —  $K \cdot C_{12}H_{15}O_3 \cdot H_2O$ , Blättchen aus A. —  $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 \cdot 8H_2O$ , Tafeln aus W. —  $Ag \cdot C_{12}H_{15}O_3$ , voluminöser Nd. — Beim Kochen der Säure mit verd.  $H_2SO_4$  oder W. entsteht: 1. das symm. Äthyl-*m*-tolyläthyl,  $CH_3^3 \cdot C_6H_4 \cdot CH^1 : CH \cdot C_2H_5$ , eine angenehm riechende Fl. vom Kp. 208°; D.<sup>16</sup> 0,8901. — *m*-Tolylsäure(?). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 761—69. 30/7. [April.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

**W. Andrijewski, Über die Einwirkung eines Gemisches von Bromessigester und *p*-Tolylaldehyd auf Zink.** Analog wie in einer früheren Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 183; C. 1907. II. 145) wurde die Synthese der  $\beta$ -*p*-Tolyläthylmilchsäure ausgeführt u. Derivate derselben dargestellt. — Ein Gemisch von 49,2 g *p*-Tolylaldehyd, 70 g Bromessigester und Zn wurde 40 Tage lang stehen gelassen, dann mit verd.  $H_2SO_4$  behandelt und der gebildete  $\beta$ -*p*-Tolyläthylmilchsäureester,  $CH_3^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH^1(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , ausgeäthert. Bei der Dest. im Vakuum fand eine geringe Zers. statt; Kp.<sub>19</sub> 178—180°; dickflüss. M. Erstarrt in der Kälte nicht. — Durch Verseifung mit 7—8%ig. Kalilauge oder konz. Barythydrat wurde die  $\beta$ -*p*-Tolyläthylmilchsäure,  $CH_3^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH^1(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , erhalten und mehrfach umkrystallisiert durch Verdunstenlassen einer alkoh. k. Lsg. im Vakuum, da die S. sonst ölig ausfällt. Kleine, nadelförmige Krystalle vom F. 94—95°; bei 130° be-

ginnt eine Zers.; ll. in Ä., A., Bzl., Eg.; l. in h. W., wl. in Pae. Mol.-Gew. 180 für  $C_{10}H_{12}O_8$ . —  $K \cdot C_{10}H_{11}O_8$ , Tafelchen aus A., stark hygroskopisch. —  $Ag \cdot C_{10}H_{11}O_8$ , amorphe, weiße M., l. in h. W. —  $Ba(C_{10}H_{11}O_8)_2 \cdot 2H_2O$ , Prismen aus W.; bei  $120^\circ$  verliert das Salz  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  — den Rest erst bei  $170^\circ$  unter beginnender Zers. — Auch andere Salze wurden dargestellt. — Beim Kochen der S. mit verd.  $H_2SO_4$  entsteht: 1. hauptsächlich p-Methylzimsäure vom F.  $178^\circ$ , welche durch Anlagerung von Brom die Dibromhydro-p-methylzimsäure vom F.  $183^\circ$  gab. 2. in geringer Menge, neben Abspaltung von  $CO_2$ , p-Methylstyrol, identifiziert mit dem bekannten Körper durch das Bromanlagerungsprod.,  $CH_3^4 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ , Dibrom-p-methylstyrol vom F.  $45^\circ$ . — Methylzimsäure wurde auch beim einfachen Erhitzen der S. unter Wasserabspaltung erhalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 770—82. 30/7. [März.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

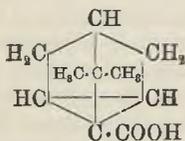
Louis Henry, Über die relative Beständigkeit der cyclischen Gruppen mit mehreren Kohlenstoffatomen. Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 552; C. 1907. I. 1487.) Vf. hat in Gemeinschaft mit P. Bruylants das Verhalten des Dimethylcyclopropylcarbinols,  $\langle (CH_2)_2 \rangle CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ , Kp.  $124^\circ$  und dessen Bromwasserstoffesters,  $\langle (CH_2)_2 \rangle CH \cdot CBr(CH_3)_2$ , Kp.  $153—154^\circ$ , gegen Essigsäureanhydrid, Kaliumacetat und KOH im Vergleich zu demjenigen des Dimethylisopropylcarbinols studiert und die große Beständigkeit der cyclischen Verbb. festgestellt. — Das Dimethylcyclopropylcarbinol geht unter der Einw. von Essigsäureanhydrid in das korrespondierende Acetat,  $\langle (CH_2)_2 \rangle CH \cdot C(OCOCH_3)(CH_3)_2$ , Kp.  $159—160^\circ$ , über. Zur direkten Abspaltung von W. aus dem Mol. des cyclischen Carbinols (s. u.) bedarf es der Einw. von  $P_2O_5$ . Das Dimethylcyclopropylbromid liefert bei der Einw. von Kaliumacetat das bereits erwähnte Acetat, bei der Einw. von pulverisiertem KOH erst nach 8-stdg. Erhitzen im Rohr auf  $170^\circ$  Methylcyclopropyläthylen,  $\langle (CH_2)_2 \rangle CH \cdot C(CH_3) : CH_2$ , Kp.  $77^\circ$ , in einer Ausbeute von 72%. Dieser KW-stoff wird auch, in schlechterer Ausbeute freilich, bei der Einw. von  $P_2O_5$  auf das cyclische Carbinol erhalten. — Dimethylisopropylbromid,  $(CH_3)_2CBr \cdot CH(CH_3)_2$ , bildet bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in der Hauptsache Tetramethyläthylen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 557—61. [28/9.\*]) DÜSTERBEHN.

G. Freylon, Über die  $\alpha$ -Camphoramsäuren. (Forts. von S. 1104.) Um zu erfahren, ob die Camphoramsäuren sich zur Charakterisierung und Identifizierung der Amine, vor allem aber zur Spaltung der racemischen Amine in ihre opt.-akt. Komponenten eignen, hat Vf. Camphersäureanhydrid mit Diäthylamin, Cyclohexylamin, 2-Aminobutan, 4-Aminooctan und  $\alpha$ -Aminoäthylbenzol zu kondensieren versucht. Nur beim Cyclohexylamin trat die gewünschte Kondensation nicht ein. Zur Darst. der Camphoramsäuren wurde die Base einfach mit der molekularen Menge Camphersäureanhydrid gemischt und das Gemisch 5—6 Stdn. im Ölbad, eventuell im Rohr, auf  $110—115^\circ$  erhitzt. Die erkaltete M. wurde sodann mit Ä. und wss. Pottaschelsg. verrieben, das Camphersäureanhydrid rasch abfiltriert, die äth. Schicht entfernt und die wss., alkal. Fl. neutralisiert. Die isomeren  $\beta$ -Camphoramsäuren bildeten sich hier nicht oder nur in geringen, nicht faßbaren Mengen. — Die auf die angegebene Weise dargestellten  $\alpha$ -Camphoramsäuren sind gut kristallisierende Körper von scharfem, ziemlich hohem F., unl. in W., swl. in Ä., zll. in A.; sie eignen sich wohl zur Charakterisierung und Identifizierung der Amine, nicht aber zur Spaltung der racemischen Basen, da sie gegen alkoh. Kalilauge selbst bei  $170—180^\circ$  beständig sind und durch HCl erst nach längerem Kochen verseift werden.

Diäthylamincamphoramsäure,  $COOH \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ , Nadeln aus Bzl. + Pae., F.  $169—170^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ 29'$  (1,3390 g gel. in 15,2429 g absol. A.). — 2-Aminobutanamphoramsäure,  $COOH \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ , Krystalle aus 95\*

Holzgeist, F. 206—208°,  $[\alpha]_{D^{20}} = +28^{\circ} 80'$  (1,3837 g gel. in 19,6924 g absol. A.), lieferte bei der Verseifung mittels 30%ig. HCl die ursprüngliche, optisch-inaktive Base zurück. — *4-Aminooctan-camphor-säure*,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_8\text{H}_{14} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ , Krystalle aus Bzl., F. 177—178°,  $[\alpha]_{D^{20}} = +24^{\circ} 45'$  (0,4927 g gel. in 7,6032 g absol. A.). — *4-Aminooctan*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ , durch Reduktion des Octanon-4-oxims mittels Na und A., Kp.<sub>18</sub> 64—65°, zieht begierig  $\text{CO}_2$  an; Chlorhydrat,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{HCl}$ , Nadeln aus PAe., F. 194—195°. — *Harnstoff*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ , aus dem vorhergehenden Chlorhydrat und Kaliumcyanat, Krystalle aus PAe. und A., F. 166—168°. — *Octanonoxim*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$ , Kp.<sub>20</sub> 116—117°. — *Cyclodihexylamin*, erhalten durch Erhitzen von Cyclohexanon mit Ammoniumformiat nach WAL-LACH, Fl., zieht sehr leicht  $\text{CO}_2$  an, zeigte daher keinen scharfen Kp. — Von sämtlichen  $\alpha$ -Camphor-säuren lieferte nur das Derivat des  $\alpha$ -Aminoäthylbenzols (l. e.) zwei optische Antipoden. (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 278—88. Okt.) DÜSTERB.

Gust. Komppa und S. V. Hintikka, *Über Dehydrocamphenylsäure, resp. Dehydrooxycamphenylsäure*. Die bei der Darst. der Apocamphersäure durch Oxydieren von Camphen mit verd.  $\text{HNO}_3$  zu etwa 1% als Nebenprod. entstehende, mit Wasserdampf flüchtige S. ist — wie schon JAGELKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1498; C. 99. II. 207) vermutete, obwohl er die S. für ungesättigt hielt — identisch mit der *Dehydrocamphenylsäure* (= *Dehydrooxycamphenylsäure*) von WAGNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 29. 124; C. 97. I. 1056) und der Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , die KONOWALOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 718; C. 1907. I. 42) durch Erhitzen der beim Nitrieren des Camphens auftretenden Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}$  mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnen hat. Auf Grund der Molekularrefraktion des Äthylesters dürfte die Säure tricyclisch konstituiert sein und die *Tricyclensäure* von nebenstehender



Formel darstellen. — Zu ihrer Isolierung äthert man die mit Wasserdampf flüchtigen Oxydationsprodd. des Camphens aus dem  $\text{HNO}_3$ -haltigen, mit NCl gesättigten Kondensat wiederholt aus und extrahiert den öligen Rückstand der Ätherlsg. mit konz. Soda. Die Dehydrocamphenylsäure krystallisiert aus verd. A. in bei 148° schm. und bei 262 bis 264° sd. Tafelchen, ist ll. in A., schwerer in Ä., swl. in W (1:5400 Tln. bei 15°); die Sodalsg. entfärbt  $\text{KMnO}_4$  nicht. — Ag-Salz,  $\text{C}_8\text{H}_{13} \cdot \text{CO}_2\text{Ag}$ . Weißer, lichtbeständiger Nd. — Pb-Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$ . In h. W. etwas l., mkr. zugespitzte Nadelchen. — Hg-Salz. Blättchen. — Fe-Salz. Gelbe Nadelchen. — Ca-Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle aus h. W. — *Äthylester* aus dem Ag-Salz u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in Bzl., intensiv esterartig riechende Fl.; Kp.<sub>10</sub> 100—101°;  $D^{20} = 1,0143$ ;  $n_D^{20} = 1,47299$ ; Mol.-Refr. ber. für einen tricyclischen Ester  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$  53,50, gef. 53,70. — Das *Amid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$ , muß durch Erwärmen der S. mit  $\text{PCl}_5$  u. Eingießen des Prod. in konz.  $\text{NH}_3$  dargestellt werden; Blättchen aus Bzl.; F. 114,5°; ll. in A., l. in Ä., wl. in k. W. — *Amidol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}$ . Kurze Nadeln aus Sprit; F. 102—103°; sll. in Aceton, ll. in A., Ä.; swl. in k. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2747—50. 26/9. [Juli.] Helsingfors. Lab. d. Polytechn.) STELZNER.

Heinrich Haensel, *Ätherische Öle*. *Angelicaöl*, terpenfrei, hat  $D^{15} 0,9508$ ,  $\alpha_D = -3,16^{\circ}$ , SZ. 0, EZ. 87,3, nach der Acetylierung 168,1. — *Beifußöl*. Aus dem frischen Kraute von *Artemisia vulgaris* L. dargestellt (Ausbeute 0,0263%), ist tiefbraun gefärbt und riecht stark würzig;  $D^{20} 0,9279$ . Zusatz von 90%ig. A. bewirkt Abscheidung farbloser Blättchen, die sich bei weiterem Zusatz nicht lösen; mit ammoniakal. Silberlsg. tritt deutliche Aldehydrk. ein. — *Birkenrindenöl*, aus der Rinde von *Betula alba* dargestellt (vgl. C. 1907. II. 1620), hat  $D^{20} 0,9003$ ,  $\alpha_D = -12,08^{\circ}$ , SZ. 9,1, EZ. 11,4, nach der Acetylierung 36,5. Das daraus (auch früher

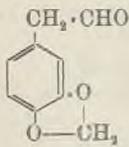
schon) isolierte Sesquiterpen war farblos, roch schwach und hatte  $Kp_{744}$  255—256°,  $D_{20}$  0,8844,  $\alpha_D = -0,5^\circ$ ; es gab in Eisessiglg. mit Brom kirschrote Färbung, addierte in absol. äth. Lsg. 1 Mol. HCl, u. das entstandene dunkelgefärbte Hydrochlorid,  $D_{20}$  0,9753, lieferte beim Kochen mit entwässertem Natriumacetat u. Eg. einen KW-stoff vom  $Kp_{747}$  258—260° und  $D_{20}$  0,8898. — *Terpenfreies Corianderöl*,  $D_{15}$  0,8786,  $\alpha_D = +9,50^\circ$ , SZ. 0, EZ. 13,3, besteht zum größten Teil aus d-Linalool nebst geringen Mengen von Estern dieses Alkohols. — *Cynoglossumöl*, bereitet aus den Blättern der Hundszunge (*Cynoglossum officinale*; Ausbeute 0,107%), ist dunkelbraun, riecht kräftig kamillenartig und erstarrt beim Abkühlen teilweise;  $D_{20}$  0,9412, l. in jedem Verhältnis in 90%ig. A. — *Terpenfreies sibirisches Fichtennadelöl* hat  $D_{20}$  0,9767,  $\alpha_D = -38,30^\circ$ ; l. 1 : 14,2 in 60%ig. A. — *Guajacholzöl*. Das darin enthaltene *Guajol* wird bei der Acetylierung nur etwa zur Hälfte gefunden, scheint also ein tertiärer Alkohol zu sein, womit auch sein Verhalten gegen Phthalsäureanhydrid übereinstimmt; das aus ihm bei einstündigem Erwärmen mit der dreifachen Menge wasserfreier Ameisensäure resultierende *Guajen*,  $Kp_{14}$  135 bis 138°,  $D_{20}$  0,9182, ist höchstwahrscheinlich ein Gemisch von Sesquiterpenen; die Anlagerung von HCl ergab kein klares Resultat, aufgenommen wurden nur 6,06% HCl. Gegen Oxydationsmittel, wie  $KMnO_4$ , zeigt *Guajol* ein charakteristisches Verhalten, das näher untersucht werden soll. — *Terpenfreies Lavendelöl* hat  $D_{20}$  0,8898,  $\alpha_D = -6,44^\circ$ , es löst sich 1 : 0,95 in 80%ig. A. — *Liebstocköl* verändert sich etwas beim Aufbewahren, es enthält dann Myristinsäure, geringe Mengen eines nach Octylaldehyd riechenden Aldehyds und reichliche Mengen eines braunen Harzes, das sich beim Erwärmen unter vermindertem Druck zersetzt. — *Terpenfreies Palmarosaöl* ist optisch inaktiv, hat  $D_{20}$  0,8851 und löst sich in 3,5 Tln. 60%igem A.

Für *italienisches Pfefferminzöl*, rohes und rektifiziertes, wurde beobachtet:  $D_{20}$  0,9035, bezw. 0,9032;  $\alpha_D = -19,80^\circ$ , bezw.  $-18,10^\circ$ ; EZ. 11,2, bezw. 9,1, nach der Acetylierung 154,4, bezw. 145,9; Gehalt an verestertem Menthol 3%, bezw. 2,54%, an freiem Menthol 45,16%, bezw. 42,66%. — *Wacholderbeerenöl*, ungarisches,  $D_{20}$  0,8672,  $\alpha_D = -12^\circ$ , VZ. 5,9, nach der Acetylierung 20,9, enthält nach einer Best. mittels Phthalsäureanhydrid etwa 5,5% eines primären Alkohols  $C_{10}H_{18}O$ . Italienisches Öl,  $D_{20}$  0,8658,  $\alpha_D = -9,82^\circ$ , VZ. 6,1, hatte nach der Acetylierung  $D_{20}$  0,8732,  $\alpha_D = -7,21^\circ$ , VZ. 21,3; beim Verseifen und abermaligen Acetylieren scheint Umkehrung der Drehungsrichtung stattzufinden. In den höhersd. Fraktionen lassen sich mittels Phthalsäureanhydrid geringe Mengen eines primären Alkohols  $C_{10}H_{18}O$  nachweisen; in der Terpenfraktion ist Nopinen nicht enthalten. — Das aus *Weihrauchöl* isolierte *Olibanol* (vgl. C. 1908. I. 1837),  $Kp_{20}$  217°,  $Kp_{761}$  333 bis 334°,  $D_{20}$  0,9596,  $\alpha_D = -71,50^\circ$ , gibt in Eisessiglg. mit Brom keine gut charakterisierte Verb.; beim Erwärmen mit dem gleichen Gewicht geschmolzenen Zinkchlorids entsteht ein tief grün gefärbtes Öl,  $Kp_{740}$  315—318°,  $D_{20}$  0,9400. Beim Oxydieren mit  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. wird Olibanol nur wenig angegriffen, durch  $CrO_3$  in Eisessiglg. dagegen völlig verbrannt. (Geschäftsbericht, April-September 1908. Pirna.)

HELLE.

F. W. Semmler und K. Bartelt, *Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle (Homopiperonal und seine Derivate)*. Zur Unterscheidung von an aromatischen Kernen haftenden Allyl- u. Propenylketten stehen bisher das BALBIANOSche Quecksilberacetatverf. (bei welchem jedoch zuweilen das Molekül als solches angegriffen wird und das Ausgangsmaterial nicht immer leicht zu regenerieren ist) und das SEMMLERSche Ameisensäureverf. (S. 323) zur Verfügung, bei welchem die Propenyl-derivate zerstört, die Allylverb. aber nur wenig verändert werden. Ein neues diagnostisches Mittel haben Vff. nunmehr im Ozon entdeckt, welches bei vorsichtiger

Anwendung Propenyl-derivate  $R \cdot CH:CH \cdot CH_3$  in die Aldehyde  $R \cdot CHO$ , Allyl-derivate  $R \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$  aber in die Homoaldehyde  $R \cdot CH_2 \cdot CHO$  (und die entsprechenden Säuren) überführt. — Als durch eine Lsg. von *Safrol* in Bzl. und W. 4 Stdn. ein lebhafter Ozonstrom hindurchgeschickt, dann mittels Wasserdampf das Prod. von Bzl. und unverändertem *Safrol* befreit u. das Ozonid zers. wurde, hinterblieb *Homopiperonal* (s. nebenstehende Formel), das im Vakuum dest. und mittels



Soda von gleichzeitig entstandener S. getrennt wurde. Der aus Methylalkohol umkrystallisierte Aldehyd schm. bei  $69^\circ$  und riecht angenehm, jedoch deutlich verschieden vom Piperonal;  $Kp_{10}$   $143-144^\circ$ ;  $D_{20}^{20}$  1,295;  $n_D^{20} = 1,57117$ ; Mol.-Refr. 41,67, ber. für  $C_9H_8O_3$   $\overline{41,69}$ . — *Semicarbazon*,  $C_9H_8O_3 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle aus Methylalkohol; F.  $189^\circ$ . — *Oxim*,  $C_9H_8O_3 : N \cdot OH$ . Krystalle aus W.; F.  $124-125^\circ$ ;  $Kp_{10}$   $180-181^\circ$ . Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in *Homopiperonyläurenitril*,  $C_8H_7O_3 \cdot CN$ , über;  $Kp_{10}$   $153-156^\circ$ ;  $D_{20}^{20}$  1,231;  $n_D = 1,53698$ ; die bei der Verseifung entstehende *Homopiperonylsäure*,  $C_7H_6O_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , schm. nach dem Umlösen aus W. bei  $127^\circ$ . — Durch Reduktion lieferte das Nitril *Homopiperonylamin*,  $C_7H_6O_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ;  $Kp_{10}$   $146-148^\circ$ ;  $D_{20}^{20}$  1,225;  $n_D = 1,5620$ ; das Pikrat schm. bei  $160^\circ$  unter Zers. — Der *Methylester der Homopiperonylsäure* ( $Kp_{10}$   $153-155^\circ$ ;  $D_{20}^{20}$  1,246;  $n_D = 1,534$ ; Mol.-Refr. 47,73 ber. für  $C_{10}H_{10}O_4$   $\overline{47,98}$ ) ließ sich mit  $Na + A.$  zum *Homopiperonylalkohol*,  $C_7H_6O_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ , reduzieren;  $Kp_{10}$   $156^\circ$ ,  $n_D = 1,5478$ , erinnert im Geruch an Ylang-Ylang-Öl. — Die Ausbeute an Homopiperonal + Homopiperonylsäure betrug ca.  $80\%$  der Theorie; Piperonal war nicht entstanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2751-53. 26/9. [Ende Juli.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

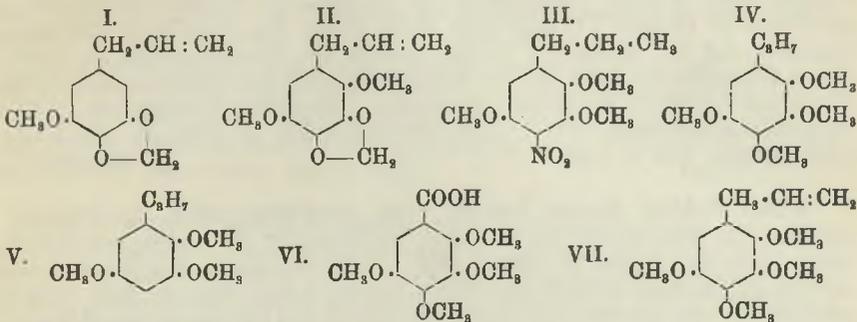
H. Thoms, Über französisches Petersilienöl und einen darin entdeckten neuen Phenoläther, ein 1-Allyl-2,3,4,5-tetramethoxybenzol. Französisches Petersilienöl enthält neben *Myristicin* (I.) nur kleine Mengen *Apiol* (II.), während dieser um eine  $OCH_3$ -Gruppe reichere Phenoläther den Hauptbestandteil des deutschen Petersilienöls darstellt (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3451; C. 1903. II. 1176). Da nach GILG die Früchte selbst nur geringfügige anatomische Unterschiede aufweisen, mußte die Differenz in der Zus. der Öle auf ungleiche Kulturbedingungen oder auf klimatische Einflüsse zurückzuführen sein; Vf. ließ deshalb im Frühjahr 1904 in Dahlem französische Petersilie aussäen, deren Früchte im Herbst 1905 geerntet wurden. 10 kg der französischen Saat lieferten 240 g äth. Öl, während die Ausbeute an Öl aus der gleichen Menge der aus dieser Saat in Deutschland gewonnenen Früchte 210 g betrug. Die beiden Öle wurden in äth. Lsg. durch Ausschütteln mit Soda und KOH von den SS. u. Phenolen befreit, dann bis auf  $157^\circ$  erhitzt, wobei je ca. 5 g *Terpene* überdest., und schließlich im Vakuum weiter fraktioniert. Hierbei ergaben sich die folgenden Daten:

	Französ. Öl:	Dahlemer Öl:
Spez. Gewicht bei $15^\circ$ . . . . .	1,03	1,07
Terpengehalt . . . . .	ca. 5%	ca. 5%
Säuren (hauptsächlich <i>Palmitinsäure</i> )	0,1746%	0,876%
Phenole . . . . .	0,184%	2,51%
Hauptfraktionen (15 mm Druck)		
a) $160-165^\circ$ . . . . .	28%	25%
b) $165-170^\circ$ . . . . .	47%	35%

Aus den Hauptfraktionen konnten durch starke Abkühlung je ca. 0,4 g *Apiol* abgeschieden werden.

Die Unterschiede sind — wie dies allerdings nach nur einer Kulturperiode

kaum anders zu erwarten war — nicht erhebliche; auch die C-, H- u. OCH<sub>3</sub>-Best. geben in der Zus. der 4 Fraktionen keine wesentlichen Differenzen zu erkennen. Der auffallend hohe Methoxylgehalt (ca. 35—37%) ließ jedoch vermuten, daß neben dem durch Umwandlung in *Dibrommyristicindibromid* (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3446; C. 1903. II. 1176) — von welchem aus je 10 g der 4 Fraktionen beim französischen Öl a) 5,5 g, b) 3,3 g, beim deutschen Öl a) 5,3 g, b) 3,1 g gewonnen wurden — nachgewiesenen Myristicin noch ein *höher methoxylierter Phenoläther* vorhanden sein mußte. Zur Identifizierung dieser Beimengung wurden 12 g der



Fraktion vom Kp.<sub>16</sub> 165—170° des französischen Öles mit alkoh. KOH umgelagert, wodurch sich ca. 1 g *Isoapiol* isolieren ließ; hiernach besaß das Öl den Kp.<sub>10</sub> 168 bis 170°. Nachdem das umgelagerte Öl mit Na + A. reduziert war, enthielt es einen öligen *Hydrokörper* vom Kp.<sub>17</sub> 156—160°, der nach dem Methylieren mit CH<sub>3</sub>J + methylalkoh. Kali bei 140° den Kp.<sub>19</sub> 160—165° zeigte. Beim Nitrieren des Hydrokörpers, wie auch des methylierten Phenols entstand bei 65° schm. *1-Propyl-2,4,5-trimethoxy-4-nitrobenzol* (III.), das Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1714; C. 1903. II. 113) schon früher aus dem Apiol dargestellt hat. Die B. dieser Verb. ist nur so zu erklären, daß im ersten Fall aus einem Tetramethoxypropylbenzol der Formel IV., analog wie beim Dihydroasaron (THOMS, HERZOG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 854; C. 1903. I. 1084), die zur C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>-Gruppe p-ständige OCH<sub>3</sub>-Gruppe durch NO<sub>2</sub> verdrängt wurde, während sich im zweiten Falle aus ursprünglich vorhandenem Apiol oder Dihydroapiol nach Aufspaltung der CH<sub>2</sub><O>-Gruppe durch

das nachfolgende Methylieren ein Propyltrimethoxybenzol (V.) gebildet haben muß, das nunmehr in Stellung 4 nitriert wurde. — Die Oxydation der 4 Fraktionen wurde nach der von FABINYI u. SZEKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3680; C. 1907. I. 36) für das Asaron mitgeteilten Vorschrift mit KMnO<sub>4</sub> ausgeführt; hierbei wurde, neben kleinen Mengen *Myristicinsäure* und *Apiolsäure*, die *2,3,4,5-Tetramethoxybenzoesäure* (VI.) erhalten, die schon BIGNAMI und TESTONI (Gaz. chim. ital. 30. I. 245; C. 1900. I. 975) durch Oxydation einer Petersilienölfraktion gewonnen und in das Tetramethylapionol von CIAMICIAN u. SILBER verwandelt haben.

Schließlich gelang die Abscheidung des hochmethoxylierten Nebenprod. durch Abkühlen der CH<sub>3</sub>O-reichen Petersilienölfraktion mit festem CO<sub>2</sub>, sehr vorsichtiges partielles Auftauen der festgewordenen M., Aufstreichen auf Ton und Umlösen aus k. A. + W. Der so isolierte Phenoläther hatte die Formel C<sub>6</sub>H(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), denn er gab mit KMnO<sub>4</sub> in wss. Lsg. mit guter Ausbeute 2,3,4,5-Tetramethoxybenzoesäure und nach dem Kochen mit alkoh. Kali, Reduzieren mit Na + A. und Nitrieren in Eg. den oben erwähnten Nitrokörper III. — Um zu entscheiden, ob die C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe ein Propenyl- oder ein Allylrest war, wurde mit alkoh. Kali gekocht; hierbei trat jedoch nur partielle Umlagerung ein, denn die vorher starke

Rotfärbung mit Phloroglucin + HCl (Rk. von ROBERT auf Allylgruppen, vergl. Ztschr. f. anal. Ch. 46. 711; C. 1908. I. 175) trat — allerdings nur vorübergehend — auch bei dem isomerisierten Prod. auf. — Propyllderivate der Phenoläther geben nach SEMMLER (Die ätherischen Öle, IV., 163) mit Pikrinsäure feste Additionsprodd. und färben sich nach VORLÄNDER (LIEBIGS Ann. 341. 1; C. 1905. II. 819) mit HCl; beide Additionsrkk. gab der ursprüngliche Phenoläther nicht; das umgelagerte Prod. wurde durch HCl ebenfalls nicht gefärbt, lieferte aber mit Pikrinsäure eine deutliche Bräunung, wie sie zuweilen bei Gemischen von Allyl- und Propenylverb. auftritt. — Schließlich ließ die Best. der Mol.-Refr. u. -Dispersion auf Grund der Unterss. EYKMAN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 855) mit Sicherheit erkennen, daß ein Allylderivat vorlag. Der in den Hauptfraktionen des französischen Petersilienöles, sowie des aus französischer Saat in Deutschland kultivierten Öles neben Apiol und Myristicin vorkommende Phenoläther ist mithin das *1-Allyl-2,3,4,5-tetramethoxybenzol* (VII). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2753—61. 26/9. [27/7.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) STELZNER.

**Alfred Godfrey Gordon Leonard**, *Das Absorptionsspektrum des Triphenylmethans*. Der Unterschied zwischen dem von HARTLEY und später von BAKER (Journ. Chem. Soc. London 91. 1490; C. 1907. II. 1513) ermittelten *Absorptionsspektrum des Triphenylmethans* ist auf eine Verunreinigung (vergl. folgendes Ref.) zurückzuführen, die dem aus Bzl. und Chlf. nach FRIEDEL-CRAFTS dargestellten KW-stoff stets anhaftet. Die durch wiederholte Krystallisation aus A. gereinigte Substanz zeigt das Spektrum von BAKER. (Proceedings Chem. Soc. 24. 93. 29/4.) FRANZ.

**Walter Noel Hartley**, *Die Natur der Verunreinigung des Triphenylmethans*. Das bei der Darst. von *Triphenylmethan* nach FRIEDEL-CRAFTS entstehende Nebenprod. (vgl. vorstehendes Ref.) ist ein gelber KW-stoff, der sich anscheinend oxydiert, wobei die Farbe heller wird. Hiernach scheint *Triphenylmethyl* und schließlich *Triphenylmethylperoxyd* vorzuliegen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 94. 29/4.) FRANZ.

**A. W. Van der Haar**, *l-Arabinose und d-Glucose als Inversionsprodukte des Saponins aus den Blättern von Polyscias nodosa Forster*. Analyse und Molekulargewichtsbest. des in den Blättern von *Polyscias nodosa* vorkommenden *Polyscias-saponins* (BOORSMA, 's Lands Plantentuin 52. 73; C. 1902. II. 469) ergaben, daß diesem Körper die Zus.  $C_{38}H_{42}O_{10}$  zukommt. Kocht man das Saponin mit 2%ig.  $H_2SO_4$  oder 12%ig. HCl, so erfolgt Inversion unter B. annähernd gleicher Teile von *Sapogenin*, *l-Arabinose* und *d-Glucose*. Sapogenin wurde in krystallinischem Zustande erhalten; die beiden Zucker wurden durch eine Reihe von Derivaten identifiziert. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1184—91. 3/10. Utrecht.) HENLE.

**O. A. Oesterle** und **Ed. Tisza**, *Zur Kenntnis der dem Frangulaemodin, Aloeemodin und Rhein zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe*. Das Frangulaemodin ist von den Vf. kürzlich (Arch. der Pharm. 246. 112; C. 1908. I. 1547) als Derivat des  $\beta$ -Methylanthracens angesprochen worden, während es von PERKIN u. HUMMEL vom  $\alpha$ -Methylanthracen abgeleitet wird. Zur Aufklärung dieser Frage haben Vf. *Frangulaemodin* der Zinkstaubdest. nach GATTERMANN unterworfen u. dabei einen KW-stoff erhalten, der aus Essigsäure in gelblichen Schuppen vom F. 194,5° krystallisierte, dessen Lsg. in Essigsäure grünlich fluorescierte, dessen Pikrinsäureverb. rubinrote Nadeln vom F. 127° bildete, und der bei der Oxydation mittels  $HNO_3$  ein aus A. in gelblichen Nadeln vom F. 175—176°, krystallisierendes Prod. lieferte. Das zum Vergleich der gleichen Behandlung unterworfenen  $\beta$ -Methylanthrachinon lieferte einen KW-stoff in breiten, gelblichen Blättern vom F. 198—199°, dieser eine Pikrinsäure-

verb. vom F. 123—124° u. ein Oxydationsprod. ( $\beta$ -Methylanthrachinon) vom F. 176°. Frangulaemodin muß demnach als Derivat des  $\beta$ -Methylanthracens betrachtet werden.

Aus *Aloeemodin* erhielten Vff. bei der Zinkstaubdest. einen in breiten, gelbgrünen Blättern krystallisierenden KW-stoff, vom F. 208—209°, dessen essigsäure oder alkoh. Lsg. krystallische Fluorescenz zeigte, u. dessen Pikrinsäureverb. tief blutrote Nadeln vom F. 145° bildete. Durch Einw. des Sonnenlichtes auf den in Bzl. gel. KW-stoff entstanden farblose, in k. Bzl. wl. Nadeln vom F. 256°. Möglicherweise liegt dem Aloeemodin  $\alpha$ -Methylanthracen zugrunde. — *Rhein* liefert bei der Zinkstaubdest. Anthracen, wodurch die Auffassung des Rheins als Tetraoxymethylanthrachinon seitens OESTERLE und HESSE unhaltbar geworden ist.

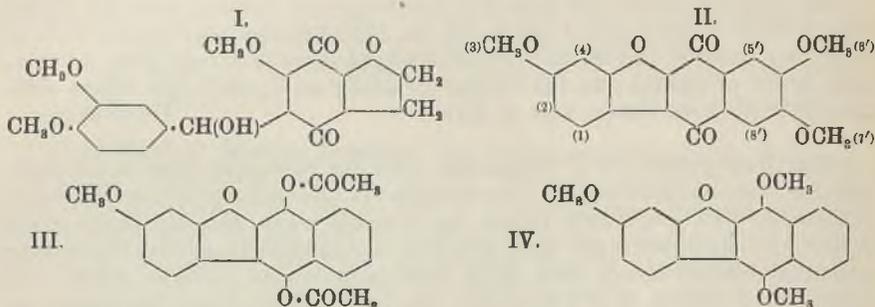
Im Anschluß hieran kritisieren Vff. die vor kurzem (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 383; C. 1908. I. 2046) von O. HESSE für die *Chrysophansäure* aufgestellte Formel. Nach ihrer Ansicht dürften sich die OH-Gruppen kaum in einem Kern befinden, auch dürfte wenigstens eine OH-Gruppe  $\beta$ -ständig sein. (Arch. der Pharm. 246. 432—36. 16/9. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und J. Vintilescu, *Über das Oleuropein, einen neuen glucosidischen Bestandteil des Ölbaumes (Olea europaea L.)*. Die nach dem BOURQUELOTschen biologischen Verf. ausgeführte Unters. des Ölbaumes ergab, daß derselbe in seinen Blättern, Früchten und seiner Rinde eine ziemlich beträchtliche, mit der Vegetationsperiode wechselnde Menge eines durch Emulsin spaltbaren Glucosids enthält. So drehten 100 g Anfang April gesammelter, frischer Blätter die Ebene des polarisierten Lichtstrahles um 1° 32', 100 g Ende Juli gesammelter Oliven um 4° 34', 100 g Anfang November gesammelter Oliven um 44' nach rechts. Zur gleichen Zeit fanden sich in 100 g der genannten Organe 0,700, 2,010, bzw. 0,305 g reduzierenden Zuckers. — Zur Isolierung des neuen, *Oleuropein* genannten Glucosids erschöpft man 2000 g junger, frischer Oliven mit sd. 95%ig. A. und das resultierende Extrakt (300 g) zehnmal mit je 500 ccm feuchtem, sd. Essigester, destilliert das Lösungsmittel ab und behandelt den Rückstand (ca. 80 g) so lange mit h. W., als die Auszüge noch opt.-akt. sind. Den wss., etwa 2000 ccm betragenden Auszug dampft man im Vakuum zum dünnen Extrakt ein, erschöpft dieses mit k. 95%ig. A., entfernt den A. durch Dest., nimmt den Rückstand in trockenem Essigester auf, destilliert das Lösungsmittel wiederum ab, löst den neuen Rückstand in absol. A., dampft die Lsg. ein und trocknet den Rückstand im Vakuum. Ausbeute 40 g. 2000 g frischer Blätter liefern unter den gleichen Bedingungen nur 15 g Glucosid.

Gelbliches Pulver, zl. in k. W. und h. A., unl. in Ä., Geschmack stark bitter,  $[\alpha]_D^{20} = -127^{\circ} 9'$  (3,026 g gel. zu 150 ccm). Die wss. Lsg. wird durch Alkalien gelb, durch konz.  $H_2SO_4$  blutrot und durch  $FeCl_3$  grün gefärbt, durch Bleiessig unvollständig gefällt. Das Glucosid reduziert FEHLINGsche Lsg., besonders stark nach vorausgegangener Hydrolyse mittels verd.  $H_2SO_4$ . Emulsin und sd. verd.  $H_2SO_4$  spalten das Glucosid unter B. von d-Glucose. — Die Blätter und Früchte des Olivenbaumes enthalten außerdem *Emulsin*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 533—35. [21/9.\*].) DÜSTERBEHN.

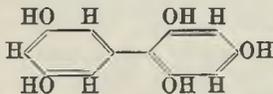
St. v. Kostanecki und V. Lampe, *Zur Kenntnis der Brasanchinone*. Die Vermutung, daß nicht nur einige *Umwandlungsprodukte des Brasilins und Hämatoxylins*, sondern auch das *Catechin* zur *Cumarongruppe* gehört, gewinnt durch die folgenden Vers. an Wahrscheinlichkeit. Der aus dem Catechintetramethyläther durch Oxydation erhaltliche *Catechontrimethyläther* (I.) zeigt mit den Brasanchinonen gewisse Ähnlichkeiten, die sich auch im Verhalten gegen  $HNO_3$  äußern: Während er selbst ein gut krystallisierendes Mononitroprod. (KARNOWSKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2408; C. 1902. II. 448; v. KOSTANECKI, LAMPE, Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 39, 4013; C. 1907. I. 259) ergibt, verwandelt sich das 3,6',7'-Trimethoxybrasanchinon (II.) beim Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  in ein Trinitroderivat  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_{13}\text{N}_3$ , in welchem 2  $\text{NO}_2$ -Gruppen im Resorcin-, die dritte aber im Naphthalinkern sitzen dürfte. Orangegelbe Nadeln aus Eg., die bei  $275^\circ$  unter Zers. schm. und beim freien Erhitzen verpuffen. — Aus dem 3-Methoxybrasanchinon erhält man auf gleichem Wege, wahrscheinlich unter ausschließlicher Substitution des Resorcin-kerne, ein Dinitroprod.  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_2$ ; dicke Kryställchen aus Eg.; F.  $253-254^\circ$  unter Zers., beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffend. — Durch Reduktion u. gleichzeitige Acetylierung geht das 3-Methoxybrasanchinon in das 3-Methoxy-1',4'-diacetoxybrasan (III.) über; prismatische Nadeln aus Eg.-A.; F.  $195-196^\circ$ ; Lsg. in konz.



$\text{H}_2\text{SO}_4$  grün mit dunkelgrüner Fluorescenz. Wird durch sd. alkoh. Kali verseift; durch alsbaldige Umsetzung mit Dimethylsulfat geht das Prod. über in 3,1',4'-Trimethoxybrasan (IV.); Blätter aus ziemlich viel A.; F.  $165^\circ$ ; die alkoh. Lsg. fluoresciert schwach bläulich, die grüne Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark dunkelgrün. — Auch das 3,6',7'-Trimethoxy-1',4'-diacetoxybrasan (v. KOSTANECKI, LLOYD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 2201; C. 1903. II. 381) wird von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe u. intensiver grüner Fluorescenz aufgenommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 2800—2, 26/9. [3/8.] Bern. Univ.-Lab.)  
STELZNER.

J. Herzig und Rich. Kohn, *Zur Kenntnis des Phloroglucids*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 19, 376; C. 98. II. 773.) Phloroglucid enthält 5 OH-Gruppen und ist sehr wahrscheinlich ein *Pentaoxydiphenylderivat* (Formel nebenstehend). Die B. verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß das *Phloroglucin* in der Ketoform unter Abspaltung eines Carbonylsauerstoffs mit 2 Methylenwasserstoffen reagiert, das so entstehende Kondensationsprod. sich aber durch H-Wanderung u. Umlagerung zu einem gewöhnlichen Diphenylderivat umgestaltet. — Die charakteristischen Rkk. des Phloroglucins treten beim Phloroglucid in abgeschwächter Form auf. Es



gibt mit A. und  $\text{HCl}$  nur einen Monoäther; Bedingungen, unter denen das Phloroglucin beim Bromieren als Triketohexamethylen reagiert, lassen das n. Pentabromphloroglucid entstehen; Oximierung gelang nicht. Die Monoalkyläther des Phloroglucids kondensieren sich mit Essigsäure zu Verb., deren Reindarst. noch nicht gelang. — Nach Vers. von HANS HORST MEYER besitzt Phloroglucid keine pharmakodynamische Wrkg. auf den tierischen Organismus.

Zur Darst. von *Pentamethylphloroglucid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{OCH}_3)_5$ , übergießt man 6 g Phloroglucid nach und nach mit einer äth. Lsg. von Diazomethan aus 40 ccm Nitrosomethylurethan, oder man behandelt 2 g Phloroglucid mit 6 g Dimethylsulfat und 25 ccm  $10\%$ ig.  $\text{KOH}$ . Weiße Krystalle (aus A.), F.  $117-120^\circ$ . — Mit  $\text{HCl}$  in

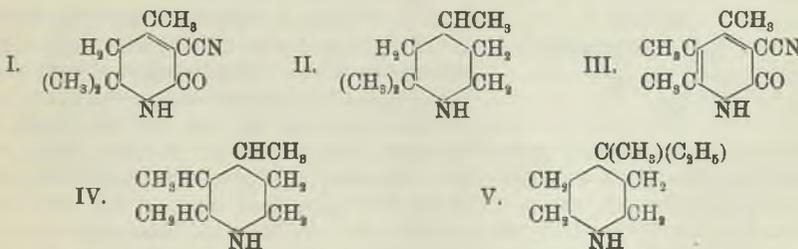
$\text{CH}_3\text{OH}$  gibt Phloroglucid *Monomethylphloroglucid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4(\text{OCH}_3)$  (Krystalle aus W., F. 222—225°), mit  $\text{HCl} + \text{A.}$  analog *Monoäthylphloroglucid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ; Krystalle (aus W.), F. 165—168°. Mit Diazomethan liefert die Methylverb. den Pentamethyläther. — *Monomethyltetraacetylphloroglucid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , entsteht durch  $\frac{1}{3}$  stünd. Kochen der Monomethylverb. mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat; farblose Krystalle (aus A.), F. 102—105°. — Durch langsames Zufießlassen von ca. 7 g Br zu 2 g Phloroglucid in ca. 10 ccm Eg. oder 20 ccm Dichloräthylen erhält man *Pentabromphloroglucid*,  $\text{C}_{12}\text{Br}_5(\text{OH})_5$ ; farblose, glashelle Krystalle (aus Essigester), F. 242—245°; swl. Dichloräthylen, Bzl. und A., leichter in Essigester u. Chlf. — Die Pentabromverb. gibt mit Diazomethan *Pentabrompentamethylphloroglucid*,  $\text{C}_{12}\text{Br}_5(\text{OH})_5$ ; F. 200—202°; swl. in A. — *Pentabrompentaacetylphloroglucid*,  $\text{C}_{12}\text{Br}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ , entsteht durch Kochen von Pentabromphloroglucid mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat; weiße Nadeln (aus A.), F. 204—206°. — Durch Bromieren der Pentamethylverb. in Dichloräthylenlg. erhält man *Tetrabrompentamethylphloroglucid*,  $\text{C}_{12}\text{HBr}_4(\text{OCH}_3)_5$ ; farblose Krystalle (aus Essigester), F. 228—229°.

Die Äther des Phloroglucids wie ihre Bromderivate sind gegen Alkali völlig resistent; dagegen spaltet Pentabromphloroglucid je nach der Konzentration der alkal. Lsg. mehr oder weniger Br ab und verliert alles Br beim 3-stünd. Kochen von 0,5 g mit 1 g KOH in A. — Im Monomethyltetraacetylphloroglucid werden mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei starker Verdünnung der S. alle Acetylgruppen verseift, während mit steigender Konzentration Kondensation eintritt, die bei der Konzentration 3 Tle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1 Tl. W. am glattesten unter Verwendung einer Acetylgruppe verläuft. (Monatshefte f. Chemie 29. 677—88. 17/9. [19/6.\*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)  
HÖHN.

P. Petrenko-Kritschenko und L. Dementjew, *Notiz über Tetrahydroxyronverbindungen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 794—96. — C. 1908. II. 71.)

LUTZ.

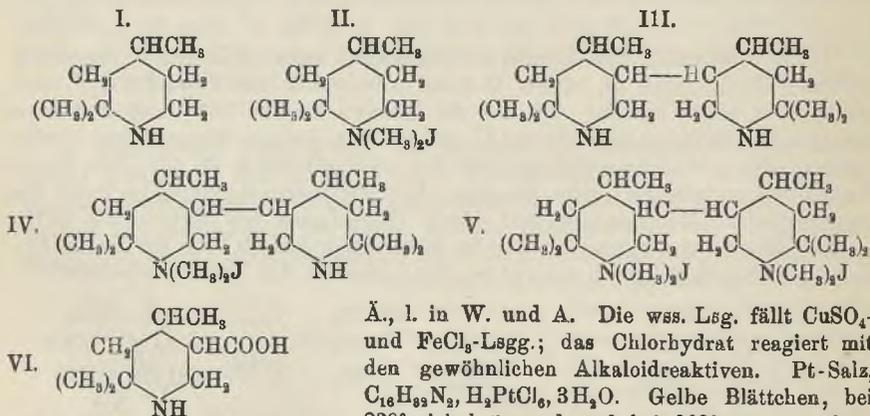
Icilio Guareschi, *Neue Isomere des Coniins und andere Hydrobasen*. *Piperidine*, die zwei Alkylgruppen an einem C-Atom enthalten in der Form  $\text{RR}'\text{C}<$ , sind bisher nicht näher bekannt. Vf. hat mit QUENDA bereits 1897 durch Reduktion von Cyantrimethylpiperidon (Formel I.) mit Na u. A. geringe Mengen eines Coniinisomeren, des  $\gamma, \alpha', \alpha'$ -Trimethylpiperidins (II.), einer gelblichen Fl. mit alkal. Rk. u. Geruch von natürlichem Coniin, erhalten. N-Methylcyanmethylpiperidon liefert das entsprechende N-Methylderivat; auf diesem Wege lassen sich übrigens die  $\text{NCH}_3$ -Derivate dieser Basen gewinnen. Aus der früher beschriebenen Verb. der Formel III., F. 305—306°, ließ sich noch ein anderes Coniinisomere, das *Trimethylpiperidin* (IV.),



darstellen, wie ja schon aus derselben Verb., F. 305—306°, durch Reduktion mit Zinkpulver vom Vf. das  $\alpha', \beta', \gamma$ -Trimethylpyridin (Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 35; C. 1900. I. 1161) erhalten worden war. Auch durch Reduktion von  $\gamma, \gamma$ -Methyläthyl- $\beta, \beta$ -dicyan- $\alpha, \alpha$ -dioxyppyridin, F. 193°, wäre ein anderes Isomere des

Coniins, ein  $\gamma,\gamma$ -Methyläthylpiperidin (V.), zu erwarten. So entsteht eine ganze Reihe neuer Hydrobasen durch Reduktion der zahlreichen, vom Vf. in den letzten Jahren beschriebenen Verbb., die durch Kondensation von Aldehyden, Ketonen,  $\beta$ -Ketonestern etc. mit Cyanessigester entstehen (vgl. Vf., *Memorie R. Accad. delle Scienze di Torino* [2] 50; C. 1901. I. 577). Weitere Mitteilungen (vergl. folg. Ref.) sollen folgen. (Estr. aus *Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino* 43. 14/6.\* [Mai.] Turin. K. Univ. 7 Seiten. Sep. vom Vf.) ROTHE-Cöthen.

Giovanni Issoglio, *Neues Isomere des Coniins aus Cyantrimethylpiperidon*. Cyantrimethylpiperidon läßt sich (vgl. vorsteh. Ref.) besser als mit Na + A., mit Amylalkohol reduzieren; dabei entsteht das  $\alpha',\alpha'$ -Dimethyl- $\gamma$ -methylpiperidin, Kp. 148°, das Hexamethyl- $\beta,\beta$ -dipiperidin, Kp.<sub>745</sub> 266—267°, und die Trimethylnipecotinsäure(?). — 25 g Cyantrimethylpiperidon in 750 ccm sd. Amylalkohol werden allmählich mit 2—3 g Na und noch 250 g Amylalkohol versetzt. Dabei wurden erhalten: a) Das  $\alpha',\alpha'$ -Dimethyl- $\gamma$ -methylpiperidin, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N (Formel I.), farblose, bewegliche Fl., an der Luft gelblich werdend, von stark alkal. Rk., Kp. 148°, D.<sup>15</sup> 0,832, zl. in k. W. Die gesättigte wss. Lsg. trübt sich beim Erhitzen; die klare Fl. wird schon durch Handwärme milchig und beim Abkühlen wieder klar; l. in A. und Ä. Die wss. Lsg. gibt mit CuSO<sub>4</sub> einen blauen, mit FeCl<sub>3</sub> einen roten, mit NESSLERS Reagens einen weißen Nd. Die wss. Lsg. des Chlorhydrats gibt die üblichen Alkaloidrkk. Pt Salz, (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, rote Krystalle, bei 215—216° unter Zers. schm. Au-Salz, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NAuHCl<sub>4</sub>, kleine Prismen, F. 135°. — Jodmethylat, B. Eine Lsg. von 1 Tl. der Base in 5 Tln. Methylalkohol erhitzt man mit 2 Tln. CH<sub>3</sub>J im Einschmelzrohr bei 100°. Farblose Prismen, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>NJ (Formel II.) (aus W. oder A.), F. 266° unter Zers. — b)  $\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl- $\gamma,\gamma$ -dimethyl- $\beta,\beta$ -dipiperidin, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> (Formel III.), Kp.<sub>745</sub> 266—267°, Kp.<sub>40</sub> 237, D.<sup>15</sup> 0,869, dichtes Öl, all. in



Ä., l. in W. und A. Die wss. Lsg. fällt CuSO<sub>4</sub>- und FeCl<sub>3</sub>-Lsgg.; das Chlorhydrat reagiert mit den gewöhnlichen Alkaloidreaktiven. Pt-Salz, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 3H<sub>2</sub>O. Gelbe Blättchen, bei 230° sich bräunend und bei 262° unter starkem Schäumen schm. Pikrat, gelbe Nadelchen, bei 230° schm. Au-Salz, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>·(HAuCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Blättchen, F. 183—184°. Hg-Salz, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>, 2HCl, HgCl<sub>2</sub>, farblose Prismen, bei 230° sich bräunend und bei 270° unter Zers. schm. — Bei Einw. von 2 Mol. CH<sub>3</sub>J in 5 Tln. Methylalkohol auf 1 Mol. der Base im Wasserbade entsteht das Monojoddimethylderivat, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>J (Formel IV.), sirnpöses Öl, l. in W., A., Methylalkohol, Bzl. und Aceton, unl. in Ä., liefert mit feuchtem Ag<sub>2</sub>O das entsprechende Dimethylhydrat, das in konz. Lsg. stark alkal. reagiert [Pt-Salz, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHClPtCl<sub>4</sub>, gelbliche Blättchen, F. 214°]. — Mit 4 Mol. CH<sub>3</sub>J in 5 Tln. Methylalkohol liefert die Base, Kp. 266—267°, im Einschmelzrohr bei 100°

das *Dijodtetramethylderivat*,  $C_{20}H_{43}N_2J_2$  (Formel V.), farblose, monokline Blättchen (aus Methylalkohol), F. 236—237°, l. in W., A., Methylalkohol, Aceton, unl. in Ä. Mit  $Ag_2O$  liefert es das *Tetramethylhydrat*, eine starke Base [Pt-Salz,  $C_{16}H_{30}N_2 \cdot (CH_3)_4Cl_2PtCl_4$ , gelbe Blättchen, F. 227—228°]. — c)  $\alpha',\alpha'$ -*Dimethyl- $\gamma$ -methylnipecotinsäure* (Formel VI); kleine Prismen, mit  $\frac{1}{2}H_2O$  krystallisierend, das sie bei 90 bis 100° verlieren, F. 123° unter Schäumen. — d) Eine noch nicht in ihrer Natur aufgeklärte *Verb.*, Blättchen, F. 283°, in weißen Krystallen sublimierend. — Die Rk. mit Na und A. ergab nur geringe Ausbeute; isoliert wurde nur das oben beschriebene Trimethylpiperidin vom Kp. 148°. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 43. 14/6. [Mai.] Turin. Chem. Univ.-Inst. 24 Seiten. Sep. v. Vf.)

ROTH-Cöthen.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins. XIX. Mitteilung: Ludwig Knorr und Felix Baabe: Über die Beziehung des Pseudoapokodeins zum Apomorphin.* Die Vermutung von KNORR und ROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 335; C. 1907. II. 921), daß die von ihnen aus Kodein oder besser Isokodein u. Oxalsäure erhaltene Phenolbase  $C_{18}H_{19}O_2N$ , das „*Pseudoapokodein*“, mit dem *3-Methyläther des Apomorphins* identisch sei, hat sich bestätigt, nachdem es gelungen war, einige irrümliche Angaben von PSCHORR, JÄCKEL u. FECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4387; C. 1903 I. 337), welche den gleichen Äther schon früher durch Behandeln von Apomorphinchlorhydrat mit Diazometban in Amylalkohol dargestellt hatten, zu berichtigen. Beide Präparate krystallisieren aus A. mit 1 Mol.  $C_2H_6O$  in großen Spießeln, die bereits etwas unter 100° sintern und gegen 105° unter Abgabe des A. schm.;  $[\alpha]_D^{15}$  in absol. A. ( $c = 0,84$ ) =  $-90^\circ$ , in Chlf. ( $c = 2,6$ ) =  $-103^\circ$ . (Die ältere Angabe:  $[\alpha]_D = +66,83^\circ$  berichtigt PSCHORR jetzt in  $[\alpha]_D^{17}$  ( $c = 0,8355$ ) =  $-94,97^\circ$  in absol. A.) Der krystallisierte *Apomorphindimethyläther* von PSCHORR, JÄCKEL und FECHT dürfte im wesentlichen aus dem Monomethylderivat bestanden haben; Vf. erhielten das wirkliche Dimethylderivat stets in Form eines Öles, das im Vakuum des Kathodenlichtes bei 195—205° unzers. destillierte u. dann zu einer honiggelben plastischen M. erstarrte;  $[\alpha]_D^{15}$  in absol. A. =  $-148^\circ$ ; charakteristisch ist das Jodhydrat,  $C_{10}H_{31}O_2N$ , HJ, das aus W. in derben Spießeln krystallisiert, die unscharf bei 220° fl. werden;  $[\alpha]_D^{15}$  (in absol. A.) =  $-49^\circ$ . — *Methylapomorphinjodmethylat*, von den Vf. aus Pseudoapokodein, wie auch nach PSCHORR, JÄCKEL und FECHT aus Methylapomorphin dargestellt, zers. sich bei 230—233°;  $[\alpha]_D^{15}$  in Methylalkohol =  $-20^\circ$ , bezw.  $-17^\circ$  (nach PSCHORR, JÄCKEL u. FECHT in W. =  $+10,48^\circ$ ); die *Acetylderivate* beider Präparate zers. sich bei 241—242° und zeigten in wss. Lsg.  $[\alpha]_D^{15} = -41^\circ$ , bezw.  $-39^\circ$ . — Durch Kochen von Pseudoapokodein mit Acetanzhydrid gewonnenes *Diacetylmethylapomorphin* schied sich aus A. in Blättchen ab, die bei 130° nach vorübergehendem Sintern schm. und diesen F. auch bei nochmaligem Umlösen aus A. nicht änderten, während die *Verb.* nach PSCHORR, JÄCKEL u. FECHT in Nadeln mit 1 Mol.  $C_2H_6O$  krystallisieren soll, die bei 85 bis 90° fl. werden. — Das sowohl aus Pseudoapokodein, wie auch aus Dimethylapomorphin bereitete *Dimethylapomorphinjodmethylat* hatte den von PSCHORR, JÄCKEL und FECHT angegebenen F. 195° und besaß in absol. A. ein  $[\alpha]_D^{15}$  von  $-48^\circ$ , bezw.  $-46^\circ$ , während von PSCHORR, JÄCKEL und FECHT in wss. Lsg.  $-42,03^\circ$  bei 21° beobachtet worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3050—54. 26/9. [10.8.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

## Physiologische Chemie.

G. Meillère, *Der Inosit im organischen Reich und insbesondere in den einfachen und zusammengesetzten Drogen. Biochemische Rolle des Inosits.* (Vgl. Journ.

Pharm. et Chim. [6] 26. 300; C. 1907. II. 1759.) Der Inosit ist im Tier- und Pflanzenreich außerordentlich verbreitet, und zwar erreicht die Inositmenge in den Früchten und einigen Samen bereits vor der vollständigen Reife ihr Maximum, um dann nahezu völlig wieder zu verschwinden, wenn die Frucht oder der Samen den Höchstgehalt an Zucker, Stärke oder Öl erreicht hat. Die Ggw. des Inosits in einem Gewebe scheint demnach den Erfordernissen einer Vegetationsphase oder -form, insbesondere derjenigen, welche sich rasch entwickeln, zu entsprechen. Der Inosit kann nicht als Abfallprod. betrachtet werden, sondern muß vielmehr als ein ausnutzbarer Reservestoff von gleichem Wert wie Zucker und Stärke gelten. Es scheint alles darauf hinzudeuten, daß der Inosit physiologisch mit den eigentlichen Zuckern sehr eng verwandt ist. So kann z. B. der Inosit die eigentlichen Zucker in den Nährlagg. vertreten. Es ist anzunehmen, daß sich der Übergang des Inosits in einen Zucker und des Zuckers in Inosit in Form einer einfachen Isomerisation unter dem Einfluß physikalischer oder katalytischer Agenzien vollzieht.

Diejenigen *Pflanzen*, welche in frischem Zustande Inosit enthalten, zeigen in trockenem Zustande nur noch Spuren davon, wenn das Trocknen nicht mit der größten Sorgfalt, d. h. sehr rasch und bei Lichtabschluß, stattgefunden hat. Die aus getrockneten Pflanzen bereiteten alkoh. Auszüge und Extrakte enthalten also in der Regel weniger Inosit als die gleichen aus frischen Pflanzen bereiteten Präparate. Ebenso enthalten die Digitalisblätter um so mehr Inosit, je sorgfältiger sie getrocknet worden sind. Regelrecht vergorene Weine zeigen einen beträchtlichen Inositgehalt, während die Essige nur Spuren von Inosit enthalten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 289—95. 1/10. [29/7.\*.] DÜSTERBEHN.

I. W. Brandel, *Pflanzenfarbstoffe*. (Fortsetzung von S. 807.) In Fortsetzung der historischen Darlegung der Theorien über Pflanzenfärbung erwähnt Vf. das in den Phaeophyceen, Diatomeen u. einigen Orchideen vorkommende Phaeophyll, bespricht die Unterss. von KRAEMER an gefärbten Blüten und geht kurz auf die neueren Arbeiten von WILLSTÄTTER über Chlorophyll, sowie schließlich die HALESCHE Hypothese über die URSAHE der Färbung organischer Verb. ein. (Pharmaceut. Review 26. 279—80. Sept.) HELLE.

M. Greshoff, *Eine neue natürliche Gruppe von Blausäurepflanzen: die Juncaginaceen*. In drei der Familie der Juncaginaceen angehörenden Pflanzenarten, nämlich Triglochin maritima, Triglochin palustris und Scheuchzeria palustris ließ sich in bekannter Weise die Ggw. von Blausäure nachweisen. Im Destillat von Triglochin maritima wurde neben Blausäure auch Aceton gefunden; vermutlich bilden diese beiden Körper mit Zucker ein linamarinartiges *Glucosid*. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1165—71. 3/10. Haarlem. Lab. des Kolonialmuseums.) HENLE.

J. Dekker, *Pflanzenchemische Notizen*. Durch Macerieren der getrockneten u. pulverisierten Fruchtschale von *Nephelium lappaceum* L. mit 60%ig. A., Ausschütteln der Fl. mit MgO, Filtrieren und Reinigen des grünlichen Filtrats mittels CH<sub>3</sub>OH und Essigester wurde *Nepheliumsaponin* erhalten: giftige, in CH<sub>3</sub>OH l. und aus dieser Lsg. durch Ä. fällbare Substanz von scharfem Geschmack, die sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe auflöst; mit der Zeit färbt sich diese Lsg. purpurrot, und schließlich entsteht eine farblose Fl., in der dunkelrote Flocken herumschwimmen. Kocht man die Substanz mit verd. SS., so entsteht ein weißer, krystallinischer Nd., während die Fl. stark reduzierende Eigenschaften annimmt. — Durch Extraktion der hellroten Wurzelrinde von *Phyllanthus distichus* mit 96%ig. A. ließ sich ein in weißen Nadeln vom F. 228° krystallisierender Körper isolieren, der in Chlf.-Lsg.  $\alpha_D^{28} =$  ca. 30° zeigte und die Rkk. des *Lupeols* aufwies; ferner ließen sich Gallussäure u.

ein Saponin nachweisen. — Die vorläufige Unters. der Knollen von *Ipomoea mammosa Choisy* ergab die Ggw. eines Harzes; der frische Saft der Knollen zeigte starke Oxydaserk. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1156—62. 3/10. Tjimahi, Java.)

HENLE.

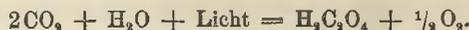
Emil Baur, *Über ein Modell der Kohlensäureassimilation*. Die Zersetzung von Kaliumferrioxalat im diffusen Licht bei Zimmertemp. und im Dunkeln bei höherer Temp. ist unvollständig (beides in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre); ebenso absorbiert Ferrioxalat, in Kaliumoxalat gel., CO<sub>2</sub> unter Bildung von Ferrioxalat. Die Potentiale der Ferri-Ferrioxalatelektrode gehorchen der Formel:

$$\pi_H = +0,020 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'']}{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2''(\text{C}_2\text{H}_4'')]}.$$

Bei Gleichgewicht kann das Potential (0,0 bis +0,1 Volt) als das reversible Potential des Vorganges  $2\text{CO}_2 = \text{C}_2\text{O}_4'' + 2\text{F}$  betrachtet werden. Vielleicht ist die Reduktion der Kohlensäure zur Oxalsäure die erste Einleitung zur Entstehung organischen Lebens. (Oxalsäure  $\rightarrow$  Ameisensäure  $\rightarrow$  Formaldehyd  $\rightarrow$  Kohlehydrat  $\rightarrow$  Oxycarbonsäureester.) Vielleicht kann bei Anwesenheit geeigneter Komplexbildner für Ferriionen das Potential der von anfang an in der anorganischen Natur im Ferrihydrocarbonat vorhandenen Ferriionen so weit reduzierend ansteigen, daß die Umlagerung in Ferrioxalat möglich wird.

Kombiniert man die Ferro-Ferrioxalat-CO<sub>2</sub>-Lsg. in geeigneter Weise mit einer Lsg., die unter Lichteinfluß O<sub>2</sub> entwickelt, so kann man die Lichtenergie für die Reduktion der CO<sub>2</sub> zu Oxalsäure dienstbar machen. Geeignete Lsgg. zum Kombinieren werden gesucht. Pt-Ferri-Ferrisalzlsg. im Licht gegen dieselbe Kombination im Dunkeln gibt keine merkliche Potentialdifferenz. Reine Sublimatlsg. entwickelt im Licht keinen Sauerstoff. Das Potential des HgCl<sub>2</sub> zeigt sich in Glatrögen wenig empfindlich gegen Sonnenlicht; vielleicht ist der Effekt bei der Absorption von mehr ultraviolettem Licht größer. Einige Messungen mit Sublimat-Kalomel-Elektroden werden mitgeteilt. *Uranylacetat entwickelt im Sonnenlicht ein wenig Gas*;  $\pi_H$  in einer Lösung, die 0,5 Mol. Uranylnitrat und 0,5 Mol. Natriumacetat und eine Pt-Elektrode enthält, im Dunkeln = +0,785 Volt., im Sonnenlicht +0,25 bis +0,30 Volt. Das Gas besteht nicht, wie EULER und andere annehmen, aus Sauerstoff, sondern hauptsächlich aus Wasserstoff. Auch eine schwefelsaure Urano-Uranilsg. zeigt bei Belichtung Potentialfall (um ca. 0,1 Volt). Die Einstellung auf Belichtungsverschiedenheiten ist prompt. Die Potentiale ändern sich etwa arithmetisch, wenn sich die Lichtstärke geometrisch ändert. Der frei verwandelbare Lichtinhalt wächst also dem Logarithmus der Lichtstärke proportional. Die Urano-Uranylsulfat-Elektrode gab einen guten *Helligkeitsmesser*. (An- u. Abklingen folgt anscheinend einem Exponentialgesetz, analog wie bei der Phosphorescenz) Eine reine molare Uranylnitratlsg. hat ein höheres Potential als die Acetatlsg.; das Licht drückt das Potential stark herab, doch ist die Einstellung langsam. Die Potentialfälle haben ihren Hauptgrund in den Umsetzungen der U-Verbb., nicht in der H<sub>2</sub>-Entw. Die Lichtpotentiale des Uranoxalats sind weniger interessant, da die Änderungen klein sind. — Eine Cero-Cerisulfat-Elektrode ist nicht empfindlich gegen das Licht, obwohl eine Cerisulfatlsg. im Licht O<sub>2</sub> entwickelt. Es bleibt als einzige Rk., die im Licht O<sub>2</sub> gibt, die zwischen AgCl und W. Der Vf. denkt sich einen Trog aus mit einer für Fe'' u. Fe''', H' u. Cl' durchlässigen, für die Eisenoxalsäure-Komplexe und Oxalsäure selbst undurchlässigen Wand u. einer zweiten Wand aus Photochlorid. Alle drei Kammern sollen HCl enthalten; außerdem die erste, mit einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre in Verbindung stehende, die Oxalate u. Oxalsäure; dann entsteht in der zweiten Kammer eine Ferro-Ferrilsg. Die dritte Kammer

enthält  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ . Bei geeigneter Wahl der Konzentrationen herrscht im Dunkeln Gleichgewicht. Wird die dritte Kammer belichtet, so geht die Rk. vor sich:



Die von einem Körper chemisch aufgespeicherte, absorbierte Lichtenergie, die das chemische Potential des lichtempfindlichen Stoffes verändert, nennt der Vf. seinen „*Lichtinhalt*“. Die Wärmetönung einer Rk., an der ein lichtempfindlicher Stoff teilnimmt, und die sich im Licht vollzieht, muß um den Energiebetrag des Lichtinhaltes von der Wärmetönung der Rk. im Dunkeln verschieden sein. In der Induktionsperiode saugt sich der lichtempfindliche Stoff mit dem der Lichtintensität entsprechenden Lichtinhalt voll und erreicht das Lichtpotential; in der Deduktionsperiode geht das Potential auf das Dunkelpotential zurück, und der Lichtinhalt wird als Wärme dissipiert. Der Lichtinhalt der Kombination Urano-Uranylsulfat wird aus der EMK. der Photokette und deren Temperaturkoeffizient mit Hilfe der HELMHOLTZschen Gleichung bestimmt. Der Temperaturkoeffizient der Lichtempfindlichkeit ist groß. Als molekularer Lichtinhalt des Uransulfats werden 23000 Cal. (für die bei dem Verf. herrschende Belichtung = volle Sonne) gefunden, ein Wert, der nach einer Überschlagsrechnung plausibel ist. Wenn man den Rückgang der photochemischen Potentialverschiebung bei Temperatursteigerung extrapoliert, ergibt sich etwas über  $100^\circ$  ein „photochemischer Umwandlungspunkt“.

Die bei der *Assimilation* verwendete Energie des Lichtes ist nicht gleich der Verbrennungswärme des Assimilats, sondern diese muß um den Lichtinhalt der verschwindenden Stoffe vermindert werden. Als erstes Prod. der Assimilation wird meist das Formaldehyd angenommen, doch hält der Vf. es für wahrscheinlicher, daß die Oxalsäure das erste Produkt ist. Um aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Formaldehyd zu bilden, ist ein sehr großer Potentialthub nötig. Aus einer Näherungsrechnung ergibt sich bei gewöhnlicher Temp. die Gleichgewichtskonzentration an Formaldehyd in an Wasserdampf gesättigter Kohlensäure von 1 Atm. zu  $6 \times 10^{-6}$  Atm. Der Potentialunterschied der Sauerstoffelektrode in neutraler Lsg. gegen die Formaldehydelektrode ist ca.  $\frac{5}{8} - \frac{9}{2}$  von dem gegen die Sauerstoffelektrode. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 683—710. 21/8. Braunschweig. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Oppler und P. Rona, *Untersuchungen über den Blutzucker. III.* Für die vorbereitende *Enteilweißung des Gesamtblutes* zwecks Best. des Zuckergehaltes benutzten Vf. die Methode von RONA und MICHAELIS (vgl. Biochem. Ztschr. 7. 329; C. 1908. I. 1295). Aus der Vena jugularis, bezw. Ohrvene direkt in mit NaF beschickte Kolben aufgenommene und genau gewogene Blutmenge wird dabei mit W. auf 1 l verd., dann mit Ferrum oxyd. dialysat. in dünnem Strahl unter lebhafter Bewegung des Kolbens versetzt. Auf je 1 g (unverd.) Hundeblood kamen 3 ccm, auf je 1 g (unverd.) Kaninchenblood 2,5 ccm Eisenlsg. Ein Überschuß davon ist innerhalb gewisser Grenzen unschädlich. Die Bluteiweißmischung bleibt einige Minuten stehen, dann setzt man 1 g gepulvertes  $\text{MgSO}_4$  auf einmal hinzu, schüttelt 1—2 Min. kräftig. Damit ist die Enteiweißung vollendet. Die abfiltrierte (und abzentrifugierte) wasserklare u. eiweißfreie Lsg. wird auf wenige ccm im Vakuum bei  $45^\circ$  eingengt u. ist für die polarimetrische Best. wie auch für die Best. mittels der Reduktionsmethoden vortrefflich geeignet. Eine Korrektur bei etwaigem Mißlingen der Enteiweißung kann durch nachträgliches neuerliches Hinzufügen der Eisenlsg. (einige Tropfen bis mehrere ccm) stets durchgeführt werden. — Best. des Blutzuckers bei Kaninchen und bei Hunden (polarimetrisch) bei wiederholten Blutentnahmen bei demselben Individuum in Zwischenräumen, die sich zwischen  $5\frac{1}{2}$  Wochen u. 10 Min. bewegten, ergaben bei Kaninchen größere Schwankungen, bei Hunden hingegen eine bemerkenswerte Konstanz; so war der Zuckergehalt bei

Hund I am 25/5. 0,085%, am 2/6. 0,096%, am 18/6. 0,094%, am 27/7. 0,092%, nach einer halben Stunde 0,096%; bei Hund II am 12/6. 0,094%, am 9/7. 0,092%, am 14/7. 0,092%, am 20/7. 0,083%, am 21/7. 0,087%; bei Hund III am 3/7. 0,079%, nach 10 Min. 0,072%, am 8/7. 0,074%, am 13/7. 0,077%, am 16/7. 0,073%, am 17/7. 0,080%, am 31/7. 0,078%, eine halbe Stunde später 0,077%. — Die Verss. bestätigen die herrschende Auffassung, daß die *Traubenzuckerkonzentration im Blute* des Hundes einen annähernd konstanten, individuell in engen Grenzen verschiedenen Wert darstellt. (Biochem. Ztschr. 13. 121—31. 7/9. [8/8.] Berlin. Städt. Krankenhaus am Urban, Biochem. Lab.)

RONA.

H. J. Hamburger und E. Hekma, *Über Phagocytose*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 379—403. — C. 1908. I. 537.)

RONA.

Otto von Fürth und Carl Schwarz, *Zur Kenntnis der „Secretine“*. Die Hauptergebnisse der Arbeit sind in den folgenden Punkten zusammengestellt. In Darmextrakten, sowie in dem nach dem Verf. von BAYLISS u. STARLING bereiteten „Secretin“ ist *Cholin* enthalten. Ein Teil der diesen Extrakten eigentümlichen erregenden Wrkg. in bezug auf die Sekretionstätigkeit des Pankreas u. der Speicheldrüsen ist auf Rechnung ihres Cholingehalts zu setzen. Secretin und Cholin sind jedoch nicht identisch, da der sekretorische Effekt des *Cholins* durch Atropin vollständig aufgehoben, derjenige des Secretins aber nur abgeschwächt wird. Das „Secretin“ nach BAYLISS u. STARLING ist keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge mehrerer, die Drüsensekretion auslösender Agenzien, deren eines das Cholin ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 427—46. 15/9. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Engel, *Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten der Frauenmilch zu Säure und Lab*. Die Säuregerinnung der Frauenmilch ist bei der Salz-, Milch-, Oxal- und Schwefelsäure gebunden an eine optimale Acidität, die im allgemeinen zwischen 2 und 3 cem  $\frac{1}{10}$ -n. S. für 10 cem Milch liegt. Bei Phosphor- und Essigsäure liegt das Optimum bei 5—12 cem  $\frac{1}{10}$ -n. S. auf 10 cem Milch. Die Säurelabgerinnung ist von dem Aciditätsgrade auch insofern abhängig, als die stärkste Gerinnung ebenfalls bei demselben oder einem ähnlichen Säureoptimum eintritt, wie bei der Säuerung allein; neben dem Säureoptimum diesseits und jenseits von ihm tritt jedoch auch noch eine recht beträchtliche Wrkg. ein. Weiterhin wird bei der Säurewrkg. Casein, bei der Säurelabwrkg. eine kalkhaltige Verb. desselben erzeugt. An Vollständigkeit der Fällung ist die optimale Säurefällung der kombinierten Fermentwrkg., welche dafür schneller eintritt, im allgemeinen überlegen. (Biochem. Ztschr. 13. 89—111. 7/9. [16/7.] Düsseldorf. Akad. Klinik f. Kinderheilkunde.)

RONA.

F. Battelli und L. Stern, *Über die Peroxydase der Tiergewebe* (cf. S. 85). Die Hauptergebnisse der umfangreichen Arbeit sind die folgenden. Alle Gewebe höherer Tiere können die Bläuung des Jodstärkekleisters in Ggw. von Äthylhydroperoxyd beschleunigen. In Ggw. von  $H_2O_2$  ist die Rk. infolge des Katalasengehaltes in den meisten Fällen negativ. Individuelle Verschiedenheiten sind in der erwähnten Rk. sehr groß. Die Bläuung der Jodstärke ist übrigens eine unsichere qualitative Rk. und kann zu quantitativen Bestst. des Peroxydasegehaltes der verschiedenen Tiergewebe nicht benutzt werden. — Das *Hämoglobin* beschleunigt energisch die Oxydation des HJ in Ggw. von *Äthylhydroperoxyd*. Durch Erwärmen auf 70° wie Zusatz verd. SS. verlieren die Gewebsauszüge die Fähigkeit, Jodstärke in Ggw. von Äthylperoxyd zu bläuen. Unter denselben Bedingungen wird das Oxydations-

vermögen des Hämoglobins stark herabgesetzt. — Verschiedene Gewebe höherer Tiere wie auch das Blut (Hämoglobin) besitzen die Fähigkeit, infolge ihres Peroxydasengehaltes in vitro in Ggw. von  $H_2O_2$  die Ameisensäure unter Entw. von  $CO_2$  zu oxydieren. Diese Oxydation ist in saurem Medium bedeutend energischer als in neutral oder alkal. reagierendem Medium: in ersterem wird die Zers. des  $H_2O_2$  durch die in den Geweben enthaltene Katalase verzögert, in letzterem hingegen wird das  $H_2O_2$  durch die Katalase unmittelbar zers. — Peroxydase sowie Hämoglobin verlieren ihr Oxydationsvermögen gegenüber Ameisensäure nach Fällung mit A. nicht. Dem Peroxydasengehalte nach können die untersuchten Tiergewebe in folgender absteigender Reihenfolge geordnet werden: Leber, Niere, Milz, Lunge, Pankreas, Lymphdrüse, Rindmuskel, Gehirn, Hoden, Hundemuskel, Thymus, Nebenniere, Schilddrüse, Kaninchenmuskel. Die Oxydationswrkg. des Blutes (Pseudo-peroxydase) gegenüber Ameisensäure ist nächst der Leber die kräftigste. Die Menge der entwickelten  $CO_2$  nimmt mit steigender Menge des hinzugefügten  $H_2O_2$  zu; bei konstanter  $H_2O_2$ -Menge nimmt die  $CO_2$ -Entw. mit steigender Menge des hinzugefügten Gewebes zu. Das Optimum der Oxydationswrkg. der Peroxydase in saurem Medium scheint bei  $38-40^\circ$  zu liegen; die Oxydation der Ameisensäure durch Hämoglobin in saurem Medium in Ggw. von  $H_2O_2$  ist bei  $55-60^\circ$  bedeutend energischer als bei  $38^\circ$ . Die Peroxydase der frischen Gewebe wird durch Erhitzen auf  $66^\circ$  in neutralem Medium vernichtet, in saurem oder alkal. Medium wird dieselbe bereits bei  $55^\circ$  zum größten Teil zerstört. Unter denselben Bedingungen wird das Oxydationsvermögen des Hämoglobins etwas weniger angegriffen. — Der *Formaldehyd* wird ebenfalls durch die Peroxydase der Tiergewebe in Ggw. von  $H_2O_2$  oxydiert, aber die dabei entwickelte  $CO_2$  ist geringer als bei der Oxydation von Ameisensäure. Die übrigen der Fettreihe angehörigen organischen SS. entwickeln keine  $CO_2$ , wenn Tiergewebe in Ggw. von  $H_2O_2$  auf sie einwirken. — Die Peroxydase der Leber oxydiert Ameisensäure in Ggw. von Äthylperoxyd ebenso energisch wie in Ggw. von  $H_2O_2$ . Die Oxydation ist in neutralem Medium energischer als in saurer reagierendem Medium. (Biochem. Ztschr. 13. 44—88. 7/9. [18/7.] Genf. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Yves Delage, *Experimentelle Parthenogenese durch elektrische Ladungen*. Vf. hat früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 218; C. 1907. II. 826) nachgewiesen, daß der erste Prozeß der Parthenogenese B. einer Zellmembran — ein Koagulationsvorgang — ist, dem als zweiter die Auflösung der Kernmembran — eine Verflüssigung — folgt; und da Säuren und Alkalien an Kolloiden des Protoplasmas Koagulation oder Verflüssigung hervorrufen, konnte er durch sukzessiven Zusatz von S. und Alkali den Beginn der Entw. im Ei erreichen. Nunmehr von den Gedanken ausgehend, daß die positiven und negativen Ladungen der  $H^+$  u.  $OH^-$  aus SS. und Alkalien die wirksamen Faktoren sind, suchte er die Entw. dadurch anzuregen, daß er die unbefruchteten Eier in einen fl. Kondensator, bestehend aus einem mit geeigneter Nährsalzlg. gefüllten Glasgefäßchen, dessen Boden ein außen mit Stanniol belegtes Glimmerblättchen bildet, bringt, und den Kondensator abwechselnd positiv u. negativ auflädt. Es zeigte sich in der Tat Beginn der Entw., wenn die Eier nach der Behandlung in Meerwasser gebracht wurden. Das Optimum des Potentials war 15 Volt. Die Einw. der Ladung schwankte für positive Elektrizität von 5—45 Min., für negative von 20 Min. bis  $1\frac{3}{4}$  Stdn. Vf. neigt zu der Ansicht, daß die elektrischen Ladungen Änderungen der Oberfläche hervorrufen, wodurch ein Diffusionsaustausch erleichtert wird, ein Vorgang, der auch bei der natürlichen Befruchtung die erste Entw. anregt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 553—57. [28/9.\*])

LÖB.

**T. H. Scott**, *Über den relativen Anteil nervöser und chemischer Faktoren bei der Regulation der Atmung.* Der *Respirationsmechanismus* kann durch kleine Quantitäten von  $\text{CO}_2$  oder durch O-Mangel der Inspirationsluft gereizt werden. Die alveolare  $\text{CO}_2$ -Tension steigt und sinkt in der Regel mit der Temp. des Tieres. Aufblasen der Lungen selbst bei völliger Dispnoe verhindert die Atmung und veranlaßt eine Hemmung der inspiratorischen Muskeln, wenn die Vagi intakt sind. Werden die Vagi durchschnitten, so hat das Aufblasen keinen Einfluß auf die Atmung. Die Hemmung der Atmung, die durch das übermäßige Ausdehnen der Lungen veranlaßt wird, ist also ein Vaguseffekt. (*Journ. of Physiol.* **37**, 301—26. 16/9. London. Physiol. Lab. der Univ.) GUGGENHEIM.

**Dodo Rancken und Robert Tigerstedt**, *Weiteres über die Temperatur im Magen des Menschen.* (Vgl. S. 530.) Nach Beobachtungen, die sich auf 13 Stdn. erstrecken, ist die *Temperatur des Magens* durchschnittlich  $0,09^\circ$  höher als die des Rektums. Im allgemeinen verläuft die mittlere Magentemp. der Rektaltemp. parallel. Die höhere Magentemp. scheint nicht durch die bei der Verdauung entwickelte Wärme, sondern eher durch die Nähe der Leber bedingt zu sein. (*Skand. Arch. f. Physiol.* **21**, 80—88. 2/9. [25/4.] Helsingfors. Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

**J. N. Langley**, *Über Muskelkontraktion, hauptsächlich mit Hinsicht auf die Gegenwart von Rezeptivsubstanzen.* III. Teil. (II. Teil S. 1192.) *Die Wirkung des Nicotins auf den Frostmuskel nach der Entnervung.* Bis 100 Tage nach der Nervensektion verursacht eine  $0,01\%$ ig. oder  $0,1\%$ ig. Lsg. von Nicotin lokale tonische Kontraktion u. fibrilläre Zuckungen im entnervten Muskel. Letztere sind etwas schwächer als im innervierten Muskel. Nicotin scheint demnach unmittelbar auf den Muskel zu wirken, nicht indirekt mittels Nervenendigungen oder mittels eines speziellen Gewebeelements. Vf. äußert eine Theorie, wonach die Muskelfaser ein kontraktiles Molekül besitzt, an dem eine Anzahl Rezeptivradikale haften. Je nachdem die verd. Nicotinslg. mit dem einen oder anderen dieser Radikale sich vereinigt, sollen tonische Kontraktionen oder fibrilläre Zuckungen erfolgen. (*Journ. of Physiol.* **37**, 285—300. 16/9. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

**Juho Hämäläinen**, *Zur Pharmakologie der Stereomerie bei dem asymmetrischen Kohlenstoff.* *Über die Wirkung des d-, r- und l-Camphers auf das durch Chloral vergiftete Froschherz.* Auf das Froschherz, dessen Frequenz und Kontraktionsvermögen beinahe normal sind, erwiesen sich alle drei Camphermodifikationen ziemlich wirkungslos. Auf das durch Chloral geschädigte Herz wirkten d- u. d,l-Campher ziemlich gleich, wobei die Herztätigkeit oft dauernd erregt wurde. Durch beide konnte auch der Chloralstillstand aufgehoben werden. Dagegen rief l-Campher in der Regel nur eine schwächere und kurzdauernde Erregung hervor, während die Herztätigkeit einige Male noch von den übrigen Modifikationen verbessert werden konnte. Der Chloralstillstand konnte durch l-Campher nicht aufgehoben werden. (*Skand. Arch. f. Physiol.* **21**, 64—79. 2/9. [26/4.] Helsingfors. Physiol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

**C. G. Santesson**, *Über die Wirkung von Cocain und Stovain auf die Nervenfasern.* Wenn Kaninchennerven vor der Härtung mit Lsgg. der spezifisch leitungs lähmenden Gifte, des *Cocains* und des *Stovains*, behandelt werden, so zeigen sich unter dem Einfluß dieser Gifte gewisse strukturelle Veränderungen der Nerven. Namentlich die Markscheiden und öfters auch die Achsenzylinder sind hiervon betroffen. Diese Veränderungen werden bei direkter Härtung oder bei Vorbehandlung mit neutralen Salzlsgg. ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) nicht oder in weit geringerem Grade hervor gebracht. Auch Morphium, das keine lokalnästhetische oder leitungsunterbrechende

Eigenschaften besitzt, zeigt in bezug auf die mkr. Veränderungen einen negativen Befund. Vf. schließt daraus, daß die beiden Lokalanästhetica, Cocain u. Stovain, in einer besonderen Beziehung zu Bestandteilen der Nervenscheiden stehen. (Skand. Arch. f. Physiol. 21. 35—55. 2/9. [19/2.] Stockholm. Pharmakol. Abt. des Carolin. medico-chirurg. Inst.)

GUGGENHEIM.

**Togami**, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Broms auf die Magensaftsekretion*. Aus den Verss. ergibt sich, daß Brom im Gegensatz zum Jod die Magendrüsen lähmt; die Lähmung tritt ein, ohne daß eine Reizung vorher nachweisbar ist. Sehr deutlich ist der sekretionslähmende Einfluß des Broms bei der reinen wss. Bromlsg., dann beim Bromnatrium, während Bromeiweißpräparate (Bromglidin) in der Regel den sekretionshemmenden Einfluß erkennen lassen, aber doch nicht so konstant. (Biochem. Ztschr. 13. 112—20. 7/9. [3/8.] Berlin. Exper. biol. Abt. des K. Pathol. Inst.)

RONA.

**B. Robinson**, *Über die angeblich abtreibende Wirkung des Tabaks*. Die verbreitete Ansicht einer abtreibenden Wrkg. des Tabaks ist nach Verss., die Vf. an einer Hündin anstellte, falsch u. trifft auch für Menschen nicht zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 538—39. [21/9.\*])

LÖB.

**Fr. H. v. Tappeiner**, *Untersuchungen über den Angriffsort der fluorescierenden Substanzen auf rote Blutkörperchen* (vgl. S. 964). Eosin und dichloranthracendisulfosaures Natrium üben im Dunkeln bei Zimmertemp. keine bemerkbare Schädigung auf rote Blutkörperchen aus. Mit diesen Stoffen behandelte und dann abgetrennte Blutkörperchen erfahren in relativ kurzer Zeit Hämolyse, wenn sie Lichtstrahlen von einer Stärke ausgesetzt werden, die an sich nach 6 Stdn. nicht hämolytisch wirken. Trotz dieser „Innenwirkung“ ist die beim Belichten der roten Blutkörperchen in den fluorescierenden Lsgg. auftretende Hämolyse doch zum Teil zunächst Außenwrkg., d. h. Wrkg. von Farbstoff, der nicht an den Blutkörperchen haftet, denn die Hämolyse tritt beim Belichten in der Lsg. erheblich rascher ein als nach ihrer vorherigen Entfernung durch Auswaschung. Der Eintritt der Hämolyse ist in weiten Grenzen unabhängig von der Zeit, in der die roten Blutkörperchen mit den fluorescierenden Stoffen in Berührung waren, bevor sie abzentrifugiert wurden. Dagegen findet bei steigender Konzentration steigende Wrkg. statt; dadurch ist, wenigstens beim Eosin, ein großer Unterschied in bezug auf Innen- und Außenwrkg. gegeben, indem bei ersterer steigende Konzentration steigende Wrkg. zur Folge hat, und bei letzterer das Optimum bei  $\frac{1}{2000}$  erreicht ist. Methylenblau zeigt nur eine Außenwrkg., das Phenolsafranin sowohl Innen-, als Außenwrkg. Das von den roten Blutkörperchen aufgenommene Eosin, dichloranthracendisulfosaures Natrium und Phenolsafranin geht beim längeren Stehen wieder aus den Blutkörperchen heraus. (Biochem. Ztschr. 13. 1—23. 7/9. [10/7.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

**T. Kudo und A. Jodlbauer**, *Über die Dunkelwirkung fluorescierender Stoffe auf Eiweiß, Toxine und Fermente und ihre Reversibilität*. Sehr viele fluorescierende Stoffe wirken selbst ohne Luftzutritt auf bestimmte Stoffe im Serum (Alexin), sowie auf Toxine (Tetanolysin) ein und hemmen deren spezifische Wrkgg., eine gemeinsame Eigenschaft aller fluorescierenden Stoffe ist dies jedoch nicht. Die zur Dunkelwrkg. nötigen Konzentrationen der fluorescierenden Stoffe sind im Vergleich zu denen, die photodynamisch wirken, hohe. Die Dunkelwrkg. ist reversibel; nachträgliche Verdünnung hebt sie auf; daraus ist zu schließen, daß es sich um eine Dunkelwrkg. handelt. Die Dunkelwrkg. auf Toxin (Tetanolysin) bei 37° ist (vielleicht infolge Zerstörung des Toxins) irreversibel. Die Ggw. von Alkali setzt die

Dunkelwrg. erheblich herab. Eine Beziehung zwischen Dunkel- und Lichtwrg. besteht nicht. (Biochem. Ztschr. 13. 24—43. 7/9. [1/8.] München. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**M. Dominikiewicz**, *Zur Frage über die Einheit der Zusammensetzung und Herstellungsweise von Nährsubstraten für Bakterien. Bestimmung von Agar und Gelatine in bakteriellen Substraten.* Die jetzt übliche Herst. der Nährböden führt nicht zu einer konstanten Zus. derselben; daher sind auch die Eigenschaften derselben variierende. Für den Vergleich von bakteriellen Untersuchungsergebnissen namentlich kann diese Tatsache nicht gleichgültig sein. Deshalb beschreibt Vf. die Operationen, welche man zur Erzielung gleichmäßig zusammengesetzter Nährböden anzuwenden hat. Zur Best. des Agar- oder Gelatinegehaltes der Materialien oder des Nährbodens wird die Fällung mit A. benutzt. Der Nd. wird gewogen. Bei Gelatine empfiehlt es sich, den N-Gehalt des Nd. zu bestimmen und daraus die Gelatine zu berechnen. Nach Vfs. Verss. kann man den N-Gehalt der Gelatine zu rund 18% annehmen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 47. 666—70. 8/9. Lodz.) PROSKAUER.

**Emil Chr. Hansen**, *Untersuchungen über die Physiologie und Morphologie der Alkoholgärungspilze. XIII. Neue Studien über Unterhefen.* Eingehende botanische Beschreibung zweier Unterhefen: *Saccharomyces Carlsbergensis* (Carlsbergunterhefe Nr. 1) und *Saccharomyces Monacensis* (Carlsbergunterhefe Nr. 2). Der wichtigste morphologische Unterschied zwischen beiden ist der, daß erstere bei niedriger Temp. vorwiegend mycelartige Kolonien, die letztere Kolonien mit elliptischen und runden Zellen liefert. (C. r. des Travaux du Lab. de Carlsberg 7. 179—217. April.) MEISENHEIMER.

**F. Schönfeld und H. Roßmann**, *Vererbung und Anerziehung von Eigenschaften bei obergärigen Bierhefen.* (Vgl. Wechschr. f. Brauerei 25. 281; C. 1908. I. 2194.) Die charakteristischen Merkmale der *Oberhefen*, nämlich das Verhalten beim Verrühren mit W., die Art der Sprossung, die Auftriebserscheinung und das Verhalten gegen Melitriose vererben sich verhältnismäßig konstant und gleichmäßig nur bei ausgesprochenen Auftriebshefen. Bei nicht ausgesprochenen Auftriebshefen vererbt sich konstant nur die erste Eigenschaft, während die drei übrigen dem Wechsel unterworfen sind. — Die Art der Sprossung und die Auftriebsbildung lassen sich durch besondere Behandlung anerziehen. (Wechschr. f. Brauerei 25. 525—30. 12/9. 541—46. 19/9. 553—56. 26/9.) MEISENHEIMER.

**F. Hayduck**, *Über Pilzgifte in Getreide, Würzen und Hefen und die Abhängigkeit ihrer Wirkung von Mineralsalzen.* Der in der Sitzung der Fachgruppe für Gärungschemie des Vereins deutscher Chemiker zu Jena 1908 gehaltene Vortrag faßt die Ergebnisse der früher referierten Arbeiten (Wechschr. f. Brauerei 24. 673; C. 1908. I. 544) zusammen. — Auch wss. Auszüge aus getrockneter Bier- oder Preßhefe vermögen bei Ggw. von Saccharose intensive Giftwirkung auf Bierhefe auszuüben. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1978—82. 18/9. [26/6.] Berlin.) MEISENHEIMER.

**E. Pantanelli**, *Über Pilzrevertase.* In ausführlicher Weise weist Vf. die Einwände KOHLs zurück (Beih. z. Bot. Zentralblatt 23. 64), der die Existenz einer Revertase, die Vf. in einer früheren Mitteilung (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma

[5] 15. I. 587; C. 1906. II. 446) beschrieben hatte, abspricht. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 494—504. 14/9. [30/7.] Rom.)  
BRAHM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Th. Guérin**, *Fassung und Abfüllung der natürlichen Mineralwässer. Erlaubte Verfahren und solche, welche den natürlichen Charakter der abgefüllten Wässer verändern.* Als unerlaubt wird bezeichnet: das Sättigen der Wässer mit künstlichem Gas, der Zusatz gewisser fremder Salze, der Versand in Fässern und das Umfüllen der Wässer zwischen der Quelle und der Verbrauchsstelle. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 536—41. September.)  
DÜSTERBEHN.

**W. G. Whitman** und **H. C. Sherman**, *Der Einfluß des Pasteurisierens auf die Entwicklung von Ammoniak in der Milch.* Es ist bekannt, daß die Milch peptonisierende oder Fäulnisbakterien enthält, welche das Pasteurisieren überstehen und nach Zerstörung der säurebildenden Organismen in stärkerem Maße zur Entw. gelangen. Wenn dies allgemein der Fall ist, so muß sich bei pasteurisierter Milch ein stärkerer Zerfall der Proteine gegenüber der rohen Milch chemisch nachweisen lassen. Vf. haben deshalb im Anschluß an frühere Unters. (vgl. SHERMAN, BERG, COHEN u. WHITMAN, Journ. of Biol. Chem. 3. 171; C. 1907. II. 480) den *Einfluß des Pasteurisierens auf die Entw. von Ammoniak und auf das Verhältnis Säure: Ammoniak* experimentell geprüft.

Die Verss. ergaben, daß der  $\text{NH}_3$ -Gehalt unpasteurisierter, bei 15—20° aufbewahrter Milch meist in den ersten beiden Tagen ziemlich schnell, langsamer im Verlauf des 3. und 4. Tages ansteigt, dann während einiger Tage abnimmt und schließlich, wenn die Beobachtungen genügend lange fortgesetzt werden, wieder zunimmt. Eine ähnliche geringe Verminderung des  $\text{NH}_3$ -Gehaltes gegen Ende der ersten Woche wurde zuweilen, aber nicht immer, bei Milch beobachtet, die bei 65° pasteurisiert worden war, während in allen Fällen der  $\text{NH}_3$ -Gehalt der bei 85° pasteurisierte Milch ständig anstieg. Daraus folgt, daß das Pasteurisieren die Bakterien, welche die Proteine unter Entw. von  $\text{NH}_3$  zerlegen, nicht vollkommen zerstört, wohl aber die Bakterien oder Enzyme, welche die Verminderung des  $\text{NH}_3$  in der rohen Milch veranlassen.

Die Best. von  $\text{NH}_3$  ist bei solchen Proben, die bei hohen Temp. pasteurisiert worden sind, und bei denen deshalb die  $\text{NH}_3$ -Entw. kontinuierlich verläuft, ein gutes Maß der Zers. der Milchproteine, bei Proben dagegen, welche bei niedriger Temp. oder überhaupt nicht pasteurisiert worden sind, ist die  $\text{NH}_3$ -Best. von geringerer sanitärer Bedeutung, weil die Zers. der Proteine nicht zu jeder gegebenen Zeit als proportional dem  $\text{NH}_3$ -Gehalt angesehen werden kann.

Bei gewöhnlicher New-Yorker Marktmilch verzögert das Pasteurisieren während der ersten beiden Tage die Entw. von S. und von  $\text{NH}_3$  ungefähr im gleichen Grade, dann wird schneller  $\text{NH}_3$  entwickelt, als S. Das Pasteurisieren wirkt deshalb im allgemeinen weniger hemmend auf die  $\text{NH}_3$ -Entw., als auf die B. von S. ein. Besonders weist Milch, die bei höherer Temp. (85°) pasteurisiert worden ist, vor dem Sauerwerden einen  $\text{NH}_3$ -Gehalt auf, der den der rohen Milch von gleichem Alter u. gleicher Herkunft oft bedeutend übersteigt. Roh aufbewahrte Proben schmecken nach einigen Tagen immer sauer und weisen einen Geruch auf, der immer sauer, zuweilen etwas muffig oder käseartig ist, aber nie an Fäulnis erinnert. Das Pasteurisieren verzögert das Sauerwerden, begünstigt aber immer die Entw. eines widerwärtigen Fäulnisgeruches u. eines bitteren Geschmacks, und zwar besonders

dann, wenn bei 85° pasteurisiert worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1288 bis 1295. New-York City. HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

Adolf Günther, *Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1906, 1907. Teil I. Weinstatistische Untersuchungen.* In Anbetracht der im Jahre 1906 durch das Auftreten der Blattfallkrankheit verursachten Schäden und der infolgedessen nur geringen Weinernte ist die Zahl der für die Zwecke der amtlichen Weinstatistik untersuchten Weine des Jahrganges 1906 in den hier mitgeteilten Berichten eine kleinere, als in den früheren Mitteilungen (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 23. 1; 24. 347; 27. 1; C. 1906. I. 101; II. 1367; 1907. II. 1707). Für das rheinhessische u. sächsische Weinbaugebiet waren Proben diesmal nicht eingesandt worden. — Die Zahl der untersuchten Weine betrug 345, diejenige der Moste 2125. Als Anhang ist der Nachweis des Weinverschnittgeschäftes im deutschen Zollgebiet für 1907 beigelegt.

Der Bericht enthält ferner ein *Referat über die Sitzung der Kommission für die amtliche Weinstatistik am 3. u. 4. September 1907 in Konstanz.* Hieraus seien folgende Punkte angeführt: Es wurde der Wunsch ausgesprochen, daß die *quantitative Best. der einzelnen Bestandteile der Weinasse* möglichst oft vorgenommen werde, da sie für die Beurteilung des Weines sehr wertvoll sei, ebenso sollten nach Möglichkeit N, Phosphor-, Eiweißbest. in den Bereich der Unters. gezogen werden. — von der Heide berichtete über die *Unterss. der von Peronospora erkrankten Reben stammenden Moste und Weine aus dem Jahre 1906.* Ein Einfluß der Krankheit auf die Beschaffenheit der Moste war nicht nachzuweisen, ebensowenig ein Unterschied hinsichtlich der Vergärung und Zus. Die Erkrankung des Rebstockes ist im fertigen Weine durch den Geschmack nicht zu erkennen. — Kulisch hebt hervor, daß die Praktiker in manchen Jahrgängen geradezu von „Peronosperaweinen“ sprechen. Die Angabe von MANCEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 998; 142. 589; C. 1904. I. 307; 1906. I. 1283), wonach die Weine von peronosporaerkrankten Reben N reicher sein sollen, hat KULISCH nachgeprüft. Der Unterschied im N-Gehalte zwischen gesunden und kranken Stöcken war sehr gering. — Omeis erläuterte an einigen Beispielen, daß geringerer Zucker- und höherer S-Gehalt der Moste in Peronosporajahren ständige Erscheinungen seien.

Meissner teilte seine Unterss. über die Frage mit, ob der *Zusatz von chemischen Stoffen zur Beschleunigung der Vergärung von Most oder gezuckertem Wein* für die Kellervirtschaft als vorteilhaft empfohlen werden kann, und ob ein solcher nach den Best. des Weingesetzes als zulässig zu erachten sei. Der Zusatz von Gärmitteln bei Traubensäften ist nicht nur nicht nötig, sondern wirkt in manchen Fällen sogar gärungshemmend. Bei der Umgärung einer Reihe von Weinen wurde ein gärungsfördernder Einfluß des Chlorammoniums und des Ammoniumphosphats nicht beobachtet. Dagegen machte sich bei einer anderen Art von Weinen ein deutlich fördernder Einfluß der untersuchten Ammoniumsalze bemerkbar. Die Gärungsförderung bestand einmal in der schnellen Einsetzung der Gärung, dann aber auch in der größeren Gärungsintensität. Die verschiedenen Heferasen verhielten sich verschieden. Auch bei der Verwendung von Ammoniumcarbonat konnte ein gärungsfördernder Einfluß nachgewiesen werden. Den Bericht von KULISCH über diesen Gegenstand s. nachstehendes Referat.

Kerp berichtete über die Frage, *mit welcher Genauigkeit sich die Analyseergebnisse von Weinunterss. zahlenmäßig darstellen lassen.* Die Kommission einigte sich daraufhin über die Angabe der Anzahl von Dezimalstellen bei den Analyseergebnissen.

Kerp und von der Heide referieren über die Frage, *in welchen Mengen Cu und As bei der Schädlingsbekämpfung auf die Traubenbeeren, in den Most und Wein*

gelangen, und was über das natürliche Vorkommen von As im Wein bekannt ist. Bei der Unters. von 28 deutschen Naturweinen erwiesen sich 15 als As-haltig; der As-Gehalt erreichte in einem Falle 0,1 mg in 100 cem. Besonders Ausleseweine enthielten fast durchweg As; ob dieses aus dem Schwefel oder der Traube stammt, ist noch nicht aufgeklärt worden. Von den Schwefelarten enthielten die sogenannten „Gewürzschwefel“ nicht unbeträchtliche Mengen von As. — Nach KERP konnten nach der Bespritzung von Bäumen und Sträuchern mit As-haltiger Brühe in einem Falle nach 27 Tagen, trotz sehr starker Regenfälle, noch 0,2 mg As auf 100 g Obst berechnet, aufgefunden werden. Die Resultate sind in Tabellen mitgeteilt. Wie der Behandlung in einer Blausäureatmosphäre (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 18. 490; C. 1902. I. 1247) gegenüber, empfiehlt sich auch bei den As-haltigen Mitteln große Vorsicht.

Ferner kommen noch die folgenden Themata zur Besprechung: Welche Behandlungsarten der Traubenmaische, des Mostes u. Weines sollen für den Fall der Abänderung des Weingesetzes in diesem als erlaubt aufgezählt, und welche Zusätze bei der Herst. von Wein und weinähnlichen Getränken ausdrücklich verboten werden?

Von den nachstehenden Untersuchungsanstalten, welche mit der Ausführung der weinstatistischen Unterss. betraut sind, werden die Berichte veröffentlicht: C. von der Heide (Geisenheim) für Preußen, von Th. Omeis (Würzburg) für Bayern, von Halenke (Speyer) für die Pfalz, R. Meissner (Weinsberg) für Württemberg, von der Großherzogl. landw. Versuchsanstalt Augustenberg für Baden, von Weller (Darmstadt) für die Weine der Bergstraße, des Neckartales, von Oberhessen und Odenwald, von P. Kulisch (Colmar i. Els.) für Oberelsaß, Unterelsaß und Lothringen, von Amthor (Straßburg) für Unterelsaß. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 29. 1—63. Oktober.)

PROSKAUER.

**Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1906/1907. Teil II** (vgl. vorstehendes Referat) *Moststatistische Untersuchungen. Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen, gesammelt im Kaiserlichen Gesundheitsamte.* Diese Sammlung enthält die Berichte der önochemischen Versuchsstation Geisenheim a. Rh. für den Bezirk Preußen durch C. von der Heide, für Bayern, A. Unterfranken und Aachaffenburg: den Bericht der landw. Kreisvers.-Stat. Würzburg von Th. Omeis; B. Pfalz: Bericht der landw. Kreisvers.-Stat. Speyer von Halenke. Für Sachsen waren Beiträge nicht eingegangen. Über württembergische Moste berichtete R. Meissner von der K. Weinbau-Vers.-Anst. Weinsberg, für Baden Looss und Stang (Großherzogl. landw. Vers.-Anst. Augustenberg), für Rheinessen Mayrhofer (Chem. Unters.-Amt Mainz), für Bergstraße, Neckartal, Odenwald H. Weller (Chem. Unters.-Amt Darmstadt), für Ober-, Unterelsaß und Lothringen P. Kulisch (landw. Vers.-Stat. Colmar i. E.), für Unterelsaß und einiges für Lothringen Amthor (Chem. Lab. des Kais. Polizeipräs. Straßburg).

Im Anhang sind Mitteilungen über die Weinmosterte im Jahre 1907, entnommen dem Vierteljahrshefte zur Statistik des Deutschen Reiches 1908 (Heft 1. 312—14 und Heft 2. 12—13), gemacht. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 29. 64—174. Oktober.)

PROSKAUER.

**P. Kulisch, Über den Zusatz von Ammoniumsalzen bei der Vergärung von Obst- und Traubenweinen.** Unter Mitwirkung von Kumpf, Hädrich u. Killer. Die Unterss. erstrecken sich auf den Zusatz von Ammoniumsalzen bei der Vergärung von Obstweinen (Heidelbeer- und anderen Obstmosten) und von Traubenweinen, wobei die Wrkg. des Zusatzes bei Traubenweinen im Vergleich zu den sonstigen Maßnahmen zur Beförderung der Gärung, namentlich bei der Umgärung der Weine,

in Betracht gezogen wurde. Im Schlußkapitel wird die Beurteilung dieses Zusatzes bei Traubenweinen nach den bisher geltenden gesetzlichen Bestat. und die Regelung dieser Frage im neuen Weingesetze behandelt.

Ältere Verss. haben günstige Erfolge nach dem Zusatz von Ammoniumsalzen unter bestimmten praktischen Bedingungen nur bei Heidelbeer- und Preiselbeermosten erkennen lassen, wogegen sich bei Johannis- und Stachelbeermosten eine Gärungsförderung nie zeigte, sofern diese nicht stärker verdünnt waren, als der Gehalt an S. es erheischte. Über den Einfluß dieser Salze auf die Vergärung von Apfel- und Birnmosten liegen erschöpfende Mitteilungen noch nicht vor. Bei keinem der Verss. mit verd. Mosten und Weinen ließ sich eine Steigerung der Gärung nach Zusatz von wechselnden Mengen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Ammoniumphosphat, -tartrat oder -carbonat beobachten; in mehreren Fällen trat Gärungsverzögerung ein. — Ein N-reicher, entgeisteter Naturwein wurde mit wachsenden Mengen Zuckerwasser verd. und mit und ohne Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vergoren. In dem auf das Doppelte verd. Weine ohne Zusatz war die Vergärung so stark, daß in 3 Wochen auf 100 cem Fl. etwa 10 g A. entstanden waren, bei 3-facher Verdünnung in 20 Tagen noch etwa 9,4 g, in 40 Tagen 9,7 g A., bei 5-facher Verdünnung in 3 Wochen schon 7,6 g, in 6 Wochen 9,5 g A. Erst bei einer Verdünnung auf das 10—15-fache hatte die Gärkraft rasch abgenommen. Dies beweist, wie weit der N-Gehalt in manchen Naturweinen über der zu einer normalen Gärung erforderlichen Mindestmenge liegt. Der Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hatte bis zu einer Verdünnung aufs Doppelte die Gärung etwas beeinträchtigt. Bei den stärkeren Verdünnungen wirkte derselbe anfangs günstig; im Verlauf der Gärung wurde jedoch der Vorsprung geringer, so daß schließlich in allen Gärflüssigkeiten ohne  $\text{NH}_4\text{Cl}$  die Gärung weiter fortgeschritten war als in den Fl. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zusatz. Die nachteilige Einw. des Salzes trat um so stärker hervor, je verdünnter die Fl. waren. Auch bei außerordentlich N-armen und außerdem verd., sowie bei sehr stichigen und gleichfalls verd. Weinen zeigte sich unter diesen für die Wrkg. der  $\text{NH}_4$ -Salze so günstigen Bedingungen ein im allgemeinen sehr geringer Einfluß der Salze. Bei schwer vergärbaren Weinen hing der Verlauf der Umgärung von der Größe des Hefezusatzes ab. Die Abweichungen von den Befunden MEISSNERS sind, wenigstens zum Teil, auf eine Verschiedenartigkeit der Versuchsanstellung zurückzuführen. MEISSNER hat allgemein seine Versuchsfähigkeiten nur mit Spuren von Hefe geimpft, während Vf. in der Regel mit einem Zusatz von  $\frac{1}{2}\%$  gärenden Mostes oder Weines auf 100 l umzugärenden Weines arbeitete.

Für die Frage, ob bei einem etwa zu erlassenden neuen Weingesetze ein Bedürfnis dafür bestehe, die Verwendung von  $\text{NH}_4$ -Salzen zur Beförderung der Gärung zuzulassen, muß auf Grund dieser Verss. gesagt werden, daß bei der Traubenweinbereitung jedenfalls nur in seltenen Fällen ein gewisses, aber sehr beschränktes Interesse für die Zulassung eines solchen Zusatzes anerkannt werden kann. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 29. 175—217. Oktober 1908. [3/10.\* 1907.] Vortrag, gehalten gelegentlich der Berat. der Komm. f. die amtliche Weinstatistik in Konstanz. Landw. Vers.-Stat. Colmar i. E. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

**Th. Paul und Adolf Günther, Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen.** 2. Abhandlung. *Der Säuregrad verschiedener Deutscher Weine und seine Beeinflussung durch Zusatz von Wasser und von Salzen.* (Vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 23. 189; C. 1906. I. 96.) Die Abhandlung lehnt sich einem von TH. PAUL auf der XII. Hauptvers. d. Deutsch. Bunsengesellschaft f. angew. physik. Chemie zu Karlsruhe am 2/6. 1905 gehaltenen Vortrag an. — Mit Hilfe der Zuckerinversionsmethode bei  $+78^\circ$ , die mit den durch die Methode der Essigesterkatalyse erhaltenen Werten übereinstimmende Resultate

ergeben hatte, haben Vf. den „Säuregrad“ von Weinen aus verschiedenen deutschen Weinbaugebieten festgestellt, deren Gehalt an „freier S.“ nach der im Deutschen Reich zu zeit geltenden amtlichen Vorschrift durch Titration bestimmt war, u. deren chemische Zus. zum Teil auch noch eingehender ermittelt wurde. Von diesen Untersuchungen war Aufschluß darüber zu erwarten, innerhalb welcher Grenzen sich der Säuregrad der deutschen Weißweine bewegt, u. fernerhin boten sie die Möglichkeit, allgemeine Beziehungen zwischen dem titrimetrisch festgestellten Säuregehalt, sowie den Ergebnissen der chemischen Analyse einerseits u. dem Säuregrad der Weine andererseits aufzufinden. Vf. bestimmen ferner den Säuregrad verschiedener Weine während ihrer Entw. und vergleichen die bei den einzelnen Abstichen erhaltenen Werte mit denen der chemischen Analyse. Schließlich wurden auf Grund der modernen Theorien der Legg. Verss. mit den im Weine vorkommenden Stoffen zunächst in rein wss. Lsg. angestellt, um die Ergebnisse dieser Studien zur Aufklärung der *chemischen Konstitution des Weines* anzuwenden.

Die Versuchsanordnung zur Best. des Säuregrades des Weines nach der Zuckerinversionsmethode war im wesentlichen die früher (l. c.) beschriebene. Die Untersuchungen von 79 deutschen Weißweinen ergab, daß der Säuregrad und Säuregehalt nicht parallel zueinander verläuft, u. daß der durch Titration ermittelte Gehalt an freier S. keinen zuverlässigen Maßstab für den Säuregrad des Weines bildet. Beim Vergleich des Säuregrades von 52 deutschen Weißweinen mit deren Gehalt an A., Extrakt u. Mineralbestandteilen wurde nur zwischen dem Säuregrad u. der Menge der Mineralbestandteile insofern ein sichtbarer Zusammenhang beobachtet, als die Weine mit höherem Säuregrade durchschnittlich einen geringeren Gehalt an Mineralbestandteilen aufwiesen; gelegentlich kamen doch auch größere Abweichungen vor. Der Vergleich des Säuregrades von 5 deutschen Weißweinen zur Zeit der 6 ersten Abstiche mit deren Gehalt an A., Extrakt u. Mineralstoffen ließ ins Auge fallende Beziehungen nicht erkennen. — Beim Verdünnen eines Weines mit W. nimmt der Säuregrad nicht entsprechend der Verdünnung ab. Bei einem Weine nahm der Säuregrad bis zur Verdünnung auf die Hälfte nur ganz unbedeutend, von 1,27 auf 1,19 ab, und bei dem mit der 9-fachen Menge W. verd. Weine betrug der Säuregrad noch  $\frac{2}{8}$  desjenigen vor der Verdünnung. Bei 2 anderen willkürlich ausgewählten Weinen zeigte der Säuregrad nach der Verdünnung mit dem gleichen Raumteil W. nicht nur keine Abnahme, sondern sogar eine wenn auch sehr geringe Vermehrung. Die unverhältnismäßig geringe Abnahme des Säuregrades bei der Verdünnung mit W. läßt sich mit Hilfe der Lehre von der Zurückdrängung der Dissoziation der SS. durch gleichionige Salze erklären; es läßt sich sogar die *Zus. von Gemischen organischer Säuren und Salzen* berechnen, deren Legg. beim Verdünnen mit W. tatsächlich ein ähnliches Verhalten zeigen wie der Wein.

Die Verminderung des Säuregrades des Weines, welche durch den Zusatz verschiedener organischer Salze bewirkt wird, entspricht dem Verhalten, welches nach den Theorien der Legg. ein Gemisch der im Weine vorkommenden organischen Salze und SS. in rein wss. Lsg. zeigen würde. Die Auflösung von Weinstein im Weine bewirkt, trotzdem ein sauer reagierender Stoff hinzukommt, eine Verminderung des Säuregrades des Weines, wogegen der durch Titration ermittelte Gehalt an freier S. zunimmt. Das *Abscheiden des Weinstein aus dem Weine* vermehrt dessen Säuregrad u. vermindert den Gehalt an freier S. Diese Erscheinungen werden bedingt durch die Rückdrängung der Dissoziation der Weinsäure durch den gleichionigen Weinstein. — Ein Zusatz von HCl zum Wein bewirkt nur eine verhältnismäßig geringe Zunahme des Säuregrades, wie es von der Theorie erfordert wird (Arbb. Kais. Gesundheits-Amt 29. 218—27. Oktober. [August.] München u. Berlin Sep. v. Vf.)

## Medizinische Chemie.

**Alide Grutterink, Über Alkaptonurie.** Mit zwei an Alkaptonurie leidenden Personen wurden 2 Monate hindurch Stoffwechselverss. ausgeführt, indem dieselben Kost von wechselndem Eiweißgehalt erhielten, und ihnen außerdem Phenyl- $\alpha$ -milchsäure, Phenyl- $\beta$ -milchsäure, Phenylpropionsäure, Phenylalanin, Homogentisinsäure, Phenyllessigsäure, Phenylbrenztraubensäure, Phenylaminoessigsäure u. Tyrosin eingegeben wurde. Der innerhalb von 24 Stdn. ausgeschiedene N wurde nach KJELDAHL, die ausgeschiedene Homogentisinsäure durch Titration nach BAUMANN ermittelt. Es zeigte sich, daß die in 24 Stdn. ausgeschiedene Menge *Homogentisinsäure* bei gewöhnlicher Krankenhauskost ziemlich konstant war und zwischen 5,5 und 7,5 g schwankte; bei eiweißarmer Kost vermindert sie sich, sinkt aber niemals unter 1,8 g. Bei eiweißreicher Kost steigt die Homogentisinsäureausscheidung bis zu 9 g. Die N-Ausscheidung verläuft ganz ähnlich, indem zwischen den ausgeschiedenen Mengen N und Homogentisinsäure ein bestimmtes Verhältnis besteht. Die bei Eingabe der verschiedenen Phenylverb. beobachteten Resultate stimmen überein mit den Befunden anderer Forscher, insbesondere von NEUBAUER u. FALTA. Doch kann die Theorie von FALTA, Homogentisinsäure sei ein normales, intermediäres Stoffwechselprod., welches aus Tyrosin und Phenylalanin entstehe u. bei normalen Personen sofort weiter oxydiert werde, nicht anerkannt werden. Wurde nämlich bei Diabetes- u. Leberkranken die Grenze ihres Oxydationsvermögens für Homogentisinsäure bestimmt und ihnen alsdann eine Tyrosinmenge eingegeben, welche mehr Homogentisinsäure hätte liefern müssen als dieser Grenze entsprach, so wurde gleichwohl keine Spur Homogentisinsäure ausgeschieden. Homogentisinsäure ist also kein intermediäres Stoffwechselprod., und Alkaptonurie ist als eine eigentümliche Abweichung im Stoffwechsel aufzufassen. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1171—83. 3/10. Rotterdam.)

HENLE.

**A. Laveran, Über die Anwendung des Brechweinsteins in der Behandlung der Trypanosomiasen.** Nach Verss. an Meerschweinchen bewirkt eine subdermale Injektion einer 2%ig. Brechweinsteinlg. ein schnelles Schwinden der Trypanosomen aus dem Kreislauf. Rezidive treten längere Zeit (79 Tage) nach Unterbrechung der Injektionen auf. Außer leichten Ödemen wurden keine lokalen Nebenerscheinungen der Injektion bemerkt. Abwechselnde Behandlung mit Brechweinstein und *Atoxyl* führte an Meerschweinchen zur Heilung, auch bei Infektion mit dem Erreger der menschlichen Schlafkrankheit. Subcutane Injektionen von Brechweinstein rufen beim Menschen lebhaftere Schmerzen hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 510 bis 514. [21/9.\*].)

LÖB.

**Otto Gaupp, Eine Farbenreaktion im Harn Kachektischer.** Die von STRYZOWSKI beschriebene Urinrk. (Pharm. Post 39. 2; C. 1906. I. 583) ist nicht spezifisch für Diabetes, sondern findet sich bei der Mehrzahl der mit Kachexie einhergehenden Krankheiten. Ihr Auftreten ist an den vermehrten Gehalt an  $\text{NH}_3$  bei gleichzeitig vorhandener Ausscheidung von Acetessigsäure gebunden. Beweis dafür ist, daß es gelingt, durch Zusammenbringen von  $\text{NH}_3$ , Acetessigsäure u. Formaldehyd die Fluorescenz künstlich hervorzurufen. (Biochem. Ztschr. 13. 138—41. 7/9. [10/8.] Düsseldorf. Med. Klinik d. Akademie für prakt. Med.)

RONA.

## Pharmazeutische Chemie.

**Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten.** *Allosan* ist der geschmacklose, reizlose Allophansäureester des Santalols. — *Cardiotonin* enthält die herzanregenden Stoffe aus der *Convallaria majalis* und Coffeinum Natriobenzoicum. — *Chininum anhydromethylencitrosalicylicum* heißen Verb. von Chinin u. Novaspirin, welche entweder der Formel  $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_{21}H_{16}O_{11}$  oder der Formel  $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot C_{21}H_{16}O_{11}$  entsprechen. Die erstere Verb. bildet ein weißes, bitteres, in W. unl., in A. l. Pulver, welches ca. 36% Salicylsäure u. 42% Chinin enthält, während in der letzteren Verb. nur 25% Salicylsäure, dagegen 59% Chinin enthalten sind. — *Linoval* ist eine neue Salbengrundlage von baktericiden Eigenschaften, die angeblich 93% Vaseline, 5% einer aus dem Leinöl gewonnenen Fettsäure, 1%  $NH_3$  u. 1% Lavendelöl enthält, haltbar ist, solange sie nicht auf ihren F. (31°) erhitzt wird, und 15% W. aufnehmen kann. — *Morphosan* ist ein neuer Name für Morphinbrommethylat, weiße Nadeln, F. 265—266°, zwl. in k. W., leichter in h. W.; ist weniger giftig als das Morphin. — *Medol* ist ein Creolinliniment für die Veterinärpraxis. — *Callaquot* ist eine Emulsion aus Oxytricarbaldehydsäureester, Öl thymi und einer Solutio sapon. alb., welche zur Erhöhung der Wrkg. hydrotherapeutischer Maßnahmen benutzt wird. — *Euphyllin* ist das in eine Verb. mit Äthylendiamin übergeführte und dadurch in W. l. gemachte Theocin (Theophyllin). 1 g entspricht 0,78 g Theocin. — *Helkomen* ist basisches dibrom- $\beta$ -oxynaphthoesaures Bi.

*Desalgin* enthält 25% durch Eiweiß gebundenes Chlf. und wird gegen Gallenstein-, Darm- u. Unterleibskoliken empfohlen. — *Almatein* ist ein Kondensationsprod. aus Hämatoxylin und Formaldehyd, rotes Pulver, unl. in k. W., Ä. u. Chlf., ll. in h. W., A. und Glycerin, zers. sich bei 110—120°, wird bei Kinderdurchfällen und Dysenterien empfohlen. — *Diplosal* ist der Salicylsäureester der Salicylsäure,  $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , erhalten durch gelinde Einw. wasserentziehender Mittel auf Salicylsäure oder salicylsaure Salze, weiße, geruchlose Nadelchen, F. 147°, fast unl. in W. und verd. SS., swl. in k. Bzl., leichter l. in Ä. und A., Geschmack schwach bitterlich. — *Ermutin* ist ein neues Mutterkornpräparat, welches nur dessen wirksame Bestandteile, hauptsächlich Ergotoxin, enthält; klare Fl. von angenehmem Geschmack. — *Jodglidine* wird nach AUFRECHT nur zum geringen Teil im Magen, in der Hauptsache dagegen im Darm resorbiert. — *Plejapyrin* ist ein neues Migränemittel, gewonnen durch Kondensation von gleichen Mol. Benzamid und Phenyl-dimethylpyrazolon, weißes, leicht bitter schmeckendes Pulver, F. 75°, l. in 15 Tln. W. — *Caropan* ist ein Nahrungsmittel aus gleichen Teilen Somagen u. Malzextrakt. — *Somagen* ist ein aus Fleisch hergestelltes Nährpräparat, welches neben den anregenden Fleischsalzen und -basen auch die Proteinstoffe der Ausgangsmaterialien enthält. — *Aperitol* ist das Valerylacetylphenolphthalein. (Pharmaz. Ztg. 53. 582 bis 583. 22/7. 591. 25/7. 620. 5/8. 629. 8/8. 646. 15/8. 676. 26/8. 724. 12/9. 739. 16/9. 759. 23/9. 788. 26/9.)

DÜSTERBEHN.

**Knoll & Co., Jodival.** Jodival ist der  $\alpha$ -Monojodisovalerianylharnstoff,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , weiße, schwach bitter schmeckende Nadelchen, F. 180°, fast unl. in k. W., leichter l. in h. W., Ä. u. A., Jodgehalt 47%. Anwendung wie die Jodalkalien. (Pharmaz. Ztg. 53. 798. 7/10.)

DÜSTERBEHN.

**Herm. Emde und E. Runne, Zur Kenntnis der Kresole des Handels. IV.** (Vgl. Apoth.-Ztg. 22. 5. 105; 23. 26; C. 1907. I. 748. 1067.) Vf. halten es im Gegensatz zu J. HERZOG u. E. EGER (Apoth.-Ztg. 22. 77; Pharmaz. Ztg. 52. 1049;

C. 1908. I. 405) für unerlässlich, von dem für pharmazeutische Zwecke zu verwendenen m-Kresol einen bestimmten m-Kresolgehalt zu fordern und eine Vorschrift zur Best. desselben zu geben. Zu diesem Zweck haben Vf. die Methode von RASCHIG einer nochmaligen Nachprüfung unterzogen und gefunden, daß diese Methode hinreichend gleichmäßige u. genaue Resultate liefert, um für das Arzneibuch zur Best. des m-Kresolgehalts im rohen m-Kresol empfohlen werden zu können. Für Kresolgemische mit hohem m-Kresolgehalt ist anscheinend der Faktor 1,74, wie er von RASCHIG angegeben worden ist, etwas zu niedrig gegriffen und vielleicht besser durch den Faktor 1,772 zu ersetzen. Fraglich erscheint es, ob diese Methode für das Apothekenlaboratorium geeignet ist. Vf. empfehlen, mit E. EGGER zu verlangen, daß 10 g rohes m-Kresol bei der Nitrierung nach RASCHIG mindestens 10 g Nitroprod. liefern. Für den F. des Nitroprod. ist 105° als Mindestgrenze festzusetzen, dagegen empfiehlt es sich nicht, wie EMDE früher vorgeschlagen hatte, einen F. von 105—106° zu fordern. — Der F. des reinen *Trinitro-m-kresols* liegt bei 109,5°. (Arch. der Pharm. 246. 418—31. 16/9. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

### Agrikulturchemie.

W. Zielstorff, *Agrikulturchemie*. Bericht über den Stand im zweiten Halbjahr 1907. (Chem. Ztschr. 7. 197—201. 15/9. Insterburg.) BLOCH.

Oswald Schreiner und Edmund C. Shorey, *Die Isolierung von Picolincarbon-säure aus Böden und deren Beziehungen zur Fruchtbarkeit des Bodens*. Neuere Unterss. haben gezeigt, daß, entgegen der seit LIEBIG allgemein angenommenen Anschauung, die Unfruchtbarkeit von Böden nicht immer durch den Mangel an Nährstoffen veranlaßt wird, sondern daß auch bei reichlichem Nährstoffgehalt die Ertragsfähigkeit durch die Ggw. von Substanzen herabgesetzt werden kann, die toxisch auf die Pflanze einwirken. Vf. schildern zunächst die Schwierigkeiten, welche der Isolierung bestimmt definierter Verbb. aus den im Boden enthaltenen organischen Stoffen entgegenstehen, und beschreiben dann die Isolierung von *Picolincarbon-säure* aus dem Boden von Takoma Park, Md., einem Boden, der trotz reichlichem Gehalt an mineralischen Nährstoffen sich durch spezifische Unfruchtbarkeit auszeichnet.

Der Boden wurde 24 Stdn. lang mit 2%ig. chloridfreier NaOH geschüttelt, die dunkle Lsg. nach dem Absetzen abgehebert, mit stickoxydfreier HNO<sub>3</sub> in geringem Überschuß versetzt und der flockige Humusnd. abfiltriert. Das saure Filtrat wurde mit NaOH genau neutralisiert und der entstandene Nd. wieder abfiltriert. Aus der so erhaltenen neutralen Lsg. wird durch AgNO<sub>3</sub> ein Ag-Salz gefällt. Die aus diesem Ag-Salz durch Zers. mit H<sub>2</sub>S erhaltene krystallinische S. konnte nach nochmaliger Reinigung über das Ag-Salz als Picolincarbon-säure identifiziert werden. Sie krystallisiert aus W. in wasserhaltigen, schiefen Prismen oder dünnen Platten (im Original abgebildet), ist ll. in h., wl. in k. W., wl. in A., fast unl. in Ä. Dieselbe S. ist schon früher von dem einen der Autoren (SHOREY, Report of Hawaii Agr. Exp. Stat. 1906. 37) nach der gleichen Methode aus einem Hawaischen Boden isoliert und u. a. auch durch Oxydation zu Lutidinsäure identifiziert worden. Picolincarbon-säure ist zuerst von BÖTTINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 67; 17. 92) durch Erhitzen von *Uvitonsäure* (Methylpyridindicarbon-säure) auf 274° dargestellt worden. Uvitonsäure kann leicht durch Einw. von alkoh. NH<sub>3</sub> auf Brenztraubensäure erhalten werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch im Boden die Picolincarbon-säure aus Brenztraubensäure entsteht, die nach MÖRNER (Ztschr. f.

physiol. Ch. 42. 121; C. 1904. II. 664) ein beständiges Zersetzungsprod. des Proteins ist. Es konnten auch sichere Anzeichen dafür gewonnen werden, daß die auf die oben beschriebene Weise dargestellte neutrale Bodenlsg. Brenztraubensäure enthält. Dagegen konnte die Ggw. der intermediären Uvitonsäure nicht nachgewiesen werden.

Kulturverss. mit Weizensämlingen, die in der früher von SCHREINER und REED (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 85; C. 1908. I. 981) beschriebenen Weise ausgeführt wurden, zeigten, daß Picolincarbonsäure eine toxische Wrkg. ausübt und in kleinen Dosen, wie dies für Giftstoffe charakteristisch ist, stimulierend wirkt. Bei Lsgg., die 100—200 Teile per Million enthielten, war die Atmung und das Gewicht der grünen Teile der Versuchspflanzen herabgesetzt und die Wurzeln anormal entwickelt. Da Lsgg., die 50 Teile per Million enthielten, keine merkbare Wrkg. auf die Versuchspflanzen ausübten und im wss. Extrakte des in Frage stehenden Bodens wahrscheinlich geringere Mengen Picolincarbonsäure enthalten sind, so bildet deren Ggw. keine genügende Erklärung für die toxischen Eigenschaften dieses Bodenextraktes. Wie später gezeigt werden wird, sind in diesem besonderen Falle die toxischen Eigenschaften auf die Ggw. der stärker toxischen Dioxystearinsäure zurückzuführen. Trotzdem wurden auch Verbb., die der Picolincarbonsäure nahestehen, auf ihr Verhalten gegen Weizensämlinge geprüft. Es zeigte sich, daß die nur durch den Mehrgehalt einer  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe unterschiedene Uvitonsäure eine bedeutend stärkere toxische Wrkg. ausübt. Brenztraubensäure wirkt in freier Form, aber nicht als Na-Salz stark toxisch. Pyridin wirkt nach Verss. von SCHREINER und REED nicht genügend toxisch, um in einer Konzentration von 1000 per Million die Weizenpflanzen zu töten. Picolin tötet die Weizensämlinge bei einer Konzentration von 1000 per Million, übt aber bei geringerer Konzentration als 500 per Million keine schädigende Wrkg. aus. Piperidin tötet und schädigt bei niedrigeren Konzentrationen als Pyridin oder Picolin. Das essigsäure Salz wirkt bedeutend stärker toxisch als das stark alkal. Piperidin selbst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1295—1307. August. Washington. D. C. Bureau of Soils. Dep. o Agr.)

ALEXANDER.

O. Lemmermann und E. Blanck, *Der weiße Senf in seiner Beziehung zur Stickstoffassimilation*. Aus den angestellten Verss. läßt sich folgern, daß eine N-Assimilation im Boden während der Vegetation, wenn eine solche überhaupt stattgefunden hat, unter Senf keineswegs größer gewesen ist als unter Gerste, jedenfalls aber kleiner als unter Erbsen. Wurden größere Proben des gleichen lehmigen Sandbodens, der Senf, Erbsen, bezw. Gerste getragen hatte, nach der Aberntung unter geeigneten Bedingungen aufbewahrt, so ließ sich, wenn kein Zucker zugegeben wurde, keine N-Zunahme erkennen, während bei Zugabe von Zucker (20 g auf 1000 g Boden) die N-Zunahme in dem Erbsenboden am größten war, bei den anderen beiden Böden aber sehr zurücktrat. Der Senfboden hat sich also auch hier nicht durch seine N-Assimilation ausgezeichnet. Sollte sich auch weiterhin Boden, welcher Leguminosen getragen hat, den übrigen Böden hinsichtlich der Stickstoffbindung überlegen zeigen, so wäre zu untersuchen, ob der Zucker durch eine praktische brauchbare C-Quelle zu ersetzen ist. (Landw. Vers.-Stat. 69. 145 bis 160. 17/8. Berlin. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

V. Lommel, *Die Düngungsversuche des B. L. Instituts Amani*. Fortsetzung des Berichts über die Ergebnisse bei Kaffeepflanzen, sowie Bericht über Verss. mit Sisalagaven, Baumwolle, Cocospalmen etc. (Der Pflanzler 4. 161—70. 25/7. Amani. Biol. Landw. Inst.)

BLOCH.

F. Scurti und G. de Plato, *Über süditalienisches Heu*. Aus der sehr umfang-

reichen Arbeit, die einen Überblick über die chemische Bewertung von Futtermitteln und ihre Analysenmethoden gibt, können hier nur die von den Vf. gezogenen Schlußfolgerungen berücksichtigt werden. Das Heu aus Wiesen Südtaliens bestand im allgemeinen aus einem Gemisch verschiedener Pflanzen, unter denen Graminaceen und Leguminosen vorherrschen. Das Verhältnis betrug meist 50% Graminaceen, 25% Leguminosen und 25% Pflanzen aus anderen Familien. Bei 54 untersuchten Proben Heu wurde im Mittel 11–12% Rohprotein, wovon 10% Reinprotein, bestehend zu etwa  $\frac{3}{4}$  aus verdaulichen Albuminoiden, 2,55% Fett, 26–27% Cellulose, 14–20% Pentosane und berechnet auf die Trockensubstanz, 10,81–13,9% Asche gefunden. Der P-Gehalt betrug, im Mittel, als  $P_2O_5$  berechnet, 0,5% der Trockensubstanz. Irgendwelche Beziehungen zwischen den Ergebnissen der botanischen u. der chemischen Analyse ließen sich nicht auffinden, vielmehr zeigte Heu von analoger botanischer Zus. sehr verschiedene chemische Zus. Auch die Behauptung von **REMINOLFI** (Staz. sperim. agrar. ital. 28. 429), daß Heu, reich an Leguminosen, reicher auch an Nährsubstanzen sei, konnten Vf. nicht bestätigen. Vor allem aber hat nach den Vf. die botanische Analyse für sich allein keinerlei praktische Bedeutung, wenn sie auch im Zusammenhang mit der chemischen Unters. von Nutzen sein kann. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 333–434. [Juni.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) **ROTH-Cöthen.**

**Johann R. v. Marszalkowicz**, *Wieviel Gramm verdaulicher Proteinstoffe werden zur Produktion eines Kilogramms Kuhmilch verbraucht?* Auf Grund praktischer, auf dem Prinzip der individuellen Fütterung der Kühe basierender Fütterungsverss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß eine Kuh für die Hervorbringung von 1 kg Milch kein größeres Quantum verdauliches Protein nötig hat, als in dieser Milch enthalten ist. In einer Tagesration, die reichlich N-freie Bestandteile besitzt und in dem Erhaltungsfutter N im Verhältnis von 600 g Protein für 1000 kg Lebendgewicht enthält, sollen sich nicht mehr als 37 g verdauliches Protein für 1 kg Milch vorfinden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 669–700. August.) **BRAHM.**

### Mineralogische und geologische Chemie.

**Fred. Wallerant**, *Eine neue krystalline Modifikation des Eisens.* Um die Eismodifikationen zu studieren, muß man einen mit W. isodimorphen Körper aufsuchen, dessen stabile Modifikation isomorph einer unbeständigen des W. ist. Läßt man einen Tropfen Äthylalkohol in fl. Luft fallen, so erstarrt er glasig, läßt man aber die Mischung von W. und A. als dünne Schicht langsam u. Mk. gefrieren, so entstehen kleine, isotrope, kubische Kryställchen in der Tiefe, wachsen rasch, verbinden sich und lösen sich dann wieder mehr oder weniger. Diese kubischen Krystalle sind stabil, wenn W. in ihnen nicht über 55% hinausgeht; steigt der Wassergehalt darüber, so erscheinen direkt die gewöhnlichen rhomboedrischen Krystalle, enthalten aber isotrope Einschlüsse (augenscheinlich die A.-haltigen Würfeln). Nach alledem hat das W. eine bei gewöhnlichem Druck nicht stabile kubische Modifikation, die wahrscheinlich mit einer der von **TAMMANN** entdeckten identisch und nur bei stärkerem Druck stabil ist. Die Verss. mit Isopropylalkohol ergeben gleiche Resultate, mit Methylalkohol entstehen dagegen schwach doppeltbrechende, augenscheinlich quadratische Kryställchen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 217–18. Juni.) **ETZOLD.**

**F. Cornu**, *Krystallisiertes Roheisen von Teschen.* Die aus einer Gußpfanne stammenden Gitterkrystalle bestehen aus sehr verzerrten, nach den Hauptachsen

des Oktaeders aneinandergereihten oktaedrischen Subindividuen, von denen unter rechten Winkeln wieder Nebenäste ausgehen. Die Krystalle hatten die Zus. 1., das kompakte *Eisen* in ihrer Nähe 2. Beispiele ähnlicher Krystalle werden aus der Literatur angeführt.

	Fe	Si	P	S	Cu	Mn	Gesamt-C	O
1.	95,32	0,22	0,16	—	—	1,24	1,80	1,26
2.	95,91	0,19	0,24	0,30	0,10	1,46	1,80	—

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 545—46. 15/9. Leoben.)

ETZOLD.

**F. Cornu**, *Bemerkung zu Herrn R. Nackens Notiz: „Über die umkehrbare Umwandlung des Kryoliths“*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß der von NACKEN beobachtete tesserale Kryolith (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 38; C. 1908. I. 882) höchst wahrscheinlich isomorph mit USSINGS Kryolithionit (Bull. de l'Acad. roy. des sciences et des lettres de Danmark 1904. 3; C. 1904. I. 1100) ist. Die Analogie tritt deutlich hervor, wenn man die Kryolithformel verdoppelt ( $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$  u.  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 546—47. 15/9. Leoben.)

ETZOLD.

**G. Wulff**, *Über die Krystallisation des Kaliumjodids auf dem Glimmer*. Vf. prüfte die FRANKENHEIMSchen Verss. über die Krystallisation von Kaliumjodid auf Glimmer (LIEBIGS Ann. 37. 520. 1836) nach, fand, daß dieselbe falsch aufgefaßt worden ist, und kommt zu dem Satz: Das Kaliumjodid krystallisiert auf der Oberfläche eines frisch gespaltenen Glimmerplättchens in Würfeln, welche sich auf der Oktaederfläche bilden, und deren obere dreikantige Ecke häufig durch die dem Plättchen parallele Oktaederfläche abgestumpft ist. Letztere Fläche entsteht infolge von Konzentrationströmungen, und der Glimmer beeinflußt nur insofern die sich ausscheidenden Kaliumjodidkrystalle, als er diese Würfel zwingt, sich auf der Oktaederfläche zu bilden. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 335—45. 22/9. Moskau.) ETZOLD.

**H. E. Boeke**, *Über das Krystallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzlagernstätten*. Über die Resultate seiner Unterss. hat Vf. schon an anderer Stelle (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 439; C. 1908. I. 1990; II. 723) berichtet; hier sei über die Untersuchungsmethoden folgendes nachgetragen: Zur *Trennung der Krystalle von der anhängenden Mutterlauge* wurden folgende Wege eingeschlagen. 1. Nicht hygroskopische und wl. Salze wurden durch feines Pulverisieren und Auswaschen während des Absaugens mittels einiger Tropfen W. gereinigt. Hierdurch wird die Mutterlauge vollständig entfernt, nur eine dünne äußere Schicht der Mischkrystalle gel. und die Zus. der letzteren nicht geändert. Nach dem Auswaschen wurde bei 130—140° getrocknet. — 2. Krystalle sehr hygroskopischer Salze wurden durch Ausschleudern in einer Handzentrifuge (10000 Drehungen in der Minute) tunlichst gereinigt. Die verbliebene Mutterlauge menge läßt sich dann aus den Analysendaten der Cl- und Br-Bestst. durch Berechnung feststellen, wenn die stöchiometrische Formel der Mischkrystalle bekannt ist. Den Gang siehe im Original.

*Bestimmung von Bromid neben stark überwiegendem Chlorid* am besten durch zweimalige Dest. nach dem FRIEDHEIM-MEYERSchen Prinzip (Ztschr. f. anorg. Ch. 1. 407). Die Salzprobe (bei Carnallit 10 g, bei Br-ärmeren Proben mehr) wird mit 10 g Kaliumdichromat in W. gel. und durch den eingeschlifenen Hahntrichter des Destillierkolbens 20 ccm von mit dem gleichen Volumen W. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingeführt, darauf mit W. auf ca. 220 ccm angefüllt. In der fast ganz in Kühlwasser eintauchenden Vorlage befindet sich die Lsg. von 1 g KOH in W., auch das Perlorohr

auf der Vorlage ist mit KOH beschiekt. Der Kautschukpfropfen zwischen Vorlage und Kolbenableitungsrohr wird während der Dest. ein- oder zweimal gelüftet. Durch 20 Minuten langes Kochen wird auf 150 ccm eingeengt und dann bei Verkleinerung der Flamme 20 Minuten lang CO<sub>2</sub> eingeleitet. Alles Br geht in die Vorlage über, ebenso sehr wenig Cl und HCl. Die Vorlage muß sich erwärmen, damit das Kaliumhypobromit in Bromat übergeht. Nach der Dest. wird der Kolben von der Vorlage entfernt, das Einleitungsrohr und die Glasperlen abgespült. Das Destillat wird mit 2 g Zinkstaub in einem großen Erlenmeyerkolben (oben mit Trichter abgeschlossen) gekocht, die Halogensauerstoffsalze in Halogenide übergeführt und in den Destillationskolben hineinfiltrierte. 10 g Kaliumdichromat, 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und W. bis zu 200 ccm werden zugesetzt. Diesmal wird die Vorlage mit 1–2 g Jodkalium beschiekt und gekühlt. Nach Einengen auf 150 ccm und weiteres 20 Minuten langes Kochen unter Einleiten von Wasserdampf wird das Destillat mit 0,01 N-Thioisulfat titriert. — *Carnallitbestimmung* im Gemisch. Das fein zerriebene Salzgemisch (bei fast reinem Carnallit 2,5 g) wurde mit 100 ccm absol. A. 10–15 Minuten tüchtig in einem 250 ccm-Erlenmeyerkolben geschüttelt und 10 bis 20 ccm des alkoh. Filtrats mit Silbernitrat titriert unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator. Fehlerquelle hierbei ist, daß sich durch die Auflösung des Chlormagnesiumhydrats die Flüssigkeitsmenge etwas über 100 ccm ausdehnt, und die Carnallitberechnung etwas zu niedrig ausfällt; andererseits aber werden Steinsalz und Sylvin auch etwas in A. gel., und Spuren von Tachhydrit und Bischofit mit als Carnallit berechnet. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 346–91. 22/9. Königsberg.)

ETZOLD.

**Heß von Wichdorff**, *Zur Kenntnis der alluvialen Kalklager in den Mooren Preußens, insbesondere der großen Moorkalklager bei Daber in Pommern*. Moorkalkablagerungen finden sich an vielen Orten im weiten norddeutschen Diluvium, sind aber bis jetzt weder geologisch, noch hinsichtlich ihres technischen Wertes genügend durchforscht worden. Ihre Entstehung ist auf die Auslaugung der kalkführenden Diluvialgebilde und die Tätigkeit von Organismen zurückzuführen. So weit technische Urteile vorliegen, ist der gewinnbare Kalk leicht gar zu brennen u. für Bau- und Mörtelzwecke, zum Düngen und zur Herst. von Kalksandsteinen geeignet. Vf. beschreibt eingehend vier große, in einem alten, großen Seebecken bei Daber entstandene Wiesenkalklager u. zeigt an 3 Analysen (GANS Analytiker), wie sich die Zus. mit der Tiefe ändert. Im Schöneener Lage hatte nämlich der weiße Kalk aus 2,40–3,40 m Tiefe die Zus. 1, der hellgrüne (im bergfeuchten Zustande) aus 6,40 bis 7,00 m Tiefe Zus. 2, u. der tiefblaugrüne aus 9,50–10,50 m Tiefe Zus. 3. Zur Analyse kamen Trockenproben, der bergfeuchte Kalk enthält 50–75% W.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1.	8,98	Sp.	0,65	42,44	0,20	0,48	1,00	0,69	0,25
2.	1,40	Sp.	1,06	46,53	0,10	0,42	1,11	0,86	0,31
3.	5,73	0,57	2,85	40,26	0,38	0,53	1,14	1,37	0,20
		CO <sub>2</sub>	N	H <sub>2</sub> O (bei 105°)	Glühverl. (org. Subst.)				
1.		32,53	0,69	2,40	10,37				
2.		35,86	0,66	2,30	10,17				
3.		31,21	0,78	2,57	13,31				

(Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 329–39. 4/9. Berlin.)

ETZOLD.

**F. Kolbeck**, *Über ein Vorkommen von Brookit in Trümmern des Freiburger Gneises*. Aus dem lettenartig zersetzten Gneis, dem Nebengestein der Freiburger Gänge, sind Rutil und Anatas beschrieben worden und stellen nach STELZNER

Nebenprod. bei der Zers. des mehrere %  $\text{TiO}_2$  enthaltenden braunen Glimmers dar. Neuerdings wurde in einem Bruch unmittelbar bei der Stadt in offenen oder geschlossenen Trümmern gelblichbrauner, dünntafeliger Brookit neben Anatas beobachtet. In diesen Trümmern waren Feldspat u. Quarz älter, Glimmer oder Chlorit jünger als Anatas und Brookit. Wahrscheinlich ist auch letzterer ein Nebenprod. des zersetzten braunen Glimmers. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 547—49. 15/9. Freiberg.) ETZOLD.

F. Kolbeck und M. Henglein, *Zwei neue Phenakitvorkommen in Schlesien*. Neuere Funde ließen in den pegmatitischen Ausscheidungen u. Drusen des Königshainer Stockgranits außer Euklas (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 335; C. 1908. II. 347) auch *Phenakit* in wasserhellen oder etwas gelblichen Kryställchen erkennen (Fundort Dobschütz bei Reichenbach in Schlesien). — Säuliger Phenakit wurde auch bei Tschirnitz unweit Jauser im Striegauer Granitmassiv beobachtet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 549—52. 15/9. Freiberg.) ETZOLD.

O. Hähnel, *Beitrag zur Frage der Kaolinbildung*. In Anschluß an die kürzlich erschienene Arbeit von STREMMER (Journ. f. prakt. Ch. 14. 122; C. 1908. I. 1645) bringt Vf. eine Zusammenstellung von Analysen von unzersetztem, verwittertem u. koaliniertem Gestein (*Porphy*) vom gleichen Fundort (Neu-Ragoczi bei Halle):

1. Verwitterter Porphy. — 2. Unzersetzter Porphy. — 3. Halbkaolinierter Porphy. — 4. Rohkaolin.

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}^1)$
1.	70,98	15,50	3,21	Spuren	0,72	4,70	5,01	2,21
2.	72,9	15,4	2,89	—	0,41	4,40	5,11	0,5
3.	75,0	18,72	1,2	—	0,2	2,31	2,78	1,03
4.	77,9	21,0	0,44	—	—	0,81	0,90	3,1

<sup>1)</sup> Die Analysen sind wasserfrei berechnet, die Wasserbest. gesondert ausgeführt.

Die Analysen zeigen, daß die Koalinisierung von der Verwitterung chemisch wesentlich verschieden ist. Die STREMMERsche Ansicht, daß die Kaoline unter Mooren entstanden sind, wird durch folgende Analysen gestützt, welche zeigen, daß das rezente Zersetzungsprod. des Granits unter Humus bei Schierke dem Rohkaolin in der Zus. sehr nahe kommt:

1. Unzers. Brockengranit. — 2. Kaolinierter Granit.

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	MgO	CaO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}^1)$	$\text{P}_2\text{O}_5$
1.	73,31	13,56	1,08	1,58	0,23	1,17	5,81	3,11	0,88	0,12
2.	80,2	15,7	0,7	—	0,26	0,92	0,8	1,3	3,6	Spuren

<sup>1)</sup> Vgl. obenstehende Analysen.

(Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 280—84. 2/9. [Aug.] Berlin.)

POSNER.

A. Lacroix, *Ergänzende Bemerkungen über die Fumarolenmineralien des Vesuv*. Vf. korrigiert seine früheren Angaben (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1397; C. 1907. II. 627) über den *Palmierit*, indem dessen Zus. besser der Formel:  $3[\text{SO}_4(\text{K}, \text{Na})] \cdot 4\text{SO}_4\text{Pb} = 2\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 4\text{SO}_4\text{Pb}$  entspricht. Übrigens ist der *Palmierit* innig mit *Aphthitalit* verwachsen und kann von letzterem, da er auch bereits von k. W. angegriffen wird, nicht vollständig getrennt werden. Es ist daher möglich, daß die Analyse überhaupt unbrauchbar ist, und das Mineral aus Bleisulfat und Alkalisulfaten zu gleichen Teilen besteht. — Über den *Sassolin* ist bereits S. 979 berichtet worden. (Bull. Soc. franç. Minéral 31. 260—64. Juni.)

ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**Ernst Edw. Sundwik**, *Beiträge zur quantitativen Analyse organischer Gemische mit Hilfe des Refraktometers*. Bezugnehmend auf den Aufsatz von BEYTHIEN und HENNICKE (Pharm. Zentralhalle 48. 1005; C. 1908. I. 298) hebt Vf. hervor, daß er sich schon seit Jahren mit derselben Aufgabe beschäftigt (vgl. Pharm. Zentralhalle 39. 681; 40. 573; C. 98. II. 847; 99. II. 740), u. zeigt an einigen Beispielen, daß seine Methode auch da gute Ergebnisse liefert, wo die vorher genannter Autoren scheiterte. — Außer einer Anzahl von Analysen werden noch die Brechungsindices einer Reihe verschieden starker Lsg. von Schwefelkohlenstoff in Chlf., von Terpentinöl in Aceton, von Chlornatrium in W., von Benzoesäureanhydrid in Toluol angegeben. (Pharm. Zentralhalle 49. 783—87. 24/8. Helsingfors. Physiol.-chem. Inst.)  
HEIDUSCHKA.

**M. Dennstedt** und **F. Hassler**, *Die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs mit Kohlenstoff, Wasserstoff usw. in organischen Verbindungen nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse*. Das wie bei der vereinfachten Elementaranalyse beschickte Rohr wird mit  $\text{CO}_2$ - u. N-freiem O (entwickelt aus festem  $\text{KMnO}_4$ , getrocknet in einem Fläschchen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann mit Natronkalk-Chlorcalcium) in doppelter Zuführung durch einen lebhaften Strom von 1—1½ Stdn. Dauer gefüllt. Um den O-Strom in beiden Verzweigungen der Verbrennung in jeder Phase anzupassen, ist ein Sauerstoffvorrat angebracht; es folgt hinter dem kleinen Schwefelsäurefläschchen ein T-Stück, an dessen Ansatzrohr ein Gummibeutel (300 qcm Oberfläche, 15 kg Gewicht) angeschlossen ist, welcher zur Erzielung des Druckes mit einer Platte und Gewichten belastet, u. dessen Entleerung durch Quetschhähne reguliert wird. Zwischen dem letzten U-Rohr des Absorptionsapp. u. dem Palladiumchlorürfläschchen ist zur Vermeidung des Rücksteigens der Fl. ein Rückschlagventil eingeschaltet. Als Sauerstoffabsorptionsgefäß dient ein 1 l-Erlenmeyerkolben; ein in diesem bis auf den Boden reichendes Rohr ist mit der Druckbirne verbunden; in der zweiten Durchbohrung des Stopfens steckt ein capillares T-Rohr, welches unmittelbar unter dem Stopfen abschneidet, u. dessen seitlicher Ansatz mit dem Verbrennungsrohr verbunden ist; die senkrechte Fortsetzung nach oben mit Quetschbahn dient als Gasaustritt. Als wirksames *Absorptionsmittel für Sauerstoff* empfehlen die Vf. auch für die *Gasanalyse* eine Lsg. von *Cuprochlorid in HCl*, in welcher sich Cu in Form von Drahtnetzrollen befindet. Das bei der (raschen) Absorption gebildete  $\text{CuCl}$ , setzt sich mit dem Cu wieder zu Cuprosalz um. Für die erste Füllung nimmt man  $\text{CuSO}_4$  mit viel HCl, das sich durch kurzes Erwärmen mit Cu zum Cuprosalz umsetzt. Ggw. einer gewissen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschleunigt die Absorption. Die Fl. bleibt brauchbar, solange noch Cu vorhanden ist, ab und zu ist ein Teil der Fl. durch HCl zu ersetzen. Die Lsg. absorbiert auch  $\text{CO}$ . — App. und Ausführung der Methode sind im Original angegeben. — Der N wird durch einen 20 Min. dauernden flotten Strom von O in das Absorptionsgefäß geführt und dieses bis zum nächsten Morgen stehen gelassen. Zur Best. des vom  $\text{PbO}_2$  als  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zurückgehaltenen N zieht man das  $\text{PbO}_2$  mit 33 %ig. A. aus, dampft das Filtrat ein, wägt  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  u. addiert den daraus berechneten N zum N-Gas. Aus dem mit A. ausgezogenen  $\text{PbO}_2$  wird der S in üblicher Weise extrahiert. Bei halogenhaltigen Stoffen wird außer dem  $\text{PbO}_2$  molekulares Ag vorgelegt und das Halogen in bekannter Weise bestimmt.

Die für alle Elemente genaue Resultate gebende Methode dürfte nur bei kostbaren und schwer beschaffbaren Substanzen anwendungswert sein, z. B. bei *Platin-*

*doppelsalzen, Silbersalzen* u. dgl. Die Vf. geben als Beispiel Pyridinplatinchlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2778—82. 26/9. [1/8.] Chem. Staatslab. Hamburg.)

BLOCH.

**E. Rupp**, *Kleine Laboratoriumsnotizen. Zur Schwefelbestimmung nach Carius*. Der Vf. empfiehlt, bei Schwefelbest. wie bei der Best. der Halogene der zu erwartenden Menge  $\text{SO}_2$  entsprechend 0,5—1 g gepulvertes  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{BaCl}_2$  (besser wohl letzteres) zur Salpetersäure in das Bombenrohr zu geben. Das entstehende  $\text{BaSO}_4$  wird unter dem Einfluß der hohen Temp. und des Bombendruckes sehr dicht, was dessen quantitatives Sammeln erleichtert und vereinfacht. Vor allem enthält es keine mitgerissenen Mengen von dem als Fällungsmittel dienenden löslichen Ba-Salz. Man spült den Nd. mit etwa 150—200 ccm W. aus dem Bombenrohr in ein Becherglas, erhitzt auf dem Drahtnetz zum Sd., zerteilt mit einem Glasstabe die größeren Konglomerate von  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , erhält einige Minuten im Kochen, filtriert dann und wäscht mit h. W. aus. Dekantieren und sonstige Vorsichtsmaßregeln sind nicht nötig. (Chem.-Ztg. **32**. 984. 7/10.)

BLOCH.

**A. J. Van Schermbeek**, *Nochmals über Humussäuren*. Fortsetzung der Polemik gegen TACKE und SÜCHTING, S. 980. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 285—88. 2/9. [Aug.] Wageningen.)

POSNER.

**A. Lidow**, *Qualitative Probe auf die Gegenwart von Phosphorsäure in Gesteinen, Erzen und dergleichen*. Vf. unterwirft die üblichen Methoden einer Kritik und empfiehlt eine abgeänderte ältere Methode. — Die feingepulverte und scharf ge- glühte Substanz wird mit der ca. dreifachen Menge Mg (oder Mischung von 65% Mg und 35% Al) gemischt u. in einem eisernen Röhrchen, 5—6 cm lang u. 5 mm Durchmesser, bis zur Rotglut erhitzt. Dann bringt man die M. in ein Probier- röhrchen, übergießt mit 20% KOH und verschließt mit einem Gummistopfen, durch den ein über dem Stopfen erweitertes Glasrohr geht. Letzteres enthält unten etwas Watte und darauf einen Streifen Filtrierpapier, der mit Cu-Acetatlg. (etwas mit Eg. angesäuert) getränkt wird. Beim Erwärmen des Probierröhrchens entweicht Wasserstoffgas und, falls P vorhanden, Phosphorwasserstoff, welcher den Papier- streifen schwarz färbt. Das Schwarzwerden und an feuchter Luft wieder Farblos- werden ist für P charakteristisch. Bei Ggw. von As u. N tritt gleichfalls Färbung auf; die Arsenfärbung ist jedoch leicht an dem metallischen Glanz zu erkennen, und die Färbung durch  $\text{NH}_3$ , bei Ggw. von N in der Substanz, unterscheidet sich dadurch, daß sie später nicht verschwindet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 817—22. 30/7. Charkow. Technol. Inst.)

LUTZ.

**Max Orthey**, *Die Bestimmung des Mangans in Eisen- und Manganerzen*. Vf. vergleicht die verschiedenen für Manganbest. gebräuchlichen Methoden, nämlich die maÑanalytischen Best. nach VOLHARD-WOLFF (Ztschr. f. anal. Ch. **20**. 271) (Titration des als Oxydul vorhandenen Mangans durch  $\text{KMnO}_4$ ), nach VON KNORRE (Ztschr. f. anal. Ch. **43**. 643) (Titration des durch Persulfat abgeschiedenen Super- oxydes mit  $\text{KMnO}_4$ ) und nach SCHNEIDER in der Modifikation von BLAIR (Ztschr. f. anal. Ch. **43**. 647) (Titration des durch  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  oxydierten Manganoxyduls), sowie die gewichtsanalytische Methode (Trennung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  durch Na-Acetat). Von diesen gibt das letztere Verfahren nur dann gute Resultate, wenn das Eisen zweimal gefällt wird; es kommt wegen seiner Umständlichkeit für Betriebszwecke nicht in Betracht. Das Verfahren von SCHNEIDER gibt zwar gute Resultate, doch muß man den Mangan Gehalt der Erze vorher einigermaßen kennen — was nicht immer angängig —, um die Einwage — nicht mehr als 0,02 g Mn in 1 g Substanz — richtig zu bemessen. Praktisch brauchbar u. gut sind nur

die Verf. von VOLHARD-WOLFF und von v. KNORRE. Bei beiden muß dafür gesorgt werden, daß ein bei Lsg. hinterbleibender Rückstand durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{KHSO}_4$  gut aufgeschlossen wird, und daß der Titer der Maßfl. genau bestimmt wird. Vf. empfiehlt, den Titer der Permanganatlsg. gegen ein mit S. ausgezogenes hochprozentiges Eisenerz von bekanntem Gehalt zu bestimmen und den so erhaltenen Eisentiter mit 0,306 (statt theoretisch mit 0,2946) zu multiplizieren oder reinstes Permanganat zu verwenden, dessen Mn-Gehalt gewichtsanalytisch ermittelt ist; zur Beseitigung der störenden Wrkg. der von der Lsg. der Substanz herrührenden freien Salzsäure wird vor der Titration frisch aufgeschlämmtes reines Zinkoxyd in geringem Überschuß zugegeben, welches die Fl. neutralisiert und das Eisen als Hydroxyd fällt. — Für die KNORRESche Methode ist der Eisentiter mit 0,501 (nicht, wie theoretisch berechnet, mit 0,491) zu multiplizieren, um den Mangantiter zu erhalten, da der Mangansuperoxydnd. mehr Sauerstoff enthält, als der Formel  $\text{MnO}_2$  entspricht. Größere Mengen von Chloriden und Nitraten müssen durch Eindampfen mit Schwefelsäure zerstört werden; auf 250 ccm sollen nicht mehr als 20 ccm Schwefelsäure (D. 1,17) kommen, ein Überschuß muß durch Ammoniak abgestampft werden. Die Persulfatlsg. wird durch Auflösen von 60 g Salz in 1 l W. erhalten, die Ferrosulfatlsg. enthält im 1 50 g Ferrosalz und 250 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ihr Titer ist gleichmäßig bei jeder Best. neu festzustellen. Zur Fällung muß die Lsg. 20 Min. gekocht werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 547—60. Sept.-Okt. Aachen.) DITTRICH.

**P. Heermann**, *Metazinnssäure*. Die von BAYERLEIN (Färber-Ztg. 18. 241; C. 1907. II. 1660) angegebene Rk. zum Nachweis von Metazinnssäure tritt nach den Beobachtungen des Vfs. durchaus nicht überall ein, wo Metazinnssäure zugegen ist; der einzige überall anwendbare Nachweis beruht vielmehr auf dem Verhalten von Metazinnssäurelsgg. gegenüber  $\text{NaOH}$ . Von Ca- oder Mg-Stannat kann der mit  $\text{NaOH}$  sich bildende Metazinnsäurend. sehr leicht unterschieden werden, da letzterer dick u. voluminös ist, beim Kochen seine voluminöse Form beibehält u. sich ganz langsam absetzt, wogegen Ca-Stannat beim Aufkochen pulverförmig zu Boden sinkt. — Die Angabe von BAYERLEIN, bei der *Seidebeschwerung* könne sich keine Metazinnssäure bilden, steht mit einer alten Erfahrungstatsache und auch mit den Beobachtungen des Vfs. im Widerspruch; die B. von Metazinnssäure erfolgt um so schneller und vollkommener, je verdünnter die Lsg. ist. (Färber-Ztg. 19. 318—20. 1/10.)

HENLE.

**M. Kerbosch**, *Zerstörung organischer Stoffe*. Zwecks Zerstörung des organischen Stoffes in Substanzen, die auf Metallgifte untersucht werden sollen, verfährt man zweckmäßig wie folgt. Man bringt die zu behandelnde Substanz, nachdem sie mit W. zu einem dicken Brei verrührt ist, in eine Retorte, deren Volumen mindestens das vierfache des Volumens des zu zerstörenden Stoffes beträgt, fügt ein Gemisch gleicher Volumina  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, beginnt nach einiger Zeit schwach zu erwärmen, setzt einen Scheidetrichter mit Tropfvorrichtung auf die Retorte auf, läßt tropfenweise  $\text{HNO}_3$  zuffießen und reguliert die Temp. in der Weise, daß keine Verkohlungen eintritt. Hat sich eine helle Fettschicht auf der Fl. gebildet, so erhöht man die Temp. u. erhitzt schließlich sehr stark, bis eine ganz farblose Fl. resultiert. Das starke Erhitzen muß mindestens 1 Stde. hindurch fortgesetzt werden. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1210—13. 3/10. Leiden.)

HENLE.

**William L. Dudley**, *Über die Roesesche Methode zur Bestimmung von Fuselöl und ein Vergleich mit der Allen-Marquardschen Methode*. Bei der ROESESchen Methode werden den Branntweinen durch Chlf. außer den höheren Alkoholen noch andere Stoffe entzogen. Genauestes Einhalten der Versuchsbedingungen ist un-

bedingt erforderlich, besonders muß das Destillat genau auf 30 Volumen-%, d. h. auf D. 0,96541 bei 15,6° verd. werden. Übereinstimmende Resultate konnten nur mit dem älteren HERTZFELDSchen App., nicht mit dem meist empfohlenen BROMWELLSchen App. erhalten werden.

Aus vergleichenden Verss. mit der ALLEN-MARQUARDTSchen Methode schließt Vf., daß die letztere der ROEESchen Methode überlegen ist, weil sie 1. schneller ausführbar ist, 2. weniger Fehlerquellen besitzt und 3. den Amylalkoholgehalt mit größerer Annäherung gibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1271—76. Aug. Nashville, Tenn. Furman Hall. VANDERBILT Univ.) ALEXANDER.

Wm. Antoni, *Die Bestimmung von Alkohol in gegorenen Flüssigkeiten*. Der Alkoholgehalt gegorener Fl. wird in der Regel in der Weise bestimmt, daß man eine bestimmte Menge der Fl. destilliert, das Destillat zum ursprünglichen Volumen auffüllt, dann mit einem genauen Pyknometer die D. bestimmt und den Alkoholgehalt berechnet. Diese Methode erfordert eine Reihe von Maßnahmen bei konstanter Temp., die zeitraubend sind und zu Fehlern Veranlassung geben. Nach Angaben, die vom Vf. gemacht werden, kann die Methode schnell u. genau ausgeführt werden. Einzelheiten müssen aus dem Original u. dessen Abbildungen erschen werden. Das vom Vf. benutzte Pyknometer wird von R. BURGER & Co. in Berlin geliefert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1276—78. Aug. Petaluma, Cal.) ALEX.

Philip Adolph Kober, *Ammoniakdestillation bei Gegenwart von Magnesium- und Calciumsalzen*. Bei der FOLINSchen Harnstoffbest. erfordert das Abdestillieren des Ammoniaks 3—4 mal soviel Zeit, wie bei einer gewöhnlichen NH<sub>3</sub>-Dest. FOLIN führt dies darauf zurück, daß infolge des Mangels an freiem W. während des Digerierens Harnstoff teilweise in Cyanursäure übergeführt wird, die bei der Dest. mit Alkali langsam, aber quantitativ in NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> gespalten wird. Ein Nachweis für die Ggw. von Cyanursäure in der Lsg. ist aber nicht erbracht worden. Vf. zeigt nun, daß die Verzögerung durch die Ggw. von MgCl<sub>2</sub> veranlaßt wird. Außer viel überschüssigem MgCl<sub>2</sub> ist bei der FOLINSchen Harnstoffbest. etwas NH<sub>4</sub>Cl, Mg(OH)<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> zugegen, die nach der umkehrbaren Gleichung:



aufeinander einwirken. Ist  $a$  = Konzentration von MgCl<sub>2</sub>,  $b$  = Konzentration von NH<sub>4</sub>OH,  $c$  = Konzentration von Mg(OH)<sub>2</sub>,  $d$  = Konzentration von NH<sub>4</sub>Cl, so ist:  $\frac{a \cdot b^2}{c \cdot d^2} = K$ .  $K$  ist eine von der Temp. abhängige, von der Konzentration unabhängige Konstante. Da  $c$  und  $d$  unter Wärmeentw. entstehen, so verringert sich der Wert von  $K$ , wenn die Lsg. zum Sieden erhitzt wird, d. h. das Gleichgewicht verschiebt sich von links nach rechts, bleibt aber immer noch bestehen, und darum ist es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, die letzte Spur NH<sub>3</sub> zu entfernen. Da der Wert für  $c$  nie groß sein kann, wird bei großer Konzentration von  $a$  der Wert für  $b$  sehr klein u. der für  $d$  verhältnismäßig groß. Dieselbe Gleichgewichtsreaktion tritt auch mit Ca-Salzen ein. Aus einer gesättigten alkal. Lsg. von CaCl<sub>2</sub> oder MgCl<sub>2</sub> ist es unmöglich, alles NH<sub>3</sub> abzudestillieren. Versetzt man 25 ccm gesättigter MgCl<sub>2</sub>-Lsg. mit 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und erhitzt nach Zusatz von 3 Tropfen gesättigter NaOH-Lsg. zum Sieden, so kann zu keiner Zeit in den Dämpfen mit empfindlicher NESSLEBScher Lsg. NH<sub>3</sub> nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1279—81. Aug. New-York City. The ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) ALEXANDER.

W. Fresenius und L. Grünhut, *Die Handelsanalyse des rohen essigsauren*

*Kalks.* Vff. vergleichen in eingehender Weise (s. Original) die verschiedenen zur Unters. von rohem essigsäurem Kalk (Graukalk und Braunkalk) in Anwendung befindlichen Verff. und stellen fest, daß zwar keines derselben eine wirklich genaue Best. der Essigsäure allein liefert. Die relativ beste Methode ist nach ihren Unterss. diejenige der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., Elberfeld. In einem weithalsigen 500 ccm-Rundkolben gibt man 5 g essigsäuren Kalk, 100 ccm W. und 15 ccm Phosphorsäure (D. 1,7), setzt den Kolben auf eine durchlochte Asbestplatte oder auch auf ein Drahtnetz und verschließt ihn mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen; durch die eine Öffnung desselben führt eine rechtwinklig gebogene Gasleitungsröhre, durch die andere ein REITMAIRScher Destillationsaufsatz, an welchem entweder ein senkrecht absteigender Kugelkühler oder ein schräg absteigender Kühler mit langem, geradem Kühlrohr angeschlossen ist. Nun destilliert man mit freier Flamme unter Durchleiten eines lebhaften, durch ein Natronkalkrohr von  $\text{CO}_2$  befreiten Luftstromes die Fl. bis auf 25 ccm ab, entfernt die Flamme, quetscht den Gummischlauch am Einleitungsrohr ab, schiebt nach Lsg. der Verb. mit dem Natronkalkrohr ein Trichterchen ein u. läßt dadurch 50 ccm ausgekochtes, destilliertes W. in den Kolben fließen. Hierauf destilliert man, wie vorher, wieder bis auf 25 ccm ab, wiederholt dies noch 3—4-mal und — nach Wechseln der Vorlage — bis bei Titration der letzten Destillate mit n. NaOH und Phenolphthalein der gleiche sehr geringe Verbrauch an Lauge nötig ist, oder besser noch, bis ein Nachlauf auf Zusatz eines einzigen Tropfens n-NaOH Farbumschlag erkennen läßt; die ersten Destillate werden selbstverständlich ebenfalls mit n-NaOH titriert. — Fast ebenso gute Resultate gab das Verf. des Vereins für Chemische Industrie in Mainz, bei welchem Salzsäure zur Dest. verwendet wird, nur muß hierbei die übergegangene HCl noch nach VOLHARD titrimetrisch bestimmt werden. — Bei beiden Verff. geht die gesamte Essigsäure, sowie auch ihre Homologen über, man erhält aber nicht wie bei anderen Methoden auch noch andere sauer reagierende Substanzen, welche erst bei stärkerem Eindampfen des Kolbeninhalts flüchtig werden oder aus Zersetzungsprodd. stammen und welche den wirklichen Wert irrtümlicherweise erhöhen. Vff. empfehlen daher, wenn keine anderen konventionellen Methoden vorgeschrieben werden, das Verf. der Farbenfabriken für Unters. des rohen essigsäuren Kalks zu verwenden. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 597—623. Sept.-Okt. Wiesbaden. Chem. Lab. FRESENIUS.)

DITTRICH.

H. W. Cowles jr., *Die Bestimmung von Äpfelsäure in Nahrungsmitteln.* Zur Best. von Äpfelsäure in Nahrungsmitteln, insbesondere in Ahornprodd., empfiehlt Vf. die folgende Methode.

6,7 g Ahornzucker oder -saft löst man in 5 ccm W. u. fügt 2 ccm einer 10%ig. Calciumacetatlsg. hinzu. Dann rührt man 100 ccm 95%ig. A. ein und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich der Nd. klar abgesetzt hat. Nun wird der Nd. abfiltriert, durch Auswaschen mit 85%ig. A. (es sind ca. 75 ccm erforderlich) von l. Ca-Salzen befreit, verascht und nach Zusatz von  $\frac{1}{10}$ -n. HCl gelinde erwärmt, bis alle  $\text{CO}_2$  ausgetrieben ist. Nach dem Abkühlen wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zurück titriert. 1 cm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl entspricht 1% Äpfelsäure. Die Methode ist in gleicher Weise bei frischem u. gekochtem Zider, sowie bei Zideressig anwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1285—88. Aug. Hindsdale, Ill.)

ALEXANDER.

Hugo Kühl, *Der Einfluß der Mikroorganismen auf die Entzuckerung der Melasse.* Die Zuckerbest. im Melassefutter wird wie folgt ausgeführt: 20 g werden mit ca. 800 ccm W. 1 Stde. geschüttelt, dann zum Liter aufgefüllt und filtriert. In 100 ccm dieses Filtrates wird nach dem Invertieren mittels FEHLINGScher Lsg. der Zucker bestimmt. Durch eine genaue Unters. stellte nun Vf. fest, daß sich das

Filtrat der Ausschüttlung beim Stehen in verschlossenen Flaschen trübte, u. eine Entzuckerung eintrat, die nur auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückgeführt werden kann. (Apoth.-Ztg. 23. 703. 23/9.) HEIDUSCHKA.

Eug. Collin, *Mikroskopische Untersuchung der Kakao- und Schokoladenpulver*. Vf. behandelt das entfettete Pulver zunächst mit Eau de Javelle und untersucht es erst nach eingetretener Entfärbung u. Mk. Diese Vorbehandlung erleichtert den Nachweis von Kakaoschalen, Kakaokeimen und anderen Beimengungen, einschließlich Vanille, sehr. Das mkr. Bild eines mit Schalen, Keimen u. Vanille versetzten Kakaopulvers ist durch eine Figur im Text wiedergegeben. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 295—303. 1/10.) DÜSTERBEHN.

Ed. Polenske, *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über den Nachweis einiger tierischer Fette in Gemischen mit anderen tierischen Fetten“*. (Vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 444; C. 1907. II. 1120.) Vf. teilt einige Abänderungen und Ergänzungen zu dem von ihm angegebenen Bestimmungsverf. von F. und E. mit. Beide Punkte stellen Konstanten dar, mit denen in der Fettanalyse gerechnet werden kann. — Die „Differenzzahl“ (D.Z.) für Schweineschmalz liegt nach nachträglich angestellten Unterss., genau wie früher, zwischen 19—21, in 2 amerikanischen Schmalzproben von sehr weicher Konsistenz und glasigem Aussehen zwischen 18,8—18,9. Eine unter 18,5 liegende D.Z. zeigt Fälschung des Schmalzes an. — Unter 12 untersuchten Proben von reinem Gänsefett befanden sich mehrere mit einer höheren D.Z. als 16,2; F. schwankte zwischen 32,2—38,3, E. zwischen 17,5—21,7 und DZ. zwischen 14,7 und 16,7. Durch Beimischung von 20% amerikanischem Schweineschmalz erhöhten sich diese Zahlen für D.Z. auf 17,1—18,2, so daß ein derartiger Zusatz sich nachweisen läßt. Gänsefett ist erst dann als gefälscht anzusehen, wenn seine D.Z. höher als 17 liegt. Die höchsten D.ZZ. werden in dem bei etwa 18° noch halb fl. bleibenden Gänsefett gefunden. — Butter ergab bei nachträglichen Unterss., mit nur einer Ausnahme, keine höhere D.Z. als 14,3. Eine Butter ist gefälscht mit Schweineschmalz oder anderen Fetten, die eine höhere D.Z. haben, wenn in dem aus 75 Tln. Butterfett u. 25 Tln. Talg hergestellten Gemisch eine höhere D.Z. als 15, in dem ursprünglichen Butterfett aber eine niedrigere D.Z. als in dem Talggemisch erhalten wird. Der Nachweis von Schweineschmalz in Butter, die ursprünglich höhere D.Z. als etwa 15 hat, kann durch einen Zusatz von 25% Rindertalg nicht erbracht werden. In derartigen mit Talg versetzten Butterchmalzgemischen machen sich die entgegengesetzten Wrkgg. von Talg und Schweineschmalz in der Weise geltend, daß der die D.Z. herabsetzende Einfluß des Talges den diese Zahl erhöhenden Einfluß des Schmalzes ausgleicht. Zur Aufstellung einer höchsten D.Z. für Butter, deren Überschreitung auf eine Fälschung zurückzuführen ist, können die bisher vorliegenden Ergebnisse nicht als ausreichend angesehen werden. Man kann zur Unters. der Butter auf D.Z. Talg vom F. 49 bis 49,5° und D.Z. 14,2 verwenden. Auch können mehrere passende Talgsorten gemischt werden. Je mehr sich D.Z. des Talgs derjenigen von 14,6 nähert, desto schärfer ist der Nachweis des Schweineschmalzes in der Butter. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 29. 272—75. Okt. Berlin.) PROSKAUER.

Ludwig Krauß, *Über einige Reaktionen des Suprarenin. syntheticum*. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst Suprarenin mit gelblicher Farbe; setzt man zu dieser Lsg. einen Tropfen 25% ig. HNO<sub>3</sub>, so entsteht eine gelbrote Färbung, durch Wismutsubnitrat färbt sie sich erst braun, dann gelbrot. Formalinschwefelsäure löst mit anfangs rosaroter, später kirschrot werdender Färbung; FRÖHDE'S Reagens anfangs braun, dann grünlich; MILLON'S Reagens gelbrot; Cl-W. gelb, beim Übersättigen mit NH<sub>3</sub>

tritt in letzterem Falle rote Färbung ein; rauchende  $\text{HNO}_3$  erst blutrot, dann gelb, der beim vorsichtigen Eindampfen auf dem Wasserbade bleibende Rückstand dieser Lsg. färbt sich mit  $\text{NH}_3$  erst blaugrün, dann schmutziggelb. Kaliumferricyanidlsg. allein wird durch Suprarenin gelbbrot gefärbt, nach Zusatz eines Tropfens  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. blaugrün (noch bei Lsgg. 1 : 1000). Versetzt man eine Jodsäurelsg. mit Chlf. und etwas Suprarenin (oder einigen Tropfen einer Lsg. 1 : 1000), so färbt sich das Chlf. sofort rosa, nach einiger Zeit verschwindet diese Rosafärbung, u. die wss. Fl. nimmt eine dauernde rosarote Farbe an. — Verschiedene dieser Rkk. zeigen mit denen des Morphins eine gewisse Ähnlichkeit. (Apoth. - Ztg. 23. 701. 23/9.)

HEIDUSCHKA.

Geo. B. Pancoast und W. A. Pearson, *Natürliche Salicylate*. Vff. besprechen den Nachweis von Verfälschungen, insbesondere von synthetischen Salicylaten in den natürlichen Salicylaten, Gaultheria- u. Zuckerbirkenöl (vgl. S. 450). Folgendes sei daraus hervorgehoben: Zur schnellen Unterscheidung von synthetischem und natürlichem Methylsalicylat genügt es, die Probe kräftig zu schütteln, bei letzterem bildet sich ein länger bleibender Schaum, bei ersterem nicht. — Versetzt man nacheinander unter gutem Umschütteln 1 Tropfen Öl mit 2 Tropfen  $\text{HCl}$ , 1 Tropfen  $\text{HNO}_3$ , 2 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so färbt sich reines Öl gelb, synthetisches Methylsalicylat rot. Auch bei der Behandlung eines Tropfens Öl mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die 1% Formaldehyd enthält, entstehen Farbenunterschiede. — Eine der besten Erkennungsmethoden ist der Vergleich des Geruches. Es werden zu diesem Zweck Verreibungen des Öles mit Zucker hergestellt, davon ein Teil in A. gel. und diese Lsg. mit W. verdünnt. Auch das relative Trübwerden dieser Lsgg. kann zur Unterscheidung dienen, synthetisches Salicylat wird eher klar, als die natürlichen. — Von großer Bedeutung für die Wertbest. eines Öles ist CONES Rk. (Amer. Journ. Pharm. 75. 406; C. 1903. II. 900). (Amer. Journ. Pharm. 80. 407—10. Sept. [Juli.] Unters.-Lab. von SMITH, KLINE & FRENCH Co.)

HEIDUSCHKA.

E. Rupp und A. Zinnius, *Über die Gehaltsbestimmung von Oxycyanidpastillen*. Die acidimetrische Ermittlung der Oxyd- und Cyanidkomponente im *Quecksilberoxycyanid* (S. 349) ist auf die Oxycyanidpastillen wegen des  $\text{NaHCO}_3$ -Gehaltes derselben nur in dem die Cyanidkomponente betreffenden Teil übertragbar. Da nun die Best. des Cyanidgehaltes allein die richtige Zus. eines Oxycyanidpräparates nicht zu erweisen vermag, schlagen die Vff. vor, außer der acidimetrischen Cyanidbest. noch eine Titration des Gesamt-Hg nach dem Verf. der Kaltreduktion mit Formaldehyd in alkal. Lsg. (Pharmaz. Ztg. 52. 1020; C. 1903. I. 413) auszuführen. Man löst 3 oder 5 Pastillen von je 1 g Oxycyanidgehalt in W. zu 300, bzw. 500 ccm, titriert 40 ccm der Lsg. in Ggw. von 2 Tropfen 0,2%ig. Methylorangelsg. mit n- oder  $\frac{1}{10}$ -n.-HCl bis zum Farbumschlag in Orangerot, setzt 1—2 g neutral reagierendes KJ hinzu, verdünnt die Fl. mit 100—125 ccm W. und titriert das gebildete KCN mit  $\frac{1}{10}$ -n.-HCl. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-HCl = 0,0126 g  $\text{HgCy}_2$ . Man mischt ferner in einem 200-ccm-Glasstöpselglase 10 ccm officineller Natronlauge mit 3 ccm officineller Formaldehydlsg., läßt 20 ccm 1%ig. Pastillenslg. hinzufießen, schüttelt während 5 Min. öfters um, säuert mit 10 ccm Eg. an, setzt 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlsg. zu, löst das abgeschiedene Hg durch Schütteln auf und titriert nach weiteren 5 Min. das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurück. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlsg. = 0,0117 g  $\text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2$  = 0,010 01 g Hg. 1 g  $\text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2$  = 0,4614 g  $\text{HgO}$  + 0,5386 g  $\text{HgCy}_2$  = 0,8547 g Hg. Bei Einhaltung obiger Versuchsbedingungen müssen für beide Titrationen möglichst gleich große Volumina  $\frac{1}{10}$ -n.-HCl und  $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlsg. verbraucht werden.

Bei einer Prüfung der Oxycyanidpastillen des Handels fanden Vff., daß dieselben fast durchweg einen viel zu hohen Cyanidgehalt aufweisen, also ein Gemisch

von Oxycyanid und Cyanid darstellen. — Im Anschluß hieran weisen Vff. darauf hin, daß über die antiseptische Wrkg. des reinen Oxycyanids zurzeit kaum etwas bekannt ist, da sich alle Unterss. auf cyanidhaltige Präparate beziehen. (Arch. der Pharm. 246. 467—71. 16/9.) DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

**J. Van Eyk**, *Anwesenheit von Nitrit und Ammoniak in Nortonwasser*. Eine aus einer Nortonpumpe von ca. 15 m stammende Wasserprobe gab eine übermäßig starke Nitritrk. u. war außerdem durch einen sehr hohen Nitratgehalt ausgezeichnet, wogegen  $\text{NH}_3$  nicht anwesend war. Die chemische Unters. des W. ergab die Ggw. von Zink; das  $\text{CO}_2$ -haltige W. hatte also die galvanisierten eisernen Röhren angegriffen, und hierbei waren die anwesenden Nitrate teilweise zu Nitriten reduziert worden. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1162—65. 3/10. Dieren.) HENLE.

**F. Giolitti**, *Untersuchungen über die Herstellung von Zementstahl*. I. Genaue wissenschaftliche Angaben über die Vorgänge bei der Zementation sind spärlich. Der Vf. beschreibt die Öfen und die Technik seiner Verss. sehr ausführlich. Die Tiefe der zementierten Schicht wird dadurch gemessen, daß ein polierter Querschnitt einige Minuten mit einer konz. Jod-Jodkaliumlg. behandelt wird. Ein Vorvers. wird mit einem ziemlich kohlenstoffarmen (0,116%), manganhaltigen (0,6%) Eisen bei Temp. von ca. 700 bis über 1000° gemacht. Als Zementierungsmittel dient feine Holzkohle (+ 5% Ferrocyankalium), mit einer gleichen Menge  $\text{BaCO}_3$  gemischt. Die Verss. werden 120 Stdn. lang ausgedehnt, alle 12 Stdn. wird eine Probe entnommen. So wird bei höheren Temp. eine Zementation bis in eine Tiefe von 8,7 mm erreicht. Das Diagramm zeigt, daß die Zementierungsgeschwindigkeit mit steigender Temp. rasch wächst und bei konstanter Temp. mit der Zeit allmählich kleiner wird. Unter 850° steigt, wie weitere Verss. zeigen, die Zementierungsgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen mit der bereits vorher im Stahl vorhandenen Menge C, oberhalb 900° nimmt sie mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Das erklärt sich aus der physikalischen Chemie des Eisens leicht. Je mehr  $\gamma$ -Eisen vorhanden ist, um so mehr C wird aufgenommen; die Menge des  $\gamma$ -Eisens steigt aber zwischen 690 und 900° mit dem C-Gehalt. Da der Gehalt an  $\gamma$ -Eisen ebenfalls bis 900° mit der Temp. steigt, wächst die Zementierungsgeschwindigkeit, die außerdem noch wie alle Rkk. in festen Lsgg. einen starken Temperaturkoeffizienten hat, auch aus diesem Grunde mit der Temp. Oberhalb 900° wächst die Menge des Martensits mit steigendem C-Gehalt nicht mehr, sondern der Martensit selbst wird C-reicher; daher nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit ab.

In einer zweiten Versuchsreihe mit 0,05% Kohle enthaltendem Material werden die einzelnen Schichten der zementierten Zonen analysiert, wobei die Zementierungszeit zwischen 36 und 360 Stdn. variiert wird (850—880°). Als Zementierungsmittel dient ein Gemisch von 70% Holzkohle und 30% Tierkohle. Die Kurven (Tiefe als Abszisse, C-Gehalt als Ordinate) zeigen bei verschiedenen Zementierungsdauern ein sehr verschiedenes Verhalten, obwohl der C-Gehalt der obersten Schicht stets derselbe bleibt. Bei kurzer Dauer ist der Abfall des C-Gehaltes nach den obersten Millimetern rapide, während er nach langer Zementation ganz allmählich ist. Der Grund liegt darin, daß die Absorption in den oberen Schichten unter 900° anfangs den schon vorhandenen C-Mengen proportional steigt und wenig C in die tieferen Partien dringt; bei längerer Versuchsdauer sättigen sich auch diese allmählich. Oberhalb 900° verlaufen die zu verschiedenen Zementierungsdauern gehörigen Kurven viel gleichartiger, ähnlich einer isothermen Diffusion ohne Ver-

änderung der physikalischen Eigenschaften des Mediums. Dieser Einfluß der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Zementation ist bisher nicht genügend beachtet worden. Um Lagen mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt und somit verschiedenen Eigenschaften zu erhalten, braucht also nur die Temp. entsprechend reguliert zu werden. (Gaz. chim. ital. 38. II. 258—75. 12/9. [März.] Rom.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**Richard Schwarz**, *Färberei, Bleicherei und Appretur*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 257—60. 1/10.)

BLOCH.

**Manfred Ragg**, *Lack- und Farbenindustrie*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete im Jahre 1907. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 243—49. 15/9. 260—62. 1/10. Woodford Green.)

BLOCH.

**E. Orlow**, *Verfahren zur Darstellung von harzartigen Körpern aus Terpentin und Bereitung von Lacken, Polituren etc.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 800 bis 805. — C. 1908. I. 686.)

LUTZ.

**Julius Csókás**, *Die Verwertung der Hanf- und Leinbrechlinge mittels trockner Destillation*. Bei der Aufarbeitung des Hanfes und Flachses sammeln sich die holzigen Brechlinge in großer Menge an. Sie finden teils als Heizmaterial Verwendung, in neuester Zeit werden sie jedoch nach A. WAAGE u. J. SARTIG in der Syrmisschen Hanffabrik A.-G. trocken destilliert. Die dabei erhaltenen Prodd. (aus 1 Tonne Brechlinge 351,9 kg Holzkohle, 445,4 kg Destillat mit 407,8 kg *Holzeisig*, 49,43% *Essigsäurehydrat*, 14,18 kg *Holzgeist* und 37,6 kg Teer) sind wertvoller als die Prodd. der trocknen Dest. der Rotbuche. Die Kohle eignet sich zur Generatorheizung. Der Gehalt an roher Essigsäure (12,12 kg in 1 Tonne) übertrifft den Gehalt des Destillates aus Rotbuche bei weitem. (Chem.-Ztg. 32. 985. 7/10. Budapest)

BLOCH.

**Francis J. G. Beltzer**, *Gegenwärtiger Stand der Industrie künstlicher plastischer Stoffe*. (Vgl. S. 838.) Nach einer längeren Einleitung, die sich mit dem V., den Eigenschaften und der natürlichen Entstehung der Cellulose beschäftigt, werden Darstellungsmethoden, Eigenschaften und Anwendung von *Celluloid* und celluloidähnlichen Substanzen, von *Viscolith* und von *Celluloseacetaten*, -sulfacetaten und -formiaten besprochen. (Moniteur scient. [4] 22. II. 648—62. Okt.)

HENLE.

**B. E. Lyons** und **C. C. Carpenter**, *Eine chemische und calorimetrische Prüfung von Indiana-Torfsorten*. Im Seengebiet von Nordindiana finden sich ausgedehnte Torfmoore. Bei der chemischen und calorimetrischen Prüfung einer größeren Anzahl von Torfproben aus dieser Gegend wurden im allgemeinen die höchsten Brennwerte bei den aschenärmsten Proben gefunden und umgekehrt, doch bestehen, sobald der Aschengehalt innerhalb der für marktfähigen Torf festgesetzten Grenzen liegt, keine bestimmten Beziehungen zwischen Aschengehalt und Brennwert. Auch zwischen Brennwert u. Gehalt an gebundenem C oder flüchtiger, brennbarer Substanz sind keine regelmäßigen Beziehungen vorhanden. Es wurde versucht, die GOUTALSche Formel zur Berechnung des Brennwertes (Rev. chim. ind. 7. 65), Brennwert =  $\frac{8150 C \times A \times \text{flüchtige, brennbare Substanz}}{100}$ , für den vorliegenden Fall

zu modifizieren. Wird als Faktor A bei 68% fl. brennbarer Substanz 12 000 eingesetzt u. für jedes Prozent flüchtiger, brennbarer Substanz darunter oder darüber 250 abgezogen oder zugerechnet, so kommt bei einer Anzahl der Proben der berechnete Brennwert dem calorimetrisch ermittelten nahe, bei anderen dagegen nicht. Bei den großen Schwankungen im Prozentgehalt an flüchtiger, brennbarer

Substanz läßt sich der Brennwert des Torfes durch eine empirische Formel nicht berechnen. Zu keinem der Faktoren, die bei der direkten Analyse des Torfes ermittelt werden, scheint der Wärmewert in bestimmter Beziehung zu stehen.

Der Brennwert des besten Indianatorfes entspricht dem Brennwerte der besten amerikanischen und europäischen Torfsorten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1307—11. Aug. [Mai.] Bloomington, Indiana. Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Ossian Aschan, *Petrolsäuren oder Naphthensäuren?* Antwort an F. SCHULZ, S. 1215, der des Vf. Einwand als berechtigt zugegeben hat. Für die technische Literatur könnte zur Unterscheidung der „Naphthensäuren“ von den bei der Raffination gebildeten SS. für letztere vielleicht der Name *Kerosinsäuren* eingeführt werden. Die B. von SS. bei der Schwefelsäurebehandlung, z. B. von Sulfo Säuren, von sauren Schwefelsäureestern, von durch Kondensation gebildeten komplizierteren SS. bestreitet der Vf. keineswegs. (Chem.-Ztg. 32. 942. 26/9. [20/9.] Helsingfors.) BLOCH.

A. Abt, *Gegenwärtiger Stand der Chromgerbung.* Es werden die bekannten Verff. der Chromgerbung und die sich hierbei abspielenden chemischen Prozesse besprochen. (Moniteur scient. [4] 22. II. 663—64. Okt.) HENLE.

## Patente.

Kl. 12o. Nr. 202398 vom 6/5. 1903. [12/10. 1908].

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- $\alpha$ , $\beta$ -sulfosäuren.* Außer der 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure (Pat. 149 801; C. 1904. I. 1043) und der Anthrachinon-1-sulfosäure (Pat. 157 123; C. 1905. I. 57) lassen sich beim Sulfieren von *Anthrachinon* auf Zusatz von geringen Mengen von *Quecksilber* oder *Quecksilberverb.* auch die zu wertvollen Farbstoffen führenden, bis jetzt nicht dargestellten  $\alpha$ , $\beta$ -*Anthrachinonsulfosäuren* erhalten. Man kann zu diesem Zwecke entweder von den bekannten  $\beta$ -*Anthrachinonsulfosäuren* ausgehen, oder man sulfiert auch *Anthrachinon* direkt auf Zusatz von *Quecksilber*, wobei man Sorge dafür zu tragen hat, daß das *Quecksilber* nicht eher die katalytische Wrkg. auszuüben vermag, als nachdem die Hauptmenge des *Anthrachinons* bereits in die gew.  $\beta$ -*Sulfosäure* übergeführt ist. Es wurde gefunden, daß diese Verzögerung der katalytischen Wrkg. von *Quecksilber* dadurch erreicht werden kann, daß man als Zusatzsubstanz das grobkörnige, in der rauchenden Schwefelsäure schwer lösliche *Mercurisulfat* anstatt met. *Quecksilbers* zur Einw. gelangen läßt. Die beiden bekannten  $\beta$ -*Anthrachinondisulfosäuren* (2,6 und 2,7) geben auf Zusatz von *Quecksilber* sulfiert neue, in ihrer Konstitution noch nicht erkannte *Anthrachinonsulfosäuren*, die beim Verschmelzen mit Kalkmilch *Oxyanthrachinonsulfosäuren* liefern, die gebeizte Wolle violett färben. In der angegebenen Weise gewinnt man aus *Anthrachinon* oder aus *Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure* Gemische von *Anthrachinon-1,6-* und *1,7-disulfosäure*, deren Calciumsalze in W. sl. Beim Verschmelzen mit Kalkmilch entstehen *1,6-* u. *1,7-Dioxyanthrachinon*, die durch kalte, 10%ige Natronlauge, in der die 1,7-Verb. leichter 1, getrennt werden. Das *1,6-Dioxyanthrachinon* schm. bei 276°, das Diacetat bei 204—205° u. das Dibenzoat bei 208—209°; in der Oxydationsnatronschmelze entsteht *Flavopurpurin*. — *1,7-Dioxyanthrachinon* schm. bei 292—293°, sein Diacetat bei 198—199°.

**Kl. 12. Nr. 202696** vom 3/6. 1906. [6/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184496 vom 11/3. 1906; frühere Zus.-Patt. 190291 u. 190674; C. 1908. I. 424.)

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Substitutionsprodukten des  $\alpha$ -Oxythionaphthens.** Durch das Patent 184496 (C. 1907. II. 434) und seine Zusätze 190291 und 190674 (C. 1908. I. 424) geschützte Verf. zur Darst. von Thionaphthenderivaten besteht darin, daß man aus der o-Aminophenylthioglykolsäure die entsprechende Cyanverb. herstellt und sie durch verseifende Mittel, gegebenenfalls unter Isolierung der als Zwischenprod. entstehenden  $\alpha$ -Aminothionaphthencarbonsäure in das Oxythionaphthen oder seine Carbonsäure überführt. Es wurde nun gefunden, daß man nach dem gleichen Verf. aus Substitutsprodd. der o-Aminophenylthioglykolsäure auch Substitutionsprodd. der entsprechenden Thionaphthenderivate erhalten kann. Aus 4-Chlor-2-nitrothiophenol gewinnt man p-Chlor-o-cyanphenylthioglykolsäure (weiße Nadeln, F. 164–165°), die beim Erhitzen mit Natronlauge auf 70° Chlor-o-aminothionaphthencarbonsäure liefert, aus der beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Chlor- $\alpha$ -oxythionaphthen [weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 106°; mit Wasserdampf flüchtig; in W. wl., in A. und Ä. ll.] entsteht. Erwähnt ist noch die Anwendung von 5-Nitro-2-aminothiophenol und von o-Amino-p-thiokresol. Die Prodd. sollen zur Herst. von Küpenfarbstoffen Verwendung finden.

**Kl. 12. Nr. 202825** vom 17/1. 1905. [8/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 199618 vom 15/9. 1904; vgl. C. 1908. II. 358.)

**Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure.** Das Hauptpatent betrifft ein Verf. zur direkten Darst. von haltbaren Doppelverb. aus Hydrosulfiten und Aldehyden, welches auf der Rk. zwischen Zinkstaub, Aldehyd und schwefliger S. bei Ggw. von W. beruht. Die in dem Beispiel des Hauptpatents angewendeten Mengenverhältnisse sind so bemessen, daß eine Paste des wl. Aldehyd-Hydrosulfits, z. B.  $(\text{HO})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OSO}\cdot\text{Zn}(\text{OH})$  entsteht. Ändert man aber dieses Verf. dahin ab, daß man bei gleichbleibender Menge Zinkstaub die Aldehydmenge verdoppelt, also z. B. auf ein Äquivalent Zink zwei Äquivalente Formaldehyd anwendet und dann schweflige S. einleitet, bis eine ölige Lsg. entsteht, so braucht man zwei Äquivalente schweflige S., und es entsteht nach der Gleichung:  $2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = (\text{HO})\text{CH}_2\cdot\text{OSO}\cdot\text{Zn}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$  das II. Doppelsalz aus Aldehyd-Hydrosulfit und Aldehyd-Bisulfit. Statt des Formaldehyds können auch andere Aldehyde, wie Acetaldehyd und Benzaldehyd benutzt werden.

**Kl. 12. Nr. 202826** vom 18/3. 1905. [8/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 199618 vom 15/9. 1904; früheres Zus.-Pat. 202825; s. vorstehend.)

**Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure.** Das gemäß Pat. 202825 (vorstehend) gewonnene Prod. wirkt nur halb so stark reduzierend wie das gemäß dem Hauptpat. erhaltene wl. Präparat. Es wurde nun gefunden, daß man Aldehydhydrosulfit von jeder besonderen gewünschten, zwischen diesen Reduktionsstärken liegenden Reduktionsstärke erhalten kann. Man braucht nur bei gleichbleibender Zinkstaubmenge (ein Äquivalent) die Menge des Aldehyds und der schwefligen S. zwischen ein und zwei Äquivalenten zu variieren; die Menge des angewandten Aldehyds muß dabei aber der Menge der schwefligen S. immer äquivalent sein. So erhält man z. B. ein Aldehydhydrosulfitpräparat, dessen Reduktionsstärke in der Mitte zwischen der Reduktionsstärke des Prod. des Hauptpat. und der Prodd. des Zusatzpat. liegt, wenn man auf ein

Äquivalent Zinkstaub  $1\frac{1}{2}$  Äquivalente Aldehyd und  $1\frac{1}{2}$  Äquivalente schweflige S. verwendet.

**Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 202827** vom 13/12. 1905. [10/10. 1908].

**Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Herstellung von haltbaren Formaldehydalkalisulfoxylaten in losen Krystallen aus der wässerigen Lösung der Salze.** Das Verf. zur Herst. von haltbaren *Formaldehydalkalisulfoxylaten* in losen Krystallen aus der wss. Lsg. der Salze ist dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem durch Konzentrieren der wss. Lsg. in hohem Vakuum entstehenden Krystallbrei in der Wärme die festen Bestandteile von den fl. auf mechanischem Wege trennt. Die so erhaltenen losen Krystalle können wochen- u. monatelang sogar an der offenen Luft liegen, ohne an Reduktionskraft wesentlich einzubüßen, während die bisher in den Handel gebrachten Krystallkuchen bekanntlich sorgfältig vor Luft geschützt werden müssen und wesentlich weniger beständig sind. Die Reduktionskraft der abgeschleuderten Krystalle ist höher (1 g reduzierte 1,9—2,2 g *Indigo*) als die Reduktionskraft der bisher in den Handel gebrachten Krystallkuchen von *Formaldehydnatriumsulfoxylat* u. auch höher als die des durch Eindampfen bis zur vollständigen Trockne hergestellten Pulvers.

**Kl. 89k. Nr. 202229** vom 6/1. 1907. [1/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 199753 vom 8/7. 1906; vgl. S. 551.)

**Stolle & Kopke, Rumburg, Böhmen, Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke.** Diese Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Beobachtung, daß die Rk. auch dann vor sich geht, wenn lediglich das hygroskopische W. bei der Wechselwirkung zwischen *Perborat* und *Stärke* zugegen ist, und daß es des Zusatzes weiterer Wassermengen nicht bedarf. Das Verf. wird demnach derart ausgeführt, daß die Handelsstärke mit Perboratgemischen beispielsweise auf 100° erhitzt wird. Die Stärke ist dann in die 1. Modifikation übergegangen.

## Bibliographie.

- Andés, L. E.**, Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation. Wien 1908. 8. 400 SS. mit 1 Tafel und 25 Figuren. Mark 6.
- Barkow, C.**, Stereochemische Studien. Straßburg 1907. 8. 110 pg.
- Bausor, H. W.**, Introductory Course in Chemistry. London 1908. 8. 274 pg. cloth. Mark 2,70.
- Bonnet, A.**, Action de l'Ozone sur les Eaux de l'alimentation. Montpellier 1907. 8. 88 pg.
- Borchers, W.**, Hüttenwesen. Kurze Übersicht über die heutigen Verfahren zur Gewinnung der wichtigeren Metalle. Halle 1908. kl. 4. 190 SS. mit 218 Figuren. Mark 8.
- Bottler, M.**, Die Lack- und Firnisfabrikation. Halle 1908. gr. 8. 139 SS. mit 29 Figuren. Mark 4,50.
- Bruni, G.**, Feste Lösungen und Isomorphismus. Leipzig 1908. 8. 130 SS. mit 1 Tabelle. Mark 4.
- Bryk, E.**, Kurzes Repetitorium der Chemie zum Gebrauche für Mediziner, Pharmazeuten, Lehramtskandidaten etc. Nach ARNHOLD, BEERTHSEN, FISCHER, GORUP-BESANEZ u. a. gearbeitet. Teil I: Anorganische Chemie. 5., vermehrte Auflage. Leipzig 1908. 8. 248 SS. Mark 2,40.

- Classen, J.**, Vorlesungen über moderne Naturphilosophen (LANGE, HAECKEL, OSTWALD, MACH, HELMHOLTZ, BOLZMANN, POINCARÉ u. KANT). Hamburg 1908. 8. Mark 3.
- Clowes, F.**, Treatise on Qualitative Analysis and practical Chemistry. 8. edition. London 1908. 8. 542 pg. cloth. Mark 7,80.
- Curtius, T.**, und **Bissom, J.**, Geschichte des chemischen Universitätslaboratoriums zu Heidelberg seit der Gründung durch BUNSEN. Heidelberg 1908. 4. 61 SS. mit 3 Plänen, 1 Tafel und Figuren. Leinenband. Mark 9.
- Dekker, J.**, De Looistoffen. Botanisch-chemische Monographie der Tanniden. II (Chemie, Analyse, Economie). Haarlem (Bull. Kol.-Mus.) 1908. 8. 211 pg. Mark 3.
- Dieudonné, A.**, Die bakteriellen Nahrungsmittelvergiftungen. Würzburg 1908. gr. 8. 50 SS. Mark 1,80.
- Drescher, A.**, Der Aufbau des Atoms und das Leben. Gießen 1908. 8. 115 SS. mit 31 Figuren. Mark 2.
- Euler, H.**, Grundlagen u. Ergebnisse der Pflanzenchemie. Nach der schwedischen Ausgabe bearbeitet. (2 Teile.) Teil I: Das chemische Material der Pflanzen. Braunschweig 1908. gr. 8. mit 1 Figur. Mark 6.
- Freybe, O.**, Chemie für landwirtschaftliche Schulen. Teil I. Berlin 1908. 8. Gebunden. Mark 1,20.
- Gebauer, A.**, Die Edelgase. Gummersbach 1907. 4. 38 SS.
- Glinge, A.**, Neue und neueste Arzneimittel in alphabetischer Ordnung; ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften etc. 4., ergänzte Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1908. 8. 719 SS. Mark 15.
- Graefe, E.**, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie. Halle 1908. gr. 8. mit 65 Figuren. Mark 6,60.
- Gray, R. W.**, Über das Atomgewicht des Stickstoffs. Bonn 1907. 8. 79 SS. mit 6 Figuren.
- Grossmann, H.**, Das Verhalten der organischen Substanz des Bodens und der osmotische Druck desselben. Münster 1908. 8. 93 SS. Mark 2.
- Guart, J.**, et **Grimmelt, L.**, Précis de Diagnostic chimique, microscopique et parasitologique. 2. édition, augmentée. Paris 1908. 8. XVII et 989 pg. av. 8 planches (1 coloriée) et 500 figures. toille. Mark 12,50.
- Handbuch der Technik und Methodik der Immunitätsforschung.** Unter Mitwirkung von P. EHRlich, W. KOLLE, E. METSCHNIKOFF u. a. herausgegeben von B. Kraus und C. Levaditi. (2 Bände.) Band II: Antikörper. Lieferung 1. Jena 1908. gr. 8. SS. 1—278 mit 57 teils farbigen Figuren. Mark 8.  
Band I (Antigene). 1142 SS. mit 3 farb. Tafeln und 136 teils farb. Fig. Mark 32.
- Heymann, O. F.**, Über den Kammerprozeß der Schwefelsäure und die Bestimmung von Stickoxydul in Kammergasen. Dresden 1907. 8. 68 SS.
- Hoffer, R.**, Kautschuk und Guttapercha. 3., neubearbeitete Auflage. Wien 1908. 8. mit 22 Figuren. Mark 2,25.
- Holleman, A. F.**, Lehrbuch der unorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 6., verbesserte Auflage. Leipzig 1908. gr. 8. mit 2 Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Jaenecke, E.**, Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkte der Phasenlehre. Halle 1908. 8. mit 153 Figuren. Mark 9.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von

- W. Kerp** und **J. Troeger**. Für 1902. Heft I. Braunschweig 1908. gr. 8. SS. 1—240. Mark 12.
- Kablukow, J.**, Grundlagen der unorganischen Chemie. 4. Auflage. (Russisch.) Moskau 1908. 8. 396 SS. mit 27 Tabellen und 122 Figuren. Mark 4,50.
- Kershaw, J. B. E.**, Electro-Metallurgy. London 1908. 8. 320 pg. with figures. cloth. Mark 6,50.
- Klissing, R.**, Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie. Halle 1908. gr. 8. mit 22 Figuren. Mark 3.
- Kusnezow, K.**, Hilfsbuch zu den praktischen Beschäftigungen mit der qualitativen chemischen Analyse. 2. Auflage. (Russisch.) Kasan 1908. 8. 204 SS. Mark 3.
- Lehmann, O.**, Flüssige Krystalle und die Theorie des Lebens. 2., durch Zusätze verbesserte Auflage. Leipzig 1908. 8. 69 SS. mit 36 Figuren. kart. Mark 1,50.
- Lucas, R.**, Bibliographie der radioaktiven Stoffe. Hamburg 1908. gr. 8. 92 SS. Mark 3.
- Makower, W.**, The Radio-active Substances, their Properties and Behaviour. London 1908. 8. 314 pg. cloth. Mark 5,20.
- Müllner, A.**, Geschichte des Eisens in Inner-Österreich von der Urzeit bis zum Anfange des 19. Jahrhunderts. (3 Abteilungen in 5 Bänden). Abteil. I: Krain, Küstenland u. Istrien. Wien 1908. Lex. 8. mit Karten, Tafeln u. Figuren. — Heft 1—3: SS. 1—432. Jedes Heft Mark 5.
- Oppenheimer, C.**, Grundriß der Anorganischen Chemie. 5. Auflage. Leipzig 1908. 8. 172 SS. Leinenband. Mark 3,50.
- Ostwalds Klassiker der Exakten Wissenschaften.** Herausgegeben von **A. J. v. OETTINGEN**. Nr. 163: **Jellett, J. R.**, Chemisch optische Untersuchungen, übersetzt von **L. FRANK**. Leipzig 1908. 84 SS. mit 6 Fig. Mark 1,60.
- Planck, M.**, Das Prinzip der Erhaltung der Energie. 2. Auflage. Leipzig 1908. 8. XVI und 278 SS. Leinenband. Mark 6.
- Pöschel, V.**, Einführung in die Kolloidchemie. Abriß der Kolloidchemie für Studierende, Lehrer und Fabrikleiter. Dresden 1908. 8. Mark 1,50.
- Post, J.**, Chemisch-technische Analyse. Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe, für Handel und Unterricht. 3., vermehrte Auflage, herausgegeben von **B. Neumann**. (2 Bände in 8 Heften.) Band II. Heft 3: Handelsdünger, Luft, ätherische Öle, Leder, Leim, Kautschuk, Spreng- und Zündstoffe etc. Braunschweig 1908. 8. SS. 659—1048 mit 44 Figuren. Mark 10.
- Ramsay, W.**, Moderne Chemie. Übersetzt von **M. Huth**. 2. Auflage (2 Teile). Teil I: Theoretische Chemie. Halle 1908. 8. mit 9 Figuren. Mark 2.
- Vageler, P.**, Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik. Braunschweig 1908. 8. 132 SS. mit 5 Tafeln und Figuren. Mark 4,50.
- Van't Hoff, J. H.**, Die Lagerung der Atome im Raume. 3., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Braunschweig 1908. gr. 8. mit 24 Figuren. Mark 4,50.
- Zeitschrift, Biochemische.** Festband, **H. J. HAMBURGER** zum 25-jährigen Jubiläum seiner Doktorpromotion gewidmet von Freunden und Verehrern. Berlin 1908. gr. 8. mit 1 Bildnis, Tafeln und Figuren. Mark 12.
- Der größte Teil der Arbeiten der Festschrift ist auch in Band 11 der Zeitschrift erschienen.
- Dieselbe. Band 12 (32—36 Bogen). Mark 12.
- Die Biochemische Zeitschrift ist von Band 12 ab zugleich Fortsetzung von **HOFMEISTERS** Beiträgen zur chemischen Physiologie und Pathologie.