

## Apparate.

**E. Beckmann**, *Erfahrungen über elektrisches Heizen bei ebullioskopischen Bestimmungen und bei der fraktionierten Destillation.* (Vorläufige Mitteilung.) Vgl. RICHARDS, MATHEWS, S. 1481. Mit Hilfe des elektrischen Heizens kann man in vielen Fällen exakte *Molekulargewichtsbestimmungen* ohne Füllmaterial zur Temperaturregulierung ausführen. Die lokalen Überhitzungen mit Stoßen treten bei Metall und besonders bei elektrischem Heizen viel weniger auf, als wenn die Dampfentw. von einer Glaswand aus geschieht. (Vgl. S. 1085.) Der Vf. studiert jetzt die verschiedenen Metalle u. die Bedingungen, unter denen die Überhitzung am geringsten ist (Einleiten von Gasen). — Bei hohem Vakuum treten bisweilen, z. B. mit Anilin, auch bei elektrischer Heizung starke Siedeverzüge und Stoßen ein, durch Einleiten von Gasen wird das Sd. ruhig. Für die *fraktionierte Destillation* hat der Vf. mit **Th. Klopfer** das elektrische Heizen mit Vorteil für die Trennung der Chloride des Schwefels verwendet. Es gelang mit Hilfe des nebenstehenden *Apparates* (Fig. 61) (mit elektrischer Heizspirale zum Fraktionieren kleiner Substanzmengen) die Siedetemp. von  $59^\circ$  durch Evakuieren bis auf 4 mm auf  $-24^\circ$  herabzudrücken und das bisher zweifelhafte *Schwefeldichlorid*  $\text{SCl}_2$ , fast rein abzudest., ohne daß Durchleiten eines indifferenten Gases notwendig gewesen wäre. Für größere Substanzmengen dienen Fraktionierkolben, bei welchen die auf einen  $\sim$ -förmigen Glasstab gewickelte Heizspirale in eine Aufblasung des Bodens eingeschmolzen ist. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 64. 506—7. [15/9.] Lab. f. angewandte Ch. d. Univ. Leipzig.)

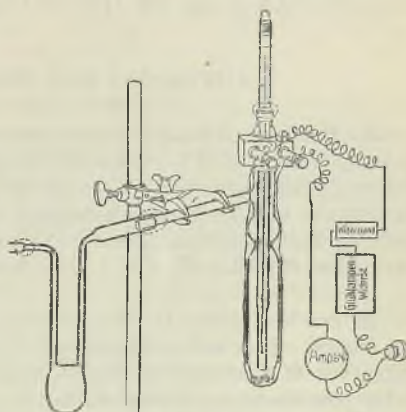


Fig. 61.

BLOCH.

**A. Berthelm**, *Neue praktische Rührerarmatur.* Der Vf. beschreibt u. skizziert im Original einen zum Gebrauchsmuster angemeldeten App. von besonderer Standhaftigkeit, der leicht an jedem Stativ angebracht werden kann. Ein Bügel aus Gußeisen hat 2 Träger aus Stahl, mittels deren man in Gefäßen bis 52 cm Durchmesser rühren kann. Eine oben und unten in Kugellagern laufende Welle enthält im Innern ein herausnehmbares engeres Rohr, wodurch das Einspannen (mittels Schraube) von Glasstäbrührern sehr verschiedener Dicke (bis 12 mm) ermöglicht ist. Zu beziehen von Mechaniker DIETRICH, Frankfurt a. M., Hedderichstr. 118. (*Chem.-Ztg.* 32. 1107. 11/11.)

BLOCH.

**Ed. Donath**, *Apparat zum Verdampfen in Schalen unter Luftverdünnung*. Der App. besteht aus einem unteren Teil *a* u. einem oberen Teil *b* aus starkem Kupfer. *b* hat in der Mitte eine größere kreisrunde Öffnung, einen Tubus für einen durchbohrten Korkstöpsel u. einen Ansatz zum Daraufrziehen eines dickwandigen Kautschukschlauches. Die ringförmigen Ränder von *a* und *b* sind gut abgeschliffen u. durch einen Ring von Asbestpappe mit Asbestpapierbelag und durch 6 Schrauben luftdicht aufeinander preßbar. Die Öffnung im oberen Teile ist durch eine dicke durchsichtige Glimmerplatte geschlossen (Abdichtung mittels Asbestpappenringes u. Schraubchen). Man bringt in die kugelförmige Ausbuchtung von *a* eine dünne Schicht Asbest, darauf die Porzellan- oder Platinschale, verbindet *b* mit *a* luftdicht, verbindet die Schale durch den Tubus mittels Kautschukschlauch u. Quetschbahn mit einer Vorratsflasche für die abzudampfende Fl. (Wasser), schaltet dann mittels des dickwandigen Kautschukschlauches die Luftpumpe an u. fängt an zu erhitzen, derart, daß die Fl. gerade nicht zum Kochen kommt (Beobachtung durch die Glimmerplatte). Der abgesaugte Wasserdampf kondensiert sich in einem zwischen dem App. u. der Luftpumpe eingeschalteten, in k. W. stehenden Glaskolben. Durch Öffnen des Quetschhahnes kann die verdampfende Fl. aus der Vorratsflasche ersetzt werden. Der App. war besonders im Gebrauch bei der *Unters. von Nutz- und Abwässern*. (Chem.-Ztg. 32. 1107. 11/11. Brünn.) BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**E. Mulder**, *Chemische Zusammensetzung der Materie*. Die Atome, welche die Moleküle bilden, sind nach Ansicht des Vfs. zusammengesetzt aus Atomen zweiter Ordnung, diese aus solchen dritter Ordnung etc. bis ins Unendliche, so daß die Materie aus unendlich kleinen Atomen besteht. Der Äther, eine besondere, hypothetische Form derselben Materie, hat eine im Grunde analoge Konstitution. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 418. 5/11. Utrecht.) HENLE.

**P. von Weimarn**, *Der krystallinisch-flüssige Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie*. (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. S. 126 und 130.) Auf Grund der Arbeiten von O. LEHMANN (S. 3 u. 279) glaubt Vf. berechtigt zu sein, alle vom Vf. bisher erhaltenen grobzelligen Gallerten als *flüssige Krystalle* betrachten zu dürfen. Dann wäre der krystallinisch-flüssige Zustand eine allgemeine Eigenschaft der Materie und ein flüss. Krystall ein System aus chemisch oder physikalisch assoziierten festen krystallinischen Teilchen, zwischen welchen Vektorialkräfte geringer Spannung wirken. Die geringe Größe der Spannung ist bei chemischer Assoziation (Kompliziertheit des Körpers) bedingt durch Energieaufwand zum inneren Aufbau des Mol., bei physikalischer Assoziation durch den Energieaufwand, den die Vereinigung einiger gleichartiger individueller krystallinischer Massen zu einer elementaren krystallinischen M. erfordert. Die Konsistenz eines jeden realen materiellen Systems ist vom Spannungsgrad der Vektorialkräfte und vom Beweglichkeitsgrad der festen Vektorialelemente abhängig. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 166–68. Oktober. [Aug.] Petersburg. Lab. der physik. Chemie des Berginstituts.) GROSCHUFF.

**E. Wolchonski**, *Über das Gleichgewicht zweier Stoffe in gemischten binären Lösungsmitteln*. Vf. entwickelt spekulativ-rechnerische Betrachtungen über den Verteilungskoeffizient in homogenen Systemen; über das Prinzip von LE CHATELIER und die Existenzbedingungen umkehrbarer Systeme; über das Gleichgewicht in heterogenen Systemen; über energetische Beziehungen zwischen den einzelnen Komponenten solcher Systeme; über den Einfluß der Temp. auf das Gleichgewicht

der Systeme und schließlich über die Klassifikation derjenigen Rkk., die zu Gleichgewichtssystemen führen. Da sich diese Betrachtungen in einem kurzen Auszuge nicht wiedergeben lassen, so muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 941—93. 24/10. [30/4.] Moskau, Petrowo-Razoumowskoje.)

V. ZAWIDZKI,

**O. Lehmann**, *Bemerkung zu den Abhandlungen von D. Vorländer und Prins über flüssige Krystalle.* (Vgl. S. 564.) Mit Bezug auf die Ausführungen genannter Autoren über die historische Entwicklung des Begriffes der fl. Krystalle weist Vf. in eingehender Weise an Hand von Zitaten seine Priorität nach. Dieser Begriff ist hervorgegangen aus den viele Jahre hindurch fortgesetzten Studien mittels des Krystallisationsmikroskops; das Verdienst REINITZERS (vgl. S. 1482) besteht darin, daß er auf die trüben Schmelzen aufmerksam machte. Unrichtig ist, daß die trüben Schmelzen oder VIECHOWS Entdeckung der Myelinformen zur Entstehung des Begriffes der fl. Krystalle geführt haben; die merkwürdigste u. hervorragendste Eigenschaft der letzteren, das Zusammenfließen unter Erhaltung ihrer Struktur (Homöotropie), wurde vom Vf. zuerst beim Ammoniumoleat aufgefunden. — VORLÄNDERS Auffassung pseudoisotroper, krystallinischer Fil. als optisch-einachsige Krystalle kann Vf. im allgemeinen nicht billigen; dies wäre nur der Fall, wenn die Moleküle parallel wären, ein Zustand, der unter gewissen Umständen hervorgerufen werden kann. Auch eine optisch-zweiachsige M. kann pseudoisotrop werden, d. h. optisch-einachsige erscheinen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3774—83. 7/11. [1/10.]) JOST.

**G. Bruni**, *Vergleichende Untersuchungen über Salzbildung und über die Basizität der Säuren vom physiko-chemischen Standpunkt.* 2. Mitteilung. In der ersten Abh. (S. 1710) hat der Vf. gezeigt, daß die Kurven der molekularen Leitfähigkeit von Gemischen schwacher SS. mit zur Neutralisation ungenügenden Mengen Base ein Minimum durchlaufen. Er gibt nun eine quantitative Theorie dieser Erscheinung und leitet die Lage dieses Minimums ab unter der Voraussetzung, daß das entstehende Neutralsalz vollständig dissociiert ist und die S. dem Verdünnungsgesetz gehorcht. Die berechneten Werte stimmen mit den experimentell gefundenen befriedigend überein; die Abweichungen sind nicht größer, als sie es bei der mangelnden Exaktheit der Grundannahmen sein dürfen. Auch die Verss. von THIEL und RÖMER lassen sich durch die Theorie des Vf. befriedigend darstellen (S. 1403), dagegen erweist sich die von diesen Forschern gegebene Theorie als unzureichend. Von den 14 untersuchten SS. dürften nach dieser Theorie nicht weniger als 8 kein Minimum aufweisen, während dieses bei allen gefunden wurde. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 729—34. 30/10. [11/10.] Padua. Institut f. allgemeine Chemie der Univ.)

SACKUR.

**E. Gehrcke**, *Bemerkungen über die Schichtung in der positiven Lichtsäule.* Polemik gegen HOLM (S. 1081), Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse. Daß Verunreinigungen die B. von Doppelschichten begünstigen, steht schon länger fest. Der Vf. schlägt eine neue, elegante Methode vor, den Einfluß der Stromstärke auf die geschichtete Entladung zu untersuchen (Anwendung von bekanntem Wechselstrom, Unters. in rotierendem Spiegel oder mit bewegter photographischer Platte.) (Physikal. Ztschr. 9. 702—4. 25/10. [28/9.]) W. A. ROTH-Greifswald.

**P. Pascal**, *Über die magnetischen Eigenschaften der sauerstoffhaltigen Metallradikale.* (Vgl. S. 578. 842.) Eine gewisse Anzahl von Metallen kann sich mit O zu Radikalen verbinden, welche die Rolle eines Anions oder Kations spielen. In diesen Gruppen scheint der stark paramagnetische O die magnetischen Eigenschaften des Radikals zu beeinflussen. Diese Beziehung hat Vf. studiert, indem er die molekulare Empfindlichkeit  $\alpha$  der Salzlsgg. bestimmte u. hieraus die molekulare Emp-



findlichkeit  $\kappa_m$  des gel. Salzes berechnet. In allen Fällen, wo ein Metall eines einfachen Kations in ein sauerstoffhaltiges Anion übergeht, z. B. beim  $MnSO_4$  und  $KMnO_4$ , beim Chromalaun u.  $CrO_3$ , beim  $VCl_3$  u.  $Na_2VO_3$ , bewirkt die Gruppierung des O mit dem Metall eine beträchtliche Abnahme des dem Kation eigenen Magnetismus. Die magnetischen Eigenschaften des V- u. U-Ions verschwinden in dem Maße, wie der O-Gehalt des sauerstoffhaltigen Radikals zunimmt, wobei es gleichgültig ist, ob dieses Radikal ein Anion oder Kation ist.

Alle diese Beobachtungen bilden lediglich eine Verallgemeinerung des vom Vf. l. e. aufgestellten Gesetzes. Demnach bilden die *chemischen und magnetischen Eigenschaften eines Metalles* in dessen Derivaten einen festen Block. Wenn die chemischen Eigenschaften eines Metalles durch dessen Eintritt in ein komplexes Ion oder ein Kolloid maskiert werden, so ist das Gleiche in demselben Maße der Fall bei den magnetischen Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 742–44. [26/10.\*].) DÜSTERBEHN.

E. Valenta, *Photochemie und Photographie*. Bericht über Fortschritte auf diesen Gebieten im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 1089–90. 7/11. 1102–4. 11/11.) BLOCH.

### Anorganische Chemie.

Richard Lorenz und F. Kaufler, *Der Molekularzustand der geschmolzenen Salze*. Die Ähnlichkeit zwischen dem elektrochemischen Verhalten der geschmolzenen Salze u. der Lsgg. läßt in beiden Fällen einen analogen molekularen Zustand vermuten; es wäre zu untersuchen, inwieweit die Gesetze u. Theorien der wss. Lsgg. (ARRHENIUS) auf geschmolzene Salze übertragbar sind. Wie in den Lsgg. hydratisierte Ionen angenommen werden, müßte man bei den geschmolzenen Salzen, wo das ganze System aus einem Stoff aufgebaut ist, eine Anlagerung undissoziierter Moleküle an die Ionen stattfinden lassen. Um eine Entscheidung zu treffen, ist die Kenntnis des Mol.-Gew. der Salze im geschmolzenen Zustande notwendig. Ist das Salz einfach in seine Ionen zerfallen, so findet man kleinere Mol.-Geww. als der chemischen Formel entsprechen (wie bei verd., wss. Lsgg.); findet aber eine Anlagerung undissoziierter Moleküle statt, liegen also komplexe Ionen vor, so muß das Mol.-Gew. größer sein als der Formel entspricht; es zeigt sich eine Assoziation.

Die *Best. des Mol.-Gew. im fl. Zustand* wurde durch Unters. der *Oberflächenspannung* ausgeführt. Vf. transformieren die aus den Arbeiten von EÖTVÖS (Ann. der Physik **27**. 452) u. RAMSAY, SHIELDS (Ztschr. f. physik. Ch. **12**. 433) sich ergebende Gleichung für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temp. Für im fl. Zustande monomolekulare Substanzen ist der *Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie*  $k = 2,12$ ; ergeben die Verss. einen wesentlich kleineren Wert, so ist die Assoziation erwiesen. Für die Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten kam den Vffn. ein App. zustatten, den sie anlässlich ihrer Unters. der Beziehungen zwischen Metallnebeln und Oberflächenerscheinungen konstruiert hatten, und der eine bequeme Messung der Capillarphänomene bis über  $700^\circ$  erlaubt. Einstweilen wurden Bleichlorid, Silberchlorid, Kaliumnitrat und Natriumnitrat untersucht; das Experimentelle ist von A. Liebmann bearbeitet.

In einem kreuzförmigen Röhrenofen aus Nickelblech, der mit Asbest umklüppeltem Nickelheizdraht bewickelt war, wurde ein Bad aus einem geschmolzenen Salz oder Salzgemisch auf die gewünschte Temp. gebracht und in dieses ein U-Rohr eingetaucht, dessen einer Schenkel eine Capillare, der andere ein weiteres Rohr war.

Bringt man in dieses Rohr die zu untersuchende Substanz, sorgt für eine möglichst freie Einstellung der Menisken und liest die Niveaudifferenz mittels Kathetometer ab, so läßt sich bei Kenntnis der Radien und der D. des betreffenden Salzes die Oberflächenspannung berechnen (wofür Vff. eine Formel ableiten). Für die D.D. von  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  bei den verschiedenen Temp. liegen Unterss. von LORENZ, FREI und JABS vor; die Ausdehnung solcher Salzschnmelzen verläuft ziemlich streng linear mit der Temp. — Zwecks Berechnung von  $k$  trägt man die für die Oberflächenspannung gefundenen Werte auf u. verbindet sie durch eine Kurve, die hier eine gerade Linie darstellt. — Als D. des geschmolzenen  $\text{AgCl}$  wählte man, mit Rücksicht auf die D. des festen Salzes, den Wert 5,5; eine Abweichung einiger Zehntel ist auf den Wert von  $k$  von sehr geringem Einfluß. — Die beobachteten Versuchsreihen sind in Tabellen zusammengestellt. Für *Bleichlorid* ergaben sich zwischen ca. 500 und 600° für  $k$  die Werte 0,68; 0,903 und 0,915; als Badflüssigkeit diente ein Gemisch von ca. 80%  $\text{PbCl}_2$  und 20%  $\text{KCl}$ . — *Kaliumnitrat*; Heizbadmischung von gleichen Teilen  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ ;  $k = 0,595$ , bezw. 0,759 bei Temp. zwischen ca. 300 und 400°. — *Natriumnitrat*,  $k = 0,324$ , bezw. 0,180. — Beim *Silberchlorid* erhält man auch bei vollständiger Fernhaltung von Licht und organischer Substanz beim Einschmelzen eine undurchsichtige u. an den Glaswänden klebende Schmelze; leitet man jedoch in derartig geschmolzenes  $\text{AgCl}$  einen Strom trocknen Chlors  $\frac{1}{2}$  Stde. lang ein, so hellet es sich auf u. bildet beim Wiedereinschmelzen eine in der Capillare sehr leicht bewegliche, honiggelbe Fl. Als Heizbad diente wieder ein Gemisch von ca. 80%  $\text{PbCl}_2$  + 20%  $\text{KCl}$ ; Temp. ca. 500–600°;  $k = 0,959$ .

Die Zahlen zeigen eine recht befriedigende Übereinstimmung mit den von BOTTOMLEY für  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  gefundenen Werten. Bei allen Salzen liegen diese Zahlen unter dem für normale Substanzen gültigen Werte 2,12, und zwar weit tiefer, als es etwa einer zu Doppelmolekülen assoziierten Substanz entspricht. Demgemäß sind die Salze im geschmolzenen Zustande als *Selbstkomplexverbind.* zu betrachten; die Ionen sind komplexe Ionen. Da erwiesen ist, daß in Schmelzen aus  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{KCl}$  das Anion  $\text{Pb}$  enthält, also ein komplexes Anion aus  $\text{Pb}$  u.  $\text{Cl}$  vorhanden ist, folgt aus dem Massenwirkungsgesetz, daß, selbst bei Voraussetzung einer primären einfachen Dissoziation des  $\text{PbCl}_2$ , aus den  $\text{Cl}$ -Ionen und dem undissoziierten  $\text{PbCl}_2$  dieselben komplexen Ionen entstehen werden. — Auf ganz anderem Wege ist kürzlich WALDEN zu denselben Resultaten gelangt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3727–38. 7/11. [19/10.]) JOST.

Franz Fischer und George Ilivici, *Über die Produkte der Lichtbogen- und Funkenentladungen in flüssigem Argon*. Mitteilung I: Versuche mit Cadmium. Da etwaige Verb. des Argons endothermischen Charakters sein dürften, so ist es denkbar, daß sie bei großer Energiezufuhr, z. B. also bei hoher Temp., sich bilden, aber während der Periode der Abkühlung wieder zerfallen, ähnlich wie es bei der B. von Ozon,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Stickoxyd der Fall ist. Mit Rücksicht auf frühere Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 940; 40. 1111; C. 1906. I. 1217; 1907. I. 1170), bei denen es gelang, das bei hoher Temp. entstehende Ozon durch plötzliche Abkühlung in fl. Sauerstoff zu konservieren, wurde die gleiche Methode beim Studium der Verbindungsfähigkeit des Argons verwandt. Bezüglich der Darst. des Argons aus Luft mit  $\text{CaC}_2$  als Absorptionsmittel vgl. S. 283. — Vff. beschreiben eingehend den durch Fig. erläuterten App. Das Reaktionsgefäß kann durch Schliff an den übrigen App. angesetzt werden; es ist ein unten geschlossenes Rohr, in dessen unterem Teile die durch Cadmiumelektroden gebildete Funkenstrecke sich befindet. Durch äußeres Kühlen mit fl. Luft kondensiert man in diesem Rohr ca. 5–6 ccm Argon, so daß die Funkenstrecke unterhalb der Fl. liegt.



Bei geringerem als Atmosphärendruck wird das Argon leicht fest und macht es dann unmöglich, den Lichtbogen durch Bewegungen der oberen Elektrode einzuleiten. Das Arbeiten mit fl. Argon wird überhaupt durch den Umstand erschwert, daß es bei 760 mm Druck bei  $-186,9^{\circ}$  ad. und bei einer nur  $2,7^{\circ}$  tieferen Temp. schon wieder gefriert; bei geringerem Druck ist der fl. Zustand auf ein noch kleineres Temperaturintervall beschränkt; unterhalb 500 mm gibt es kein fl. Argon mehr. Sobald der Lichtbogen in Tätigkeit getreten ist, bleibt das Argon infolge der zugeführten Wärme fl., wenn man für genügende äußere Kühlung sorgt. — Für das Arbeiten mit Funkenentladung benutzte man ein Induktorium mit 10 cm Funkenlänge; mit einem größeren Induktorium wurden keine besseren Resultate erzielt. Da bei parallel geschalteter Leydener Flasche der hell leuchtende, bläulichweiße Funke eine Zertrümmerung des Reaktionsgefäßes bewirkte, so arbeitete man ohne Flasche bei einem Elektrodenabstand von ca. 1 mm; der Funke war in diesem Falle teils grün (Cd), teils purpurrot (Argon) gefärbt. Das fl. Argon färbte sich nach 5 Min. gelbbraun, trübte sich und schied in 3 Stdn. 3,3 mg einer olivfarbenen Substanz aus. — Die Stromstärke für den verwendeten Lichtbogen betrug 0,40–0,43 Amp. bei 220 Volt und 500 Ohm Vorschaltwiderstand; der Bogen war an der Kathode grün, an der Anode purpurrot. Nur die Kathode wurde angegriffen. Sofort nach B. des Bogens färbt sich das Argon schwarzbraun, klärt sich dann u. scheidet ein schwarzes, voluminöses Pulver ab (in 140 Min. 22,7 mg).

Die gewonnenen Reaktionsprodd. untersuchte man mkr., qualitativ-chemisch u. spektralanalytisch. U. Mk. bestand die durch Funken hergestellte Substanz aus gelbgrünen, erdigen Klümpchen; eine grauschwarze, durch Lichtbogen gewonnene erschien graugelb und nicht einheitlich, eine schwarze vorwiegend metallisch. Alle Substanzen sind unl. in W. u. geben beim Glühen an der Luft braunes Cadmiumoxyd; sie lösen sich in k. verd. HCl unter Gasentw. und sind auch l. in  $H_3PO_4$  u. Essigsäure (die Lichtbogensubstanz in letzterer nur teilweise). Durch  $H_2S$  fällt aus den Lsgg. Cadmiumsulfid; im Filtrat läßt sich  $NH_3$  nachweisen; die Substanzen enthalten also Nitride des Cd. — Zur spektroskopischen Unters. evakuierte man mit der Quecksilberpumpe das die Substanz enthaltende Röhrchen; beim langsamen Erwärmen auf  $200^{\circ}$  gab das Prod. keine merkbare, beim Glühen eine geringe Gasmenge ab. Das Spektrum zeigte hauptsächlich Linien von Hg, Cd, H u. N; auch einige Argonlinien wurden gemessen. Das Auftreten von  $N_2$  ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß bei den kleinen Substanzmengen, die erhalten wurden, ganz geringe Spuren von Luft genügen, um Nitrid u. Oxyd zu liefern. Die durch Glühen im Vakuum erhaltenen Gase geben in Aluminiumelektrodenröhren erst das N-, später, nach Selbstevakuierung, das Argonspektrum; sofort erhält man Argonlinien, wenn die Substanz unter chemischer Bindung des N mit  $H_3PO_4$  aufgeschlossen wird. Das Verhalten der erwähnten Spektralröhren erschwert eine Entscheidung über die Herkunft des Argons; einstweilen nehmen Vf. an, daß es nur adsorbiert war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3802–10. 7/11. [26/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

J. Wolff, *Über einige durch das Ferrocyanid des kolloidalen Eisens hervorgerufenen Oxydasewirkungen*. Anschließend an seine früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 781; C. 1908. I. 1873; II. 577) berichtet Vf. über die Oxydation des Hydrochinons in ganz schwach ammoniakalischer Lsg. zu Chinhydrone unter dem Einfluß des kolloidalen Ferrocyanid des Eisens. Es genügt für 1 ccm einer 6%igen Hydrochinonlsg. der Zusatz von 0,5 mg  $NH_3$  u. 0,002 mg Fe. Es scheiden sich Krystalle von Chinhydrone aus, was bei Fehlen von Fe trotz Braunfärbung der Fl. nicht der Fall ist. Die Luftydation führt auch bei reichlichem Zusatz von Alkali nicht zur B. von Krystallen. Die Wrkgg. des Fe-Zusatzes sind vergleichbar den stärksten diastatischen Wrkgg. Es genügt zu einer Lsg. von Hydrochinon in

kalkhaltigem W. pro 1 ccm etwa 0,01 mg Fe zu fügen, um Oxydationen zu erhalten, die denen der wirksamsten Mn-Salze gleichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 745—47. [26/10.\*]) LÖB.

**E. Wedekind und Th. Veit, Über ferromagnetische Stickstoffverbindungen des Mangans.** Während die bisher untersuchten ferromagnetischen Verb. des Mn mit Metalloiden neben dem Metall lediglich nicht-gasförmige Elemente, wie B, Al, Sb etc. enthalten, haben Vf. untersucht, ob auch gasförmige Elemente befähigt sind, mit dem Mn ferromagnetische Verb. zu geben. Die nach PRELINGER (Monatshefte f. Chemie 15. 391; C. 94. II. 548) dargestellten Mangannitride  $Mn_3N_2$  u.  $Mn_2N_2$  zeigten die von jenem angegebenen Eigenschaften. Das Nitrid  $Mn_3N_2$ , mattgraues Pulver, wird von einem gewöhnlichen Hufeisenmagnet nicht angezogen, doch ließ sich mit Hilfe eines großen Elektromagneten feststellen, daß es, wenn auch ganz schwach, magnetisch ist. Das Nitrid  $Mn_2N_2$ , dargestellt durch Glühen von  $Mn_3N_2$  im N-Strom, erwies sich als schwach magnetisch, indem es sich zwar nicht bei Annäherung des Magneten bewegte, aber nach erfolgter Berührung an den engsten Polabständen hängen blieb; ähnlich verhielt sich ein durch Erhitzen von gepulvertem Mn-Metall im N-Strom dargestelltes, schwach bräunlich gefärbtes Präparat. — Beim Erhitzen von Mn in einem Zirkontiegel, der sich, hergestellt von der Allgem. Elektr.-Ges. Berlin, bei Verss. bei hohen Temp. sehr bewährt hat, auf die Temp. des Knallgasgebläses wurde ein relativ stark magnetisches Präparat hergestellt; die Analyse führte zu der Formel eines *Mangannitrids*,  $Mn_2N_2$ , wenn es auch nicht mit Sicherheit als eine neue selbständige Verb. von Mn mit N bezeichnet werden kann; von SS. und Alkalien wird es leicht angegriffen, im Gegensatz zu  $Mn_3N_2$ . Es ist nicht viel schwächer magnetisch, als das früher erhaltene Manganborid; auch besitzt es einen beträchtlichen remanenten Magnetismus. Ein Vers. zur Feststellung des Temperaturgebietes, in dem die B. der stark magnetischen Verb. einsetzt, in einem elektrischen Widerstandssofen mit eingesetztem Thermoelement ergab, daß Mn und Ammoniak schon gegen  $1200^\circ$  ein ziemlich stark magnetisches Reaktionsprod. liefert. Die Einw. von elementarem N auf Mn bei der Temp. der Knallgasflamme ergab ebenfalls über dem Manganregulus im Tiegel einen Krustenüberzug, der aber nur schwach magnetisch war und die Eigenschaften des  $Mn_2N_2$  zeigte. — Es konnte also festgestellt werden, daß die Magnetisierbarkeit der Mn-N-Kombinationen mit steigendem Mn-Gehalt zunimmt.

Erhitzt man in einem Tiegel aus Zirkonoxyd gepulvertes Mn-Metall unter Zuführung von getrocknetem H über dem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse (mit Hilfe des NÜRNBERGERSchen Lichtbrenners) während 5—10 Min., so erwies sich die geschm. M. als schwach magnetisch; beim Erhitzen derselben im O-Strom zeigte ein vorgeschaltetes  $CaCl_2$ -Rohr nur geringe Gewichtszunahme, und das jetzt schwarzglänzend gewordene Prod. war stärker magnetisch als vorher. Bei einem anderen Vers. wurden bei der Einw. von H bei hoher Temp auf Mn wohl infolge von zu geringer H-Zufuhr smaragdgrüne Krystalle von Manganoxydul erhalten, die auch schwach magnetisch waren. Oxydiert man Mn-Pulver direkt im O-Strom bei den Temp. des Verbrennungsofens, so zeigte das erhaltene Oxyd am gewöhnlichen Hufeisenmagnet keinen merklichen Magnetismus, wohl aber nach dem Erhitzen über dem Knallgasgebläse.

Ein nach SCHRÖTTER (LIEBIGS Ann. 109. 83) dargestelltes *Chromnitrid*,  $CrN$ , zeigte am Hufeisenmagnet keine merklich magnetischen Eigenschaften, wurde aber von dem großen Elektromagnet schon bei Verwendung von Strömen von 2 bis 2,5 Amp. deutlich angezogen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3769—74. 7/11. [17/10.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

BUSCH.



**E. Rutherford**, *Mitteilungen der Radiumkommission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien*. III. (II. Vgl. HAITINGER, ULRICH, S. 1491.) *Untersuchungen über die Radiumemanation. I. Volumen der Emanation.* (Monatshefte f. Chemie 29. 995—1012. 6/11. [2/7.\*] — C. 1908. II. 1093.) BLOCH.

**S. Curie und E. Gleditsch**, *Einfluß der Radiumemanation auf Kupfersalzlösungen.* (Amer. Chem. Journ. 40. 485—89. November. — C. 1908. II. 1565.) BLOCH.

**Otto Hahn und Lise Meitner**, *Über die  $\beta$ -Strahlen des Aktiniums.* Die Vff. haben (S. 23) mit den  $\beta$ -Strahlen des Th, U und Radioblei gearbeitet u. gefolgert, daß sie aus dem Verlauf der Absorptionskurven einen Schluß auf die Einheitlichkeit der  $\beta$ -Strahlung ziehen können. Die Unterss. werden auf Aktinium ausgedehnt. Auch bei gereinigten Präparaten und möglicher Hintanhaltung von Streuung ergeben sich anfangs gekrümmte Kurven, so daß die Vff. schließen, das Aktinium enthält mehr  $\beta$ -strahlende Substanzen als nur Aktinium-C. Eine Abtrennung der einzelnen Zerfallsprodd. des Aktiniums zeigt, daß ganz frisches Radioaktinium neben einer sehr starken  $\alpha$ -Strahlung auch eine deutliche  $\beta$ -Strahlung besitzt. Letztere besitzt ein geringes Durchdringungsvermögen. Daneben liegt noch eine schwächere Strahlung vor (harte  $\beta$ - oder leicht absorbierbare  $\gamma$ -Strahlung?). Nach längerer Zeit ähnelt die Absorptionskurve für das Radioaktinium vollständig der für Aktinium, das mit seinen Zerfallsprodd. im Gleichgewicht ist, gefundenen. Auch das Aktinium X zeigt eine inhomogene Strahlung; die leichter absorbierbare Strahlung kann vom Aktinium X selbst oder vom aktiven Nd. stammen. Letzteres scheint der Fall zu sein. Die äußerst leicht absorbierbare Strahlung kommt dem Aktinium A zu. Die  $\beta$ -Strahlen des Radioaktiniums werden in ca. 0,04 mm Al zur Hälfte absorbiert, die des Aktiniums C in 0,24 mm, die des Aktiniums A sind weitest aus die absorbierbarsten.

Die Annahme, daß homogene Prodd. auch eine homogene Strahlung aussenden, und daß deren Absorption in Al einem Exponentialgesetz folgt, hat sich wieder bewährt. Die vielfach beobachtete Zunahme des Absorptionskoeffizienten mit zunehmender Dicke der absorbierenden Schicht hängt in ihrer Größenordnung sehr stark von der Durchdringbarkeit der  $\beta$ -Strahlen ab, kann aber stets durch geeignete Versuchsbedingungen zum Verschwinden gebracht werden. (Physikal. Ztschr. 9. 697—702. 25/10. [Sept.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**F. A. H. Schreinemakers und W. C. de Baat**, *Das System Wasser-Natriumchlorid-Bariumchlorid-Kupferchlorid.* Ebenso wie man ein ternäres System durch ein gleichseitiges Dreieck veranschaulicht, kann man ein quaternäres System durch ein reguläres Tetraeder darstellen, welch letzteres wieder durch orthogonale Projektion auf eine Seitenfläche in der Ebene abgebildet werden kann. Betrachtet man in dieser Weise das System Wasser-Chlornatrium-Chlorbarium-Kupferchlorid, so erhält man eine Figur, in welcher 3 quaternäre Sättigungsflächen auftreten, nämlich für  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; diese Sättigungsflächen schneiden sich in 3 quaternären Sättigungslinien, welche die Lsgg. darstellen, die mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und mit  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gesättigt sind. Diese 3 Kurven schneiden sich wieder in einem quaternären Sättigungspunkt, welcher die Lsg. darstellt, die zugleich mit  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gesättigt ist. Außerdem gibt die Figur noch 3 binäre und 3 ternäre Sättigungspunkte und 6 ternäre Sättigungslinien. (Chemisch Weekblad 5. 801—6. 7/11. Leiden.) HENLE.

**Cesare Gialdini**, *Über einige komplexe Iridiumsalsze. Iridiumoxalate.* (Gaz. chim. ital. 38. II. 485—507. — C. 1908. I. 107.) ROTH-Cöthen.



Otto Vogel, *Messing*. Außer der von B. NEUMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 15. 511) gegebenen Ableitung des Wortes Messing vom lateinischen „massa“ (Metallklumpen) gibt JOHANN GABRIEL DOPPELMAYR in den „Historischen Nachrichten von den Nürnbergschen Mathematicis u. Künstlern“ (1730) folgendes an: „... und das Wort Messing von Mißling derivieren, weil dem ersten Erfinder, einem Chymico, da er aus der Farb des mit Galmey präparierten und durch das starke Feuer in Fluß gebrachten Kupfers hat schließen wollen, wie solches in Gold wär verwandelt worden, die Kunst hierinnen mißlungen....“ (Chem.-Ztg. 32. 1107. 11/11.) BLOCH.

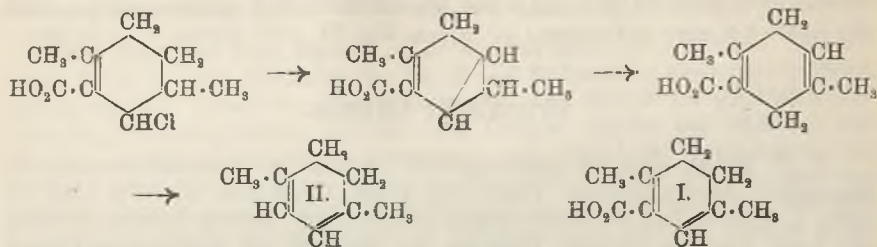
## Organische Chemie.

J. W. Brühl, *Über das spektrochemische Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Äthenoidgruppen*. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 878. 1153; C. 1907. I. 1099. 1178.) Die überwiegende Mehrzahl der neueren Unters. bestätigt die Regel über das optische Verhalten von Körpern mit konjugierten Doppelbindungen; einige Beobachtungen nur scheinen ihr zu widersprechen. Speziell mit Bezug auf eine Arbeit von REIF (S. 1161) konstatiert Vf., daß Diene mit isolierten Äthenoidgruppen sich stets optisch n. verhalten, solche mit konjugierten dagegen ausnahmslos Exaltation zeigen. Da die Messungen REIFs sich auf Natriumlicht beschränken, also die besonders charakteristische Dispersion nicht berücksichtigen, so hat Vf. das zu Vergleichen besonders geeignete Hexadien-2,4 optisch durchgemessen — *Hexenol-2,4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ,  $K_{p,740} 134,5 - 135,5^\circ$ ;  $D_{16,7} 0,84697$ ;  $n_D^{16,7} = 1,43688$ ; Mol.-Refr. 30,96 (ber. 30,85); Dispersion  $H_\gamma - H_\alpha$  0,94 (ber. 0,92). — Das nach REIFs Vorschrift daraus erhaltene *Hexadien-2,4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , wurde, zur Vermeidung von Polymerisation, unmittelbar nach der Gewinnung optisch untersucht;  $K_{p,769} 77 - 78^\circ$ ;  $D_{12,5} 0,72732$ ;  $n_D^{12,5} = 1,45591$ ; Mol.-Refr. 30,64 (ber. 28,93); Dispersion  $H_\gamma - H_\alpha$  1,57 (ber. 1,05). — Für das Hexadien-1,5,  $\text{CH}_3 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_3$ , hatte Vf. früher festgestellt: Mol.-Refr. 28,96;  $H_\gamma - H_\alpha$  1,00. — Das drei Konjugationen aufweisende *Hexatrien-1,3,5*,  $\text{CH}_3 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_3$ , zeigt (VAN ROMBURGH, VAN DORSSEN, bezw. PERKIN) Mol.-Refr. 31,03 (ber. 28,54) und  $H_\gamma - H_\alpha$  2,22 (ber. 1,21).

In diesen Beobachtungen liegt eine volle Bestätigung des Satzes, daß Konjugation die Mol.-Refr. u. Mol.-Dispersion exalziert u. zwar in ansteigendem Grade mit wachsender Zahl der Konjugationen; am auffallendsten zeigt sich das bei der Dispersion, deren Exaltation beim Hexadien-2,4 50%, beim Hexatrien-1,3,5 sogar 90% der Theorie beträgt. Die Mol.-Dispersion ist also besonders brauchbar zur Diagnose von Konjugationen äthenoider Gruppen. Beim Bzl. ist das n. optische Verhalten zurückzuführen auf die neutralisierte Anordnung der drei rückläufig konjugierten benzolischen Äthenoidgruppen. — Einige in neuerer Zeit aufgetauchte Widersprüche gegen die Regel dürften hauptsächlich darauf zurückzuführen sein, daß ungesättigte, cyclische KW-stoffe besonders schwer rein zu erhalten und leicht veränderlich sind. Der Einfluß nicht vollkommener Einheitlichkeit der Substanz auf die spektrometrischen Konstanten hat sich neuerdings beim *Terpinen* gezeigt. Während sonst für diesen Stoff sich keine Exaltation ergab (weil ein Gemisch vorlag), fanden HARRIES, MAJIMA (S. 870) für  $\Delta^{1,9}$ -Dihydrocymol, das sich als identisch mit Terpinen erwies, Zahlen, aus denen Mol.-Refr. 46,22 (ber. 45,25) und Dispersion 1,91 (ber. 1,43) folgt.

Besonders merkwürdig sind die Beobachtungen an der *Carbonsäure des 1,4-Dimethylcyclohexadiens-(1,3)* (AUWERS, HESSENLAND, S. 167). Die Konstitution des aus der S. (I) gewonnenen KW-stoffs (II.) wurde durch Abbau bewiesen; der Körper zeigt die der Konjugationsregel entsprechenden Exaltationen. Hingegen

verhält sich die S., deren Konstitution nur aus der Synthese gefolgert wurde, optisch n. Da es nun undenkbar ist, daß eine S. dieser Struktur keine Exaltation gibt, wenn der zugehörige, gleichartig konstituierte KW-stoff sich der Konjugationsregel entsprechend verhält, so glaubt Vf., daß die Anordnung der Äthenoidbindungen in der S. eine andere ist, als im KW-stoff. Man könnte sich z. B. die B. des KW-stoffs folgendermaßen vorstellen:



Eine derartige oder ähnliche Annahme würde das optisch n. Verhalten der S. und die Exaltationen bei dem aus ihr abgeleiteten KW-stoff erklären; analoge Umwandlungen wurden schon vielfach festgestellt. — Bezüglich der Beobachtungen von ZELINSKY und GORSKY (S. 777), die ebenfalls der Konjugationsregel zu widersprechen scheinen, bemerkt Vf., daß bei keinem der in Frage kommenden Körper die aus der Synthese deduzierte Konstitutionsformel durch Abbau oder sonst zuverlässig geprüft wurde; es ist nicht einmal nachgewiesen, ob wirklich Hexadiene vorliegen. Wie (nach ZELINSKY, GUTT) schon CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus einer Carbonsäure zu tiefgreifenden Komplikationen führen kann, so ist es leicht denkbar, daß bei den zum Teil vielstufigen Synthesen der fraglichen Hexadiene mannigfaltige Atom- und Bindungsverschiebungen stattgefunden haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3712—20. 7/11. [15/10.] Heidelberg. Univ.-Inst.)

JOST.

Robert Howson Pickard und Joseph Yates, *Beiträge zur Chemie der Cholesteringruppe*. Teil I. *Die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd und von geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf Cholesterin*. (Vgl. WINDAUS, Arch. der Pharm. 246. II. 117; C. 1908. I. 1453.) Wasserstoffperoxyd in Eg. (PERKIN, Proceedings Chem. Soc. 23. 166; C. 1907. II. 1418) oxydiert *Cholesterin* zu einem Triol, C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub>, das durch Chromsäure zu Dehydrocholestandionol, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>, weiter oxydiert wird, während sein Monoacetat zunächst das Acetat eines Ketoalkohols, C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>, liefert, der schließlich ebenfalls zu Dehydrocholestandionol oxydiert werden kann. Diese Rkk. verlaufen nahezu quantitativ. Da beim Arbeiten in Eg. doch eine Acetylierung eintritt, so geht man am besten vom Cholesterinacetat aus u. erhitzt eine Lsg. von 10 g in 50 ccm Eg. mit 10 ccm 30%ig. Wasserstoffperoxyd 2 Stdn. auf dem Wasserbade; beim Abkühlen der Fl. scheiden sich Krystalle ab, deren Menge durch Zusatz von W. vermehrt werden kann. Sie bilden ein Gemisch eines Mono- u. Diacetats, das durch Kochen mit Natriummethylat zum *Triol*, C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub>, Nadeln aus Methylalkohol, F. 239°, verseift wird; dieses ist I. in vielen organischen Fll., swl. in Chlf., Bzl., PAe.; verbindet sich nicht mit Brom; liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das *Diacetat*, C<sub>21</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub>, Nadeln aus Methylalkohol, F. 165°, l. in organischen Fll., das durch seine Löslichkeit in PAe. vom *Monoacetat*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, des oben erwähnten Gemisches getrennt werden kann. Das Monoacetat bildet Nadeln aus A., F. 212°, l. in organischen Fll. außer PAe. Das *Dipropionat* bildet Nadeln aus Methylalkohol, F. 172°. — Bei der Oxydation von *Dicholesteryläther* mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Bzl. entsteht ein Prod., Krystalle aus Eg., F. 192°, das ein *Diacetat*, C<sub>68</sub>H<sub>98</sub>O<sub>7</sub>, Nadeln aus Bzl. + Methylalkohol, F. 143°, bildet.



4 g des Monoacetats,  $C_{29}H_{48}O_4$ , in 60 ccm w. Eg. erwärmt man mit 0,65 g  $CrO_3$  in 10 ccm 90%ig. Essigsäure 15 Min. auf dem Wasserbade und gießt die Mischung dann in W.; den in PAe. unl. Teil des Nd. kocht man dann mit Natriummethylat, wobei der *Ketoalkohol*,  $C_{27}H_{44}O_3$ , Nadeln aus Methylalkohol, F. 232°, entsteht; *Acetat*,  $C_{29}H_{48}O_4$ , Nadeln aus Methylalkohol, F. 233°, unl. in PAe., swl. in Methylalkohol; *Phenylhydrason*,  $C_{33}H_{50}O_3N_2$ , orangefelbe Nadeln aus A., F. 164°. — Das Triol und der Ketoalkohol geben bei der Oxydation mit der gleichen, resp. halben Menge  $CrO_3$  in 90%ig. Eg. Dehydrocholestandionol, das durch Umwandlung in das Phenylhydrason des Dehydrocholestandion identifiziert wurde.

Beim mehrstündigen Schmelzen von Cholesterin mit der doppelten Menge Kaliumhydroxyd entstehen in geringer Ausbeute zwei SS, die durch Zusatz von Äthylnitrat zur Lsg. des Gemisches in h. Essigester voneinander getrennt werden können. Die sich hierbei abscheidende *Oxysäure*,  $C_{27}H_{46}O_3$ , bildet Prismen aus Essigester, F. 241°, unl. in W., Bzl., wl. in Aceton, Methylalkohol, l. in h. Eg., A.; ist gegen Brom gesättigt, entfärbt Permanganat nicht; *Acetylderivat*,  $C_{29}H_{48}O_4$ , Prismen aus wss. A., F. 163°, zers. sich bei ca. 200°; *Äthylester*,  $C_{29}H_{50}O_3$ , aus der S. beim 8 stdg. Schütteln mit gesättigtem alkoh. HCl, Blättchen aus Methylalkohol, F. 62°, all. in organischen Mitteln außer A. und Methylalkohol,  $[\alpha]_D = ca. +27^\circ$  ( $p = 3$  in Ä.). — Beim Eindampfen der Mutterlauge dieser S. bleibt die *zwei-basische Säure*  $C_{26}H_{44}O_4$  zurück, welche nach dem Verreiben mit PAe. Nadeln aus Eg., F. 190°, bildet; l. in Essigester, Bzl., Chlf., A.; entfärbt Permanganat nicht; ist gegen Brom gesättigt.  $Ag_2 \cdot C_{26}H_{42}O_4$ , amorpher Nd. (Proceedings Chem. Soc. 24. 121. 18/5. 199. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1678–87. Okt. Blackburn. Municipal Technical School.) FRANZ.

A. Haller und P. Th. Müller, *Refraktometrische Untersuchungen einiger Methanderivate, in welchen zwei und drei Wasserstoffatome durch negative Radikale ersetzt sind. II. Natriumsalze.* (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 125; C. 1908. I. 2020.) (Ann. Chim. et Phys. [8.] 15. 289–96. Nov. — C. 1905. I. 349.)

DÜSTERBEHN.

H. Staudinger und E. Ott, *Bemerkung zum Diäthylmalonsäureanhydrid.* (Vgl. S. 296.) *Diäthylmalonsäureanhydrid* ist in Bzl., Äthylbromid u. Nitrobenzol etwas l.; die Lsgg. sind kolloidal. Ihre B. wird durch die Anwesenheit geringer Beimengungen (Malonsäuren) begünstigt. Die von EINHORN (LIEBIGS Ann. 359. 150; C. 1908. I. 1535) bei der Molekularbest. des Anhydrids beobachtete Gefrierpunktsdepression, die ihn zu der Annahme eines 12-fach molekularen Körpers führte, rührt von einer Verunreinigung seines Präparates her. — Aus einem nach EINHORN dargestellten Diäthylmalonsäureanhydrid vom Zersetzungspunkt 85–90° wird durch Extrahieren mit Ä. das reine Anhydrid vom Zersetzungspunkt 95–97° erhalten. — Während CONRAD u. ZART (LIEBIGS Ann. 340. 347; C. 1905. II. 890) den F. der *Dimethylmalonanilsäure* zu 105° angeben, behielt das Präparat der Vf. nach nochmaliger Reinigung den unscharfen F. 87–90°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3829–30. 7/11. [13/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochsch.) SCHMIDT.

Max Kauffmann, *Über die Kondensation von Cyclopentanon mit Benzaldehyd.* Die wl. gefärbten Verb., die sich nach VORLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1352. 1836; 30. 2261; 31. 1885; C. 96. II. 94. 481; 97. II. 1017; 98. II. 477) aus aromatischen Aldehyden und Ringketonen mit der Gruppe  $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$  bei Ggw. von Alkalien bilden, sind so gut charakterisiert, daß sie für die Abscheidung, bezw. Identifizierung sowohl der betreffenden Aldehyde, wie auch der cyclischen Ketone Verwendung finden können. Weit weniger gut definierte Prodd. erhält man dagegen, wenn z. B. die *Kondensation des Cyclopentanons mit Benzaldehyd* statt mit

5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. NaOH mit NH<sub>3</sub>, Trimethylamid, Soda oder stark verd. NaOH vorgenommen wird; hierbei wurden erhalten: 1. ölige, niedrig schm. Substanzen, 2. eine Verb. vom F. ca. 145°, 3. Nadeln vom F. 159—161°, 4. Mischungen vom F. 120—130° u. 5. solche vom F. 160—170°. Einige dieser Derivate sind gesättigter Natur und farblos, andere dagegen gelb; beim Zufügen von 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. NaOH zu ihrer k., alkoh. Lsg., ferner beim Schütteln mit SS. oder Umlösen aus sd. Sprit gingen die hochschm. Prodd. in das bekannte *Dibenzalicyclopentanon* vom F. 189—190° über. — Im Gegensatz hierzu erwiesen sich die *Tetrahydropyrronderivate aus Benzaldehyd und acyclischen Ketonen* so beständig, daß es beispielsweise nicht möglich war, aus der Äthylverb. das Dibenzaldialdehydketon darzustellen. — Zu einer neueren Publikation von WALLACH bemerkt Vf., daß die meisten der dort beschriebenen *Arylidencyclopentanone* bereits in der Dissertation von MENTZEL (Halle, 1900; vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1499; C. 1903. I. 1351) erwähnt sind, u. mehrere analoge Abkömmlinge des *Cyclohexanons* von Schülern VORLÄNDERS dargestellt und wegen ihrer krystallinisch-flüssigen Eigenschaften untersucht worden sind. Auch die von WALLACH hervorgehobene *Beziehung zwischen der Natur des Arylidenrestes und der Farbe der Säureadditionsprodd.* ist schon von VORLÄNDER und HOBOHM festgestellt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3726—27. 7/11. [7/10.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

**R. Kremann, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (III. Mitteilung.)** Nach experimentellen Verss. der Herren E. BENESCH, W. DECOLLE, P. DOLCH, K. KAAS, F. PILCH und F. SCHERENZIUS. Der Vf. untersuchte in Gemeinschaft mit den angeführten Mitarbeitern, ob für die Additionsfähigkeit der isomeren *Dinitrobenzole* und *Dinitrotoluole* gegen *Benzol* und *Phenanthren* auch die beim Naphthalin erwiesene Regel gilt, wonach die Fähigkeit, Verbb. zu bilden, außer von der Elektroaffinität der Nitroverb. in erster Linie von der Stellung der beiden Nitrogruppen abhängt (vgl. KREMANN, RODINIS, Monatshefte f. Chemie 27. 125; C. 1906. I. 1540). Aus dem Verlauf der Schmelzkurven ergibt sich keinerlei Andeutung dafür, daß irgend eines der drei isomeren Dinitrobenzole mit Benzol, als auch irgend eines der drei untersuchten Dinitrotoluole (1,2,4, 1,2,6 und 1,3,4) mit Benzol oder Phenanthren zu einer Verb. zusammentritt. Von den Dinitrobenzolen gibt mit Phenanthren außer der o- auch die m-Verb. keine Verb. p-Dinitrobenzol tritt mit Phenanthren zu einer Verb. aus 3 Mol. Phenanthren und 1 Mol. p-Dinitrobenzol vom F. 81—81,5° zusammen, deren Existenzbereich nur zwischen 69 und 79 Molekülprozenten Phenanthren liegt. — Von den KW-stoffen mit 1, 2 u. 3 Kernen ist danach der zweikernige, das Naphthalin, am fähigsten zu Verbb. — Steigert man die Elektroaffinität der Nitroverb. durch eine weitere NO<sub>2</sub>-Gruppe, also Verwendung von *Trinitrobenzol*, bezw. *Trinitrotoluol*, so tritt die Additionsfähigkeit gegenüber *Phenanthren* wieder auf, es ergeben sich in beiden Fällen Verbb. von äquimolekularem Verhältnis vom F. 125, bezw. 87,5°.

Die in Tabellen und Diagrammen wiedergegebenen Lösungsgleichgewichte sind im Original zu verfolgen. Die eutektischen Punkte der Mischungen mit 1,2,4-, resp. 1,2,6- und 1,3,4-Dinitrotoluol liegen bei etwa -2° und 89, resp. 0° und 91, resp. -5° und 76 Molekülprozenten Benzol. Die Löslichkeitskurven von 1,2,4-Dinitrotoluol und 1,2,6-Dinitrotoluol schneiden sich bei 9°; unterhalb 9° tritt also eine Abweichung von der THOMSON-CARNALLEYSchen Regel zutage. — Der eutektische Punkt des Systems o-Dinitrobenzol-Phenanthren liegt bei etwa 74° u. 62 Molekülprozenten Phenanthren, der des Systems m-Dinitrobenzol-Phenanthren bei etwa 48° und 48 Molekülprozenten Phenanthren, der eutektische Punkt zwischen der Verb. p-Dinitrobenzol-Phenanthren und p-Dinitrobenzol bei einer Zus. von 70 Molekülprozenten Phenanthren und 30 Molekülprozenten p-Dinitrobenzol und bei 79,5°, der



eutektische Punkt zwischen der gleichen Verb. und Phenanthren liegt bei einer Zus. von 77 Molekülprozenten Phenanthren u. 23 Molekülprozenten p-Dinitrobenzol bei 79°. — Die eutektischen Punkte der Systeme 1,2,4-, resp. 1,2,6- u. 1,3,4-Dinitrotoluol-Phenanthren liegen bei etwa 44 Molekülprozenten Phenanthren bei 37°, resp. 37 Molekülprozenten Phenanthren bei 40°, resp. 34 Molekülprozenten Phenanthren bei 33°. — Der eutektische Punkt zwischen Trinitrobenzol und dessen Verb. mit Phenanthren liegt bei 17 Molekülprozenten Phenanthren u. 104°, der zwischen der Verb. und Phenanthren bei 84,5 Molekülprozenten Phenanthren und 85,5°. Das Existenzbereich der Verb. liegt zwischen 17 u. 84,5 Molekülprozenten Phenanthren, das der Verb. Trinitrotoluol-Phenanthren zwischen 18 und 70 Molekülprozenten Phenanthren, welches die Zus. der eutektischen Punkte der Verb. gegen Trinitrotoluol einerseits, gegen Phenanthren andererseits sind. Die Temperaturwerte dieser eutektischen Punkte sind 69, bezw. 70°. (Monatshefte f. Chemie **29**. 863—90. 6/11. [9/7.\*] Chem. Inst. d. Univ. Graz.)

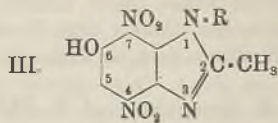
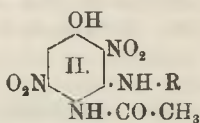
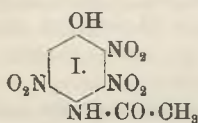
BLOCH.

**B. Kremann und E. Philippi**, *Über den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bei binären äquimolekularen Mischungen von Anilin und den drei isomeren Nitrophenolen*. (Vgl. KREMANN, EHLICH, Monatshefte f. Chemie **28**. 831; C. **1907**. II. 1290.) Die Best. des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie  $\Delta$  ergab für *o*-Nitrophenol (55—90,5°) 1,75, *m*-Nitrophenol (115,5—161,5°) 1,60, *p*-Nitrophenol (131—165°) 1,91, für äquimolekulare Mischungen von Anilin mit *o*-Nitrophenol (21—65,0°) 1,97 (für Anilin angenommen 2,1, berechnet 1,93), für Anilin + *m*-Nitrophenol (27,5—78°) 2,23 (berechnet 1,85), für Anilin + *p*-Nitrophenol (41,5—80°) 1,91 (berechnet 2,00). Die drei Nitrophenole zeigen also, wenn auch nur in geringem Maße, Neigung zur Assoziation, besonders *m*-Nitrophenol. Die Werte bei den äquimolekularen Mischungen sind nahezu normal. *o*-Nitrophenol tritt demnach auch im fl. Zustand mit Anilin zu keiner Verb. zusammen. Die Normalität der Werte bei den Gemischen mit *m*- und *p*-Nitrophenol, trotz der B. von Verb. im festen Zustand, erklärt sich daraus, daß die beobachteten Konzentrations- und Temperaturintervalle bereits über den Umwandlungspunkten der betreffenden Verb. liegen. Daß bei *m*-Nitrophenol-Anilin der berechnete Wert kleiner ist als der beobachtete normale, erklärt sich daraus, daß in der äquimolekularen Mischung das Assoziationsausgleichsgewicht des Nitrophenols zugunsten einfacher Molekeln verschoben wird, da im System beim Übergang vom reinen Nitrophenol zur äquimolekularen Mischung die Konzentration des Nitrophenols von 1,0 auf 0,5 sinkt. (Monatshefte f. Chemie **29**. 891—94. 6/11. [9/7.\*] Chem. Inst. d. Univ. Graz.)

BLOCH.

**Raphael Meldola und James Gordon Hay**, *Synthesen mit Phenolderivaten, die eine bewegliche Nitrogruppe enthalten*. Teil I. *Die Reaktion zwischen 2,3,5-Trinitro-4-acetylamino-phenol und Aminen*. Es ist bereits früher gezeigt worden, daß das 2,3,5-Trinitro-4-acetylamino-phenol (I) mit primären Aminen Benzimidazole (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1935; C. **1907**. I. 715) liefert, indem nach Ersetzung der in 3 stehenden Nitrogruppe durch den Aminrest dieser unter Wasserabspaltung mit der Acetylamino-Gruppe in Rk. tritt; die austretende NO<sub>2</sub>-Gruppe reagiert dann in bekannter Weise mit überschüssig angewandtem Amin. Diese Beweglichkeit der einen Nitrogruppe ist wohl am besten durch die Belastung des Kernes mit negativen Gruppen zu erklären; allerdings könnte auch eine Isomerisierung zur Isonitrogruppe in Betracht kommen, doch träfe diese Annahme auch für die Nitrogruppe in 2 zu, welche aber diese Reaktionsfähigkeit nicht besitzt. Als primäres Reaktionsprod. erhält man stets ein Gemisch des Diarylamins (II) und Imidazols (III), das am besten durch Kochen der alkal. Lsg. völlig in Imidazol umgewandelt wird. Aus diesen alkal.

Lsgg. werden die Imidazole bei ihrer Unlöslichkeit in W. durch verd. SS. fast quantitativ gefällt, so daß sie leicht ihrer Menge nach bestimmt werden können. Bei den Derivaten aus substituierten Anilinen zeigt sich nun eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Stellung des Substituenten: so steigt bei den Chloranilinen die Ausbeute in der Reihe o-, m-, p-; bei den Anisidinen in der Reihe o-, p-, m-; o-Nitroanilin tritt garnicht in Rk., die p-Verb. ergibt wieder eine höhere Ausbeute als die m-Verb. Die homologen Aniline liefern unregelmäßige Resultate. Auch die Menge des als Zwischenprod. auftretenden Diarylamins ist von Art u. Stellung des Substituenten abhängig, da der beim Kochen der alkal. Lsg. des oben erwähnten Gemisches eintretende, durch die Wasserabspaltung bedingte Gewichtsverlust sehr verschieden ist.



Experimentelles. Die Suspension von 2 g Trinitroacetylaminophenol in 30 ccm A. wird mit 3 Mol. des primären Amins 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen mit 10 ccm konz. HCl u. 200 ccm W. versetzt; der nach 12 Stdn. gesammelte Nd. wird mit W. gewaschen und wiederholt mit verd. Alkali ausgezogen; aus der alkal. Lsg. fällt verd. HCl nun das Gemisch von Diarylamin und Benzimidazol, das nun in der gerade ausreichenden Menge Alkali gel. wird; nach 1-stdg. Kochen der alkal. Lsg. fällt HCl das reine Imidazol aus. *4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2-methylbenzimidazol* (l. c.),  $C_{14}H_{10}O_6N_4$ , geht nur schwierig in O-Derivate über. Bei 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein *Acetylprod.*,  $C_{16}H_{12}O_6N_4$ , hexagonale Tafeln aus Eg., F. 206°; der *Methyläther*,  $C_{15}H_{12}O_5N_4$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 205,5° entsteht in schlechter Ausbeute beim Erhitzen des Ag-Salzes mit  $CH_3J$  in A. Beim Nitrieren mit rauchender  $HNO_3$  in Ggw. von  $H_2SO_4$  entsteht die m-Nitrophenylverb. — *Dinitrooxy-1-o-tolylmethylbenzimidazol*,  $C_{15}H_{12}O_6N_4$ , aus o-Toluidin, gelbbraune Blättchen, F. 147—149°. Ag- $C_{12}H_{11}O_6N_4$ , orange Krystallpulver. *Äthyläther*,  $C_{17}H_{16}O_6N_4$ , aus dem Ag-Salz und  $C_2H_5J$ , gelbbraune Blättchen aus A., F. 153°. — *Acetylverb.*,  $C_{17}H_{14}O_6N_4$ , braune Krystalle aus Alkohol, F. ca. 139,5°. — *Dinitrooxy-1-p-tolylmethylbenzimidazol*,  $C_{15}H_{10}O_6N_4$ , aus p-Toluidin, gelbbraune Blätter aus A., F. 204,5°, swl. in A. Ag- $C_{15}H_{11}O_6N_4$ , gelbbraune, mkr. Nadeln. *Äthyläther*,  $C_{17}H_{16}O_6N_4$ , bräunliche Nadeln aus A., F. 176,5°.

*Dinitrooxy-1-o-anisylmethylbenzimidazol*,  $C_{15}H_{12}O_6N_4$ , aus o-Anisidin, gelbbraune Blättchen aus A., F. 193°. *Methyläther*,  $C_{16}H_{14}O_6N_4$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 168°. *Acetylverb.*,  $C_{17}H_{14}O_7N_4$ , gelbbraune Blättchen aus A., F. 162—163°. — *Dinitrooxy-1-m-anisylmethylbenzimidazol*,  $C_{15}H_{12}O_6N_4$ , aus m-Anisidin, bräunliche Flocken aus A., F. 186° (nach dem Dunkelwerden bei 146°). — *Dinitrooxy-1-p-anisylmethylbenzimidazol*,  $C_{15}H_{12}O_6N_4$ , aus p-Anisidin, gelbbraune Blätter aus A., F. 198,5°. Ag- $C_{15}H_{11}O_6N_4$ , bräunliches Pulver. *Methyläther*,  $C_{16}H_{14}O_6N_4$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 169—170°. — *Dinitrooxy-1-o-chlorphenylmethylbenzimidazol*,  $C_{14}H_9O_6N_4Cl$ , aus o-Chloranilin, gelbliche Blättchen aus A., F. 240°. — *Dinitrooxy-1-m-chlorphenylmethylbenzimidazol*,  $C_{14}H_9O_6N_4Cl$ , aus m-Chloranilin, gelbbraune Blättchen aus A., F. 170—171°. — *Dinitrooxy-1-p-chlorphenylmethylbenzimidazol*,  $C_{14}H_9O_6N_4Cl$ , aus p-Chloranilin, bräunliche Nadeln aus A., F. 246° (Zers.). — *Dinitrooxy-1-p-nitrophenylmethylbenzimidazol*,  $C_{14}H_9O_7N_5$ , aus p-Nitroanilin, gelbbraune Blättchen aus Eg., F. 249—250° (Zers.).  $NH_4 \cdot C_{14}H_9O_7N_5$ , rote Blättchen aus W., swl.;  $K \cdot C_{14}H_9O_7N_5$ , rote Prismen aus W., swl.;  $Na \cdot C_{14}H_9O_7N_5$ , rote Knötchen oder orange Nadeln (eine der beiden Formen ist vielleicht ein Salz der Isonitroform). — *Dinitrooxy-1-ψ*



*cumylmethylbenzimidazol*,  $C_{17}H_{18}O_6N_4$ , aus  $\psi$ -Cumidin, bräunliche Nadeln aus A., F. 237°, swl. in A. (Proceedings Chem. Soc. London 24. 197. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1659—77. Oktober. Finsbury. City and Guilds Techn. College.)

FRANZ.

**J. J. Blanksma**, *Nitrierung des 5-Nitro-1,3-dimethoxybenzols*. Der durch Nitrierung von 5-Nitro-1,3-dimethoxybenzol,  $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$ , mittels  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  unter Kühlung zu erhaltende *Trinitroresorcin-dimethyläther* (Rev. trav. chim. Pays-Bas 27. 39; C. 1908. I. 725) hat sich als 4,5,6-Trinitro-1,3-dimethoxybenzol,  $C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$ , erwiesen; er bildet farblose Krystalle (aus A.) vom F. 193°. Durch Erwärmen mit 2 Mol. alkoh.  $NH_3$  im Rohr auf dem Wasserbad wird er übergeführt in 4,6-Dinitro-5-amino-1,3-dimethoxybenzol,  $C_6H(NO_2)_2(NH_2)(OCH_3)_2$ , gelbe Krystalle vom F. 223°, die durch Diazotierung u. Erhitzen mit A. in 4,6-Dinitro-1,3-dimethoxybenzol, F. 155°, umgewandelt werden. — Erwärmt man 4,5,6-Trinitro-1,3-dimethoxybenzol in alkoh. Lsg. mit 2 Mol. Methylamin, so entsteht 4,6-Dinitro-5-methylamino-1,3-dimethoxybenzol,  $C_6H(NO_2)_2(NHCH_3)(OCH_3)_2$ , gelbe Krystalle, F. 191°; diese Verb. gibt bei der Nitrierung mit  $HNO_3 + H_2SO_4$  2,4,6-Trinitro-5-methylnitroamino-1,3-dimethoxybenzol,  $C_6(NO_2)_3[N(NO_2)(CH_3)](OCH_3)_2$ , farblose Krystalle aus A., F. 176°.

Beim Erwärmen mit 2 Mol. alkoh. Anilins auf dem Wasserbad geht 4,5,6-Trinitro-1,3-dimethoxybenzol über in 4,6-Dinitro-5-anilino-1,3-dimethoxybenzol,  $C_6H(NO_2)_2(NHC_6H_5)(OCH_3)_2$ , gelbe Krystalle aus A., F. 190°. Unterwirft man 4,5,6-Trinitro-1,3-dimethoxybenzol der Einwirkung von  $NaOCH_3$  in methylalkoholischer Lösung, so resultiert 4,6-Dinitro-1,3,5-trimethoxybenzol,  $C_6H(NO_2)_2(OCH_3)_3$ , F. 165°; durch Kochen von 4,5,6-Trinitro-1,3-dimethoxybenzol mit wss. Sodalsg. endlich erhält man 4,6-Dinitro-5-oxy-1,3-dimethoxybenzol,  $C_6H(NO_2)_2(OH)(OCH_3)_2$ , gelbe Krystalle aus A., F. 190°. Bei der Nitrierung mit  $HNO_3 + H_2SO_4$  ergibt letztgenannter Körper 2,4,6-Trinitro-5-oxy-1,3-dimethoxybenzol,  $C_6(NO_2)_3(OH)(OCH_3)_2$ , F. 77°. — Behandelt man 5-Nitro-1,3-dimethoxybenzol unter Kühlung mit  $HNO_3$  von der D. 1,45, so wird nur eine  $NO_2$ -Gruppe eingeführt, und es resultiert 4,5-Dinitro-1,3-dimethoxybenzol,  $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$ , farblose Krystalle aus A. vom F. 131°, die sich am Sonnenlicht braun färben und durch weitere Nitrierung in 4,5,6-Trinitro-1,3-dimethoxybenzol verwandelt werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 251—56. 5/11. Amsterdam.)

HENLE.

**G. Bargellini und M. Marantonio**, *Über das 2',4'-Dioxyhydrochalkon*. (Gaz. chim. ital. 38. II. 514—21. — C. 1908. II. 1023.)

ROTH-Cöthen.

**Arnold Reissert**, *Über einige Oxime der o-Nitrotoluolreihe und ihre Umwandlungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1033; C. 97. I. 1161). Die *o-Nitrophenylbrenztraubensäure* läßt sich schon mit einem Mol. salpetriger S. bei 50—60° in *o-Nitrobenzonnitril* überführen, indem sich das zuerst entstehende *o-Nitrobenzoylglyoxylsäure- $\beta$ -oxim*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO \cdot COOH$ , glatt in Oxalsäure u. *o-Nitrobenzonnitril* zersetzt; durch kurzes Erhitzen auf dem sd. Wasserbade wird die Rk. vollendet. — Beständiger als dieses Oxim, das so zum Teil schon bei seiner Darst. zerfällt, ist das mittels Hydroxylamins aus der S. dargestellte Oxim der Nitrophenylbrenztraubensäure, das beim Kochen mit W. etc. eine analoge Zers. wie das Oxim der *o-Nitrobenzoylameisensäure* in W.,  $CO_2$  und *o-Nitrobenzylcyanid* erleidet. — Bei diesen Oximen wird die außerordentliche Labilität des Moleküls offenbar durch den am gleichen C-Atom wie die Oximgruppe haftenden negativen Komplex  $COOH$ , bezw.  $CO \cdot COOH$  hervorgerufen; fehlt dieser wie beim *o-Nitrobenzaldehyd*, so wird das Molekül beständiger; doch wird das *o-Nitrobenzaldoxim* durch mehrstündiges Kochen in wss. Lsg. mit geringen Mengen schwach alkal. reagierender Substanzen

mit Soda, Borax, KCN auch in *o*-Nitrobenzonitril,  $C_7H_4N_2O_3$ , voluminöse, wollige, farblose Nadelchen, aus W., F.  $110^\circ$ , das zum Teil zum *o*-Nitroacetamid,  $C_7H_6N_2O_3$ , aus W. krystallisiert, F.  $174-175^\circ$ , verseift wird, gespalten, während *o*-Nitrobenzoesäure dabei höchstens in Spuren entsteht.

*o*-Nitrophenylbrenztraubensäureoxim,  $C_8H_8N_2O_6 = C_8H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C(N:OH) \cdot COOH$ , B. aus der S. in 10%ig. NaOH + Hydroxylaminchlorhydrat; farblose, weiche Nadelchen, aus der Lsg. in verd. Sodalsg. + HCl, F.  $161^\circ$  unter heftigem Aufschäumen und Zers.; ll. in Aceton, Eg., zll. in A., l. in Ä., swl. in Bzl., Chlf., PAe.; wird durch Mineralsäuren in der Hitze gespalten unter Rückbildung von Nitrophenylbrenztraubensäure. Beim Erhitzen im  $H_2SO_4$ -Bade bis auf  $160^\circ$  oder durch Kochen mit W. am Rückflußkühler wird es in *o*-Nitrobenzylcyanid,  $C_8H_8N_2O_3$ , übergeführt, F.  $83-84^\circ$ , das mit alkoh. NaOH eine blauviolette Färbung gibt. Als Nebenprod. wurde *o*-Nitrophenylacetamid,  $C_8H_8N_2O_3$ , in geringer Menge gewonnen, das sich mit dem aus dem Äthylester der *o*-Nitrophenylessigsäure durch Digestion mit alkoh. Ammoniak in der Druckflasche bei  $100^\circ$  erhaltenen Prod. als identisch erwies; kleine, farblose Kryställchen, aus A., F.  $160-161^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3810—16. 7/11. [24/10.])  
BUSCH.

**J. Houben**, *Über alkylierte Halohydrin- und Vinyläthyläther*. Vf. setzt seine Diskussion mit HOERING (S. 161) über das Wesen der *Tiffeneauschen Phenylwanderung* fort und bespricht dann die Frage der *Verseifbarkeit ungesättigter Äther vom Typus R·C(O·R):CH<sub>2</sub>*, die aus den substituierten Halohydrinäthern,  $R \cdot CH(O \cdot R) \cdot CH_2 \cdot Hlg$ , durch Abspaltung von Halogenwasserstoff erhältlich sind. Der von HOERING aus dem *Phenylglykolchlorhydrinäthyläther* durch Kochen mit alkoh. Kali gewonnene ungesättigte Äther muß mit dem  $\alpha$ -Äthoxystyrol identisch sein, das CLAISEN, MOUREU und TIFFENEAU auf anderem Wege dargestellt haben, wenn auch die Angaben über die Dichte (0,8799 bei HOERING, gegen 0,973, 0,9774 und 0,991 bei den Genannten) erheblich differieren. — Im Gegensatz zu der Behauptung HOERINGS, daß für die Verseifung von Äthern dieser Art die — wenn auch nur spureneise — Ggw. von Säuren nötig sei, fand Vf., daß man das *Phenylhydrazon des Acetophenons* nahezu quantitativ erhält, wenn man nach dem Kochen des Phenylglykolchlorhydrinäthers mit alkoh. Kali das Prod. mit Wasserdampf übertreibt und dann mit Phenylhydrazin kondensiert. Fraglich kann bei diesem Vers. nur sein, ob das Kali oder erst das Phenylhydrazin die Verseifung u. Isomerisation des ungesättigten Äthers veranlaßt hat, das Vorhandensein von S. ist aber zweifellos hierzu nicht erforderlich. — Daß der *Äthylglykolchlorhydrinäther* von alkoh. Kali stark angegriffen wird, hat schon LIEBEN vor längerer Zeit festgestellt; die von HOUBEN und FUEHRER mit nur kleinen Substanzmengen ausgeführten analogen Verss. hatten nur den Zweck, qualitativ die Unterschiede im Verhalten dieser und der entsprechenden phenylierten Verb. nachzuweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3708 bis 3712. 7/11. [15/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)  
STELZNER.

**Lotte Weil**, *Über p-Dimethylaminozimtsäure*. Die Verfasserin prüfte auf Anregung von G. GOLDSCHMIEDT, ob eine oder zwei an N gebundene Alkylgruppen bei sonst gleichen Strukturverhältnissen denselben auflockernden Einfluß auf in der Seitenkette  $\alpha$ -ständiges Halogen auszuüben vermögen wie Alkoxygruppen (vgl. HERTZKA, Monatshefte f. Chemie 26. 227; WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 27; GOLDSCHMIEDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 651; SCHIMETSCHKEK, Monatshefte f. Chemie 27. 1; C. 1905. I. 935; 1906. I. 673. 1098). Sie untersuchte deshalb Substanzen mit den Atomgruppierungen  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHHlg \cdot CH \cdot CO$  und  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHHlg \cdot CH \cdot CO$ . Bei dem Dibromid der *p*-Dimethylaminozimtsäure zeigte



sich, daß die Stickstoffmethylgruppe auf das Halogen keine auflockernde Wrgk. ausübt. — Bei der Darst. der *p*-Dimethylaminozimtsäure aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd nach PERKIN gibt Kaliumacetat bessere Ausbeuten als Natriumacetat. — Die Verseifung der *p*-Dimethylaminozimtsäureester gelang weder mit  $H_2SO_4$ , noch mit wss. KOH, nur mit alkoh. KOH. Beim Erhitzen mit  $NH_3$  auf  $100^\circ$  trat keine Amidbildung ein. Da bei Zimtsäureester auf diese Weise glatt das Amid erhalten wird, so scheint die Dimethylamino-Gruppe in *p*-Stellung die Reaktionsfähigkeit des Carboxyalkyls stark zu beeinflussen. — Der Methyl ester der *p*-Dimethylaminozimtsäure,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (I), gibt bei der Bromierung ein farbloses Dibromadditionsprod. Da der Körper sich schon bei längerem Stehen an der Luft oder beim Erwärmen verändert (Gelbfärbung), so kann man statt der nächstliegenden Formulierung  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2CH_3$  (II.) auch die Annahme eines bromwasserstoffsäuren Salzes des *p*-Dimethylamino- $\alpha$ -bromzimtsäuremethyl esters,  $HBr \cdot (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CH \cdot CO_2CH_3$  (III.), machen. Kocht man diese Verb. mit W., KOH oder A., so geht sie quantitativ in den sehr stabilen *p*-Dimethylamino- $\alpha$ -bromzimtsäureester selbst über. Dieser gibt bei der Verseifung mit alkoh. KOH die freie S. u. *p*-Dimethylaminoacetophenon,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  (IV.). (Beweis für die  $\alpha$ -Stellung des Br.) Nirgends zeigten sich Andeutungen für das Vorhandensein von isomeren Bromprod. — Die erhaltenen ungesättigten Verbb. sind alle gelb, die Derivate der *p*-Dimethylaminozimtsäure erscheinen beim Krystallisieren aus Lg. heller gefärbt als aus A. (vgl. auch SACHS, LEWIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3569; MAYERHOFER, Monatshefte f. Chemie 28. 589; C. 1902. II. 1383; 1907. II. 1171). Alle Verbb. lösen sich in konz.  $H_2SO_4$  gelb, in verd. Mineralsäuren farblos.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *p*-Dimethylaminozimtsäure,  $C_{11}H_{15}O_2N$  (I); entsteht in geringer Menge aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat; Darst. durch 2–3-stdg. Kochen der Ester mit konz., alkoh. KOH; gelbe Blättchen (aus A.), F.  $216^\circ$  unter Zers.; swl. in h. W. und Bzl., unl. in Eg., Chlf. und Ä. — K-Salz; bronzefarbige Blättchen (aus A.). — Ag-Salz; gelber, flockiger Nd., scheidet bei gelindem Erwärmen Ag aus. — Äthylester,  $C_{13}H_{17}O_2N$ ; entsteht bei 2–3-stdg. Kochen von 30 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, 4,8 g Na und 120 g Essigsäureäthylester; goldgelbe Blätter (aus h. A. + sd. W.), F.  $74-75^\circ$ ; Kp.<sub>19</sub>  $205-208^\circ$ ; ll. in h. W., A. und Methylalkohol, Ä. u. h. Lg.; gibt mit Pikrinsäure in Essigesterlsg. das Pikrat  $C_{13}H_{17}O_2N \cdot C_6H_3O(N_2O_3)$ ; rötliche Krystalle (aus A.), F.  $130-132^\circ$ , verpufft bei höherer Temp. — Methyl ester,  $C_{13}H_{17}O_2N$ ; entsteht bei 3–4-stdg. Erwärmen von 30 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, 4,8 g Na und 200 g Essigsäuremethyl ester; lichtgelbe Krystalle (aus A.), F.  $134-136^\circ$ ; ll. in Methylalkohol, Ä., Aceton, Eg., l. in A., h. Lg., swl. in h. W., langsam mit Wasserdämpfen flüchtig; zeigt in der Hitze einen zimtsäureähnlichen Geruch. — Bromphenylhydraxon des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds,  $C_{15}H_{19}N_2Br$  =  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_4Br$ ; graubraune, filzige Nadeln, F.  $181^\circ$ .

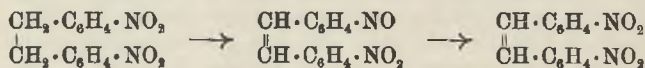
Verb.  $C_{13}H_{17}O_2NBr_2$  (II. oder III.); aus dem *p*-Dimethylaminozimtsäuremethyl ester, gel. in Chlf., mit Br unter Eiskühlung; farblose Krystalle, F.  $164-168^\circ$  unter Zers. — *p*-Dimethylamino- $\alpha$ -bromzimtsäuremethyl ester (vgl. III.); gelbe Blättchen (aus A.), F.  $96^\circ$ ; unl. in W., wl. in A. u. Methylalkohol, ll. in Ä. — *p*-Dimethylamino- $\alpha$ -bromzimtsäure,  $C_{11}H_{15}O_2NBr$ ; gelbe Krystalle (aus Eg.), F.  $165^\circ$ ; swl. in W., ll. in Methylalkohol und A., h. Bzl., Aceton, wl. in h. Lg. und Ä. — *p*-Dimethylaminoacetophenon,  $C_{10}H_{13}ON$  (IV.); entsteht auch aus *p*-Aminoacetophenon und Dimethylsulfat; farblose Nadeln (aus h. W. oder Lg.), F.  $103^\circ$ ; mit Wasserdampf flüchtig; zerfließt in A. und Ä. (Der von KLINGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2694, aus *p*-Aminoacetophenon und  $CH_3J$  erhaltene Körper von F.  $59^\circ$  ist danach nicht *p*-Dimethylaminoacetophenon; die Verfasserin erhielt bei dieser Rk. nur wenig Substanz vom F.  $59^\circ$ , dagegen bei  $60-80^\circ$  schmelzende Gemische, aus welchen sich

mit Lg. tatsächlich p-Dimethylaminoacetophenon vom F. 103° ausziehen ließ. Die in Lg. unl. Teile dürften p-Monomethylaminoacetophenon vorstellen. Eine Methylierung von p-Aminoacetophenon mit CH<sub>3</sub>J in Ä. zur Monomethylverb. erbrachte einen in Lg. fast unl. lichtgelben Körper vom F. etwa 90°. — Das Phenylhydrazon des p-Dimethylaminoacetophenons, in alkoh. Lsg. dargestellt, bildet lichtgelbe Krystalle (aus Methylalkohol + W.) vom F. ungefähr 150°; gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und einer Spur HNO<sub>3</sub> oder CrO<sub>3</sub> eine rasch verblässende fuchsinrote Färbung. — Das Phenylhydrazon des p-Aminoacetophenons bildet Krystalle (aus Methylalkohol) vom F. 112°; färbt sich bei öfterem Umkrystallisieren dunkel.

p-Dimethylaminohydrozimtsäure, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H; aus 10 g p-Dimethylaminozimtsäureester, 300 cem 70%ig. A. u. 100 g 3%ig. Na<sub>2</sub>Hg; farblose Blättchen (aus h. A.), F. 104°. (Monatshefte f. Chemie 29. 895—908. 6/11. [9/7.\*] Chem. Lab. d. deutschen Univ. Prag.) BLOCH.

C. J. Enklaar, Hydrierung des Linalools mit Hilfe von Nickel und Wasserstoff. Synthese des Tetrahydrolinolols (2,6-Dimethyloctanol-6). (Vgl. S. 320.) Durch Hydrierung von Linalool mittels Ni und H bei 130—140° erhält man 2,6-Dimethyloctan, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, Kp.<sub>760</sub> 158—159°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 0,734, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4135, und 2,6-Dimethyloctanol-6, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·C(OH)(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, Kp.<sub>14</sub> 88 bis 88,5°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 0,836, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4388; zwei Verb., die sich auch synthetisch, wie folgt, darstellen lassen. Unterwirft man 2-Methylhepten-2-on-6, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, in äth. Lsg. der Einw. von Mg-Äthyljodid, so resultiert 2,6-Dimethylocten-2-ol-6, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(OH)(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>14</sub> 94—94,5°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 0,8695, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4569. Bei der Hydrierung mit Ni und H liefert diese Verb., ebenso wie Linalool, 2,6-Dimethyloctan u. 2,6-Dimethyloctanol-6. — Die Vers. beweisen die Richtigkeit der von TIEMANN und SEMMLER dem Linalool zugeschriebenen Formel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(OH)(CH<sub>3</sub>)·CH:CH<sub>2</sub>. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 411—17. 5/11. Utrecht u. Bois-le-Duc.) HENLE.

Arthur George Green und James Baddiley, Die Farbstoffe der Stilbengruppe. Teil V. Die Einwirkung von kaustischen Alkalien auf Derivate des p-Nitrotoluols Teil IV: Journ. Chem. Soc. London 91. 2076; C. 1908. I. 642.) Diejenigen Derivate des p-Nitrotoluols, die bisher durch Einw. von konz. Kali bei gleichzeitiger Oxydation nur in die entsprechenden Dinitrobenzyle übergeführt werden konnten, lassen die entsprechenden Dinitrostilbene entstehen, wenn man die zuerst gebildeten Dinitrodibenzyle bei höherer Temperatur mit Alkali und einem Oxydationsmittel behandelt. Hierbei entsteht zunächst wieder ein rotes Zwischenprod., das dann oxydiert wird, so daß man folgendes Reaktionsschema annehmen kann:



Experimentelles. Zur Darst. des 4,4'-Dinitro-2,2'-dimethylstilbens verfährt man wie bei der Darst. des Dinitrodimethyldibenzyls (l. c.), setzt nun aber die Umsetzung nach eingetretener B. desselben durch Erhitzen auf dem Wasserbade fort; 5 g p-Nitro-o-xylol mischt man mit 100 cem k. methylalkoh., 33%ig. KOH, schüttelt das Ganze  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stdn. kräftig mit Luft, erwärmt nun unter lebhafter Bewegung 1 Stde. auf dem Wasserbade, kühlt wieder ab, wäscht den Nd. mit h. A. und W. u. extrahiert ihn zur Entfernung von Dinitrodimethyldibenzyl mit Aceton; 4,4'-Dinitro-2,2'-dimethylstilben, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, bildet gelbe Nadeln aus Tetrachloräthan, F. 288—290°, l. in Pyriden, Nitrobenzol, swl. in anderen Fl.; gibt mit Phenylhydrazin in alkal. Lsg. Rotfärbung, entfärbt Permanganat. Analog entsteht 4,4'-Di-

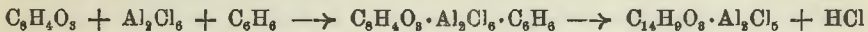


*nitro-2,2'-dimethoxystilben*,  $C_{16}H_{14}O_6N_2$ , orange Nadeln aus Tetrachloräthan, F. 268 bis 269°. — *4,4'-Dinitrostilben-2,2'-dicarbonsäure*,  $C_{16}H_{10}O_8N_2$ , aus 10 g o-Nitrotoluylsäure, in 30 cem 10%ig.  $Na_2CO_3$  gel., 100 cem Natriumhypochloritlsg. (mit 9,4% aktivem Cl) und 25 cem 33%ig. NaOH bei kurzem Kochen und Eingießen in verd. HCl vor dem völligen Verbrauch des Hypochlorits, gelbliche Krystalle aus Kresol, F. 288—291° (Zers.); gibt die Rk. mit Phenylhydrazin und Permanganat.

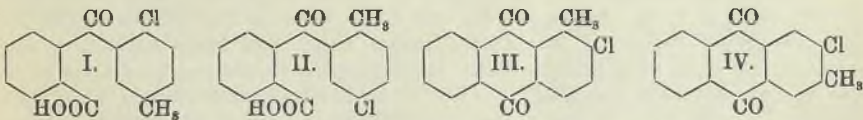
Wegen der außerordentlich lebhaften Rk. zwischen 2,4-Dinitrotoluol u. Alkali, die leicht zu amorphen Prodd. führt, löst man 20 g Dinitrotoluol in 50 cem Pyridin und fügt 32 g Jod in 220 cem Methylalkohol als Oxydationsmittel hinzu; nach Zusatz von 70 cem methylalkoh., 33%ig. KOH (unter Kühlung in einer Kältemischung) läßt man  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen; *2,4,2',4'-Tetranitrostilben*,  $C_{14}H_8O_8N_4$ , bildet gelbliche Nadeln aus Nitrobenzol, F. 264—266° (Zers.). Bei der Reduktion mit Zinn u. Salzsäure entsteht das Zinndoppelsalz des *2,4,2',4'-Tetraaminostilbens*, das durch wiederholtes Lösen in wenig W. und Fällen mit konz. HCl zinnfrei erhalten wird. Aus der Lsg. des Chlorhydrats fällt  $NH_3$  die freie Base in gelblichen Blättchen, F. 183 bis 186°, von der Zus.  $C_{14}H_{16}N_4 + H_2O$ ; bei 100—110° geht  $H_2O$  fort (vgl. ESCALES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3598; C. 1904. II. 1500). (Proceedings Chem. Soc. 24. 201—2. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1721—26. Okt. Leeds. Univ. Departm. of Tinctorial Chem.)

FRANZ.

**Gustav Heller und Kurt Schülke**, *Über die Friedel-Craftsche Reaktion*. Die Tatsache, daß bei der B. der Benzoylbenzoesäure aus Phthalsäureanhydrid und Benzol genau 1 Mol.  $Al_2Cl_6$  verbraucht wird (vgl. HELLER, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 669; C. 1906. I. 1886), läßt auf den folgenden Verlauf der Umsetzung schließen. Entsprechend dem Schema:



addieren sich je 1 Mol. Phthalsäureanhydrid, Chlorid und Bzl. zu einem Zwischenprod., das HCl abspaltet und in eine komplexe Verb. übergeht, die sich von der Benzoylbenzoesäure ableitet. Dieses Prinzip ließ sich mit ebenso guter Ausbeute auf Toluol übertragen; die Anwendung von weniger als der berechneten Menge  $Al_2Cl_6$  führte hier zu entsprechend geringeren Ausbeuten im Gegensatz zu den Angaben von LIMPRICHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1134; LIEBIGS Ann. 299. 300; C. 95. II. 41 und 98. I. 504), dessen S. aber vielleicht nicht trocken war. — Beim Naphthalin u. Anthracen verlief die Umsetzung erst nach Zusatz von Benzol ebenso quantitativ (vgl. D.R.P. 193961; C. 1908. I. 1113). — Beim p- und o-Chlortoluol ist die Rk. ausführbar, ohne daß man dabei Bzl. zur Übertragung der Umsetzung anzuwenden braucht.



Experimenteller Teil. Um den Einfluß der Temp. auf die B. der *Benzoylbenzoesäure* und die dabei entbundene HCl zu bestimmen, haben Vff. verschiedene Vers. angestellt, die im Original genau beschrieben werden; bei genügend langem Rühren und feiner Verteilung des  $Al_2Cl_6$  läßt sich die Rk. bei Zimmertemp. zu Ende führen; Best. der HCl ergab, daß bei der Rk. 1 Mol. entbunden wird. — *p-Toluyl-o-benzoesäure*, B. aus 1 Mol. Phthalsäureanhydrid + 1 Mol.  $Al_2Cl_6$  + Toluol in geringem Überschuß in fast theoretischer Ausbeute; gibt bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade in 9 Tlu.  $H_2SO_4$  mit 20%  $SO_3$ -Gehalt  $\beta$ -*Methylanthrachinon*,

das sich beim Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in W. abscheidet, fast farblose, lange Nadeln aus A. oder Eg.; die verd.  $H_2SO_4$  ist farblos. —  $\alpha$ -Naphthoyl-o-benzoesäure (B. vgl. I. c.), farblose Krystalle aus Toluol, F. 173°, gibt beim Eintragen in 10 Tle. konz.  $H_2SO_4$ , die mit violetter Farbe löst, und 9–10-stdg. Erwärmen auf 45–50° das  $\alpha, \beta$ -Naphthanthrachinon; die Wasserabspaltung kann auch ohne Kondensationsmittel bei 275° im Paraffinbade oder durch Erhitzen im Fraktionskolben bis zur Beendigung der Feuchtigkeitsentw. und dem Auftreten gelber Dämpfe bewirkt werden; durch konz.  $HNO_3$  ließ sich die Substanz nitrieren, aber nicht in einheitlicher Weise. — Beim Lösen des Chinons in 20%ig. Oleum, das mit dunkel-oliver Farbe löst, entsteht die in W. ll.  $\alpha, \beta$ -Naphthanthrachinonmonosulfosäure, deren K-Salz,  $C_{18}H_9O_2 \cdot SO_3K$ , Nadeln bildet. — Die Anthracylbenzoesäure, die wie die Naphthoylbenzoesäure erhalten wurde, wobei aber die doppelte Quantität Bzl. genommen werden mußte, um eine durchgehende Verflüssigung herbeizuführen, konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Beim Kochen ihrer alkal. Lsg. findet keine Veränderung statt; auf Zusatz von Chromtrioxyd zu ihrer Lsg. in Eg. beginnt bald die Abscheidung von Anthrachinon; der Eintritt des Phthalsäurerestes ist dabei wahrscheinlich im Mesokohlenstoff erfolgt.

*p*-Chlortoluyl-o-benzoesäure,  $C_{15}H_{11}O_2Cl$  (Formel I. oder II), B. aus Phthalsäureanhydrid +  $Al_2Cl_6$  + *p*-Chlortoluol bei 75°: aus feinen Nadeln bestehende Knollen, aus der 4–5-fachen Menge h. Bzl., F. 164–165°; sl. in A., Aceton, in der Wärme auch in Chlf., Ä., wl. in Lg. — Vers., die Konstitution durch die Alkalischemelze zu ermitteln, mißlingen, da hierbei die Abspaltung von Chlortoluol eintrat. Beim Eintragen der S. in die 8-fache Menge 20%ig. Oleum und 1–2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade entstand 1-Chlor-4-methylanthrachinon,  $C_{15}H_9O_2Cl$ , zollange, dünne, gelbe Nadeln, aus Eg. oder A., F. 164°; ll. in Chlf., l. in Aceton, A., swl. in Ä., Lg., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit rötlichgelber Farbe; gegen Oxydationsmittel sehr beständig. — *p*-Chlorcarboxybenzoyl-o-benzoesäure,  $C_{15}H_9O_4Cl$ , B. durch Einw. von Permanganat auf die Lsg. von *p*-Chlortoluylbenzoesäure in Alkali auf dem Wasserbade; wird beim Erwärmen mit Bzl. krystallinisch; feines Krystallpulver aus h. Essigäther, F. 234–236°; ll. in Eg., A., Aceton, wl. in Chlf., Lg. Sie leitet sich von Formel I. oder II. ab; in die Chloranthrachinoncarbonsäure konnte sie nicht übergeführt werden. — 1-Chloranthrachinon-4-carbonsäure,  $C_{15}H_7O_4Cl$ , B. durch 4 bis 5-stdg. Erhitzen von Chlormethylanthrachinon im Rohr mit verd.  $HNO_3$  auf 195°: gereinigt über das wl., schwach gelbliche Na-Salz, bildet sie aus Essigester lebhaft gelbe Nadelbüschel, F. 228–229°; wl. in h. Bzl. und Lg., ll. in den übrigen Solvenzien; anscheinend ist sie nach den Analysen durch geringe Mengen einer Nitroverb. verunreinigt. Gebeizte Baumwollstreifen färbt sie nicht an; die Abspaltung von  $CO_2$  durch Erhitzen bietet Schwierigkeiten.

*o*-Chlortoluyl-o-benzoesäure,  $C_{15}H_{11}O_2Cl$ , B. analog der *p*-Verb.; Knollen aus Bzl., F. 182–183°; ll. in A., Aceton, w. Eg., wl. in Ä., kaum in Lg.; in konz.  $H_2SO_4$  l. mit orangeroter Farbe. In der Alkalischemelze findet hier keine Abspaltung von *o*-Chlortoluol statt, doch konnten keine krystallisierten Substanzen gewonnen u. so die Konstitution nicht festgestellt werden. — *o*-Chlormethylanthrachinon,  $C_{15}H_9O_2Cl$  (Formel III. oder IV.), B. durch 1–2-stdg. Erhitzen der S. in der 8-fachen Menge 20%ig. Oleum auf dem Wasserbade; krystallisiert aus Eg.; glänzende Nadeln, aus 500 Tln. A., F. 213°; ll. in Bzl., Chlf., swl. in Aceton; wird durch Kochen mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lsg. nicht verändert; die Nitrierung liefert kein einheitliches Prod. — *o*-Chlorcarboxybenzoyl-o-benzoesäure,  $C_{16}H_9O_4Cl + H_2O$ , B. durch Einw. von Permanganat auf die wss. Lsg. des Alkalisalzes der *o*-Chlortoluyl-o-benzoesäure auf dem Wasserbade; aus 50%ig. w. Essigsäure + W., wasserhelle, schiefe Rhomboeder + 1 Mol. Krystallwasser, das oberhalb 110° entweicht; das Prod. wird dann wieder fest, beginnt gegen 184° zu sintern u. ist gegen 188° klar geschm.; ll. in A., Aceton,



awl. in Bzl., Chlf. Beim Erhitzen im Paraffinbad auf 260–280° sublimierte etwas Phthalsäureanhydrid, und die Schmelze, welche langsam Blasen entwickelte, färbte sich allmählich schwach gelb; mit Natriumacetatlg. erhitzt, ging das Ganze in Lsg., aus der sich farblose, amorphe Flocken eines Na-Salzes abschieden; die amorphe, freie S. ist in reiner Soda ohne wesentliche Färbung l., in Ammoniak u. mehr noch in Ätzalkalien mit intensiv blauer Farbe; in der Durchsicht erscheint die Lsg. rot. —  $\beta$ -Chloranthrachinoncarbonsäure,  $C_{18}H_7O_4Cl$  (entsprechend Formel III. oder IV.), B. durch Erhitzen von o-Chlormethylanthrachinon in verd.  $HNO_3$  im Rohr auf 210°; feine, schwach gelbliche, büschelförmige Nadeln, aus Eg., F. 280°; zll. in h. A., Aceton, schwerer in Bzl. u. Chlf.; auf gebeizte Baumwollstreifen ohne jeden Effekt. Na-Salz: fast farblose Nadeln. Beim Erhitzen über ihren F. spaltet die S.  $CO_2$  ab unter B. von  $\beta$ -Chloranthrachinon, schwach gelbe Nadeln, F. 204°, woraus die Stellung des Halogens hervorgeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3627–38. 7/11. [6/8.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von BECKMANN.) BUSCH.

Gustav Heller, *Färbung und beizenziehende Eigenschaften der Anthrachinon-derivate*. Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen  $\beta$ -Chloranthrachinoncarbonsäure und 1,4-Chloranthrachinoncarbonsäure sind schwach gelb gefärbt; die alkal. Lsg. aber ist bei beiden SS. fast farblos u. auch die Na-Salze sind schwächer gelb als die freien Verbb.; diese Tatsache ist beachtenswert, weil sie mit einer gänzlichen Indifferenz gegen Beizen verbunden ist. — Was die *auxochrome Wrkg. der Carboxylgruppe* anbelangt, so scheint diese nach den vorliegenden Fällen der Hydroxylgruppe keineswegs ähnlich zu sein; vielleicht kommt ihr, wenigstens in der Reihe der Anthrachinonfarbstoffe keine farbsteigernde Wrkg. zu, sondern nur in Verbindung mit einer Hydroxylgruppe. — Im übrigen sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3639–40. 7/11. [6/8.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von BECKMANN.) BUSCH.

Em. Bourquelot und H. Hérissey, *Neue Untersuchungen über das Bakankosin*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 575; C. 1907. I. 1504.) Durch JUMELLE u. PERRIER DE LA BATHIE ist inzwischen festgestellt worden, daß die Stammpflanze der von den Vff. untersuchten Samen mit Strychnos Vacouua Baillon identisch ist. Während die Vff. ihre ersten Unterss. an unreifen Samen ausgeführt hatten, standen ihnen jetzt reife Samen zur Verfügung. Sie stellten zunächst fest, daß die reifen Samen, wenn auch in geringerer Menge (0,92 anstatt 3,6%), das gleiche Glucosid, wie die unreifen Samen enthalten. Da der Auszug aus den grünen Samen unter der Einw. von Emulsin eine Ablenkung nach rechts um 25° 24', derjenige aus den reifen Samen nur eine solche von 13° 56' zeigte, so scheint ein Teil des Bakankosins während der Reife in einen anderen linksdrehenden Körper übergegangen zu sein.

Wasserfreies Bakankosin löst sich bei 20° in 3164 Tln. wasserfreien Essigesters, 55 Tln. 95%ig. A., 12 Tln. W., 4 Tln. Holzgeist. Das Bakankosin wird im Gegensatz zum Amygdalin u. anderen Glucosiden durch  $Ba(OH)_2$  nicht racemisiert. Analyse u. Molekulargewichtsbest. führten zur Formel  $C_{18}H_{28}O_8N + H_2O$ . Die Spaltung des Bakankosins durch Emulsin oder verd.  $H_2SO_4$  verläuft wahrscheinlich in Sinne der Gleichung:  $C_{18}H_{28}O_8N + H_2O = C_8H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_8N$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 750–52. [26/10.\*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 433–39. 16/11.) DÜSTERBEHN.

O. A. Oesterle und Ed. Tizza, *Über das Rhein*. (Vgl. S. 1440 u. O. HESSE, Journ. f. prakt. Ch. [2.] 77. 383; C. 1908. I. 2046.) Etwa zwanzigmal aus Pyridin umkrystallisiertes und sodann im Vakuum des Kathodenlichtes sublimiertes Rhein, gelbe Nadelchen, bezw. derbere, dunkler gefärbte, sehr harte Krystalle, F. 321 bis

321,5°, lieferte bei der Analyse 63,98, 63,71% C u. 2,88, 2,81% H, Werte, die der Formel  $C_{15}H_9O_6$  von Tschirch u. Heuberger entsprechen. Durch Acetylierung in Pyridinlg. ließ sich ein höher acetyliertes Rhein nicht erhalten; der F. des gewonnenen Acetats wich von demjenigen des Diacetylrhains nicht ab. Durch Erhitzen des Rhains mit Propionsäureanhydrid in Pyridinlg. erhielten Vff. ein citronengelbes, krystallinisches *Propionat*, F. 223—224°, ll. in A., Aceton, Essigester, Holzgeist, Eg. u. Pyridin, wl. in Ä. u. Bzl., unl. in PAe. und Toluol, welches bei der Analyse 68,21% C u. 4,43% H lieferte. Die Benzoylierung des Rhains scheint zu mindestens 2 Verb. zu führen, die bisher nicht getrennt werden konnten. Die Methylierung mit Dimethylsulfat lieferte mehrere *Methyläther*, von denen das in h. Kalilauge unl. Prod. in langen, hellgelben Nadeln vom F. 288° krystallisierte. — Möglicherweise liegt in dem Rhein ein Gemisch vor. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 701—3. 31/10.)

DÜSTERBEHN.

Carl G. Schwalbe, W. Schulz und H. Jochheim, *Über o-Chloracetanilid und einige Halogenglycine*. Im Kern des o-Chlor- $\omega$ -chloracetanilids haftet das Cl so fest, daß beim Erhitzen mit Metallen (Na oder Kupferbronze) Oxind nicht einmal in Spuren nachzuweisen ist; im Gegensatz hierzu liefern die Halogenglycine beim Verschmelzen mit Natriumamid keine Halogenindigotine. — Dargestellt wurden o-, m- u. p-Chlorglycin, o- u. p-Bromglycin u. 2,4-Dichlorglycin. Bei der Chlorierung des m-Chloranilins (vgl. ZINCKE, SCHAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 548; C. 94. I. 677) entsteht ein *Tetrachloranilin* vom F. 89° und nicht das bei 118° schm. o-Tetrachloranilin.

Zur Darst. von *o-Chlor- $\omega$ -chloracetanilid*,  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ , schm. man 260 Tle. salzsaures o-Chloranilin mit 200 Tln. Chloressigsäure im Rührkessel bei 100°, tropft bei dieser Temp. allmählich 100 Tle.  $PCl_5$  zu, erhitzt noch 1 Stde. auf 130°, kühlt auf 90° ab und gießt in W.; weiße, wollige Nadelchen (aus Lg.), F. 67°. Wirkt sehr heftig entzündend auf die Haut. — Durch Erhitzen von 127 Tln. o-Chloranilin mit 100 Tln. 96%ig. A., 5 Tln. 30%ig. KOH und 80 Tln. 40%ig. Formaldehyd im Rührkessel auf 82°, Zusatz von 132 g einer 49%ig., w. Kaliumcyanidlg. und 1½-stünd. Kochen entsteht das mit HCl am Rückfluß leicht verseifbare *o-Chlorphenylglycinamid*; weiße, seidenglänzende Nadeln (aus sd. W.), F. 142°; lw. in k. W. — Direkt erhält man *o-Chlorphenylglycin*,  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , wenn man 125 g o-Chloranilin mit 100 g 96%ig. A., 2,5 g 30%ig. KOH u. 40 g 40%ig. Formaldehyd auf 79° erhitzt, 66 g einer 49%ig., sd. KCN-Lsg. einträgt und 3 Stdn. unter Rückfluß und Rühren auf 81—82° erhitzt. Weiße Blättchen, F. 171°; swl. in k. W. — *Acetyl-o-chlorphenylglycin*, entsteht mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäuremonohydrat. Weiße Krystalle (aus A., Chlf. oder Bzl.); verkohlt bei 210°. — *o-Chlorphenylglycinäthylester*, stark riechende, farblose Fl., Kp. 288 bis 291°; bräunt sich an der Luft. — Der *Acetylchlorphenylglycinäthylester* entsteht durch 8-tägiges Stehen der Acetylverb. in mit HCl gesättigtem A. Farblose Fl., Kp.<sub>30</sub> 205°. — *m-Chlorphenylglycin*, farblose Nadeln (aus organischen Lösungsmitteln), F. 93°. — *p-Chlorphenylglycin*, wie die o-Verb. dargestellt; weiße Krystalle, F. 141°. — *2,4-Dichlorphenylglycin*, farblose Krystalle (aus W.), F. 127°; l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Das Ausgangsprod., *Dichlornitrobenzol* (vgl. DRP. 167297; C. 1906. I. 880) erhält man durch Chlorieren einer Schmelze aus 120 g p-Chlornitrobenzol u. 6 g wasserfreiem  $FeCl_3$  bei ca. 120° bis zur Gewichtszunahme um 26 g. — *o-Bromphenylglycin*, weiße Krystalle (aus A.), F. 157°; bräunt sich an der Luft. — *p-Bromphenylglycin*, F. 150°; l. in h. W. und den meisten organischen Lösungsmitteln.

Beim Verschmelzen mit Natriumamid ließen die Derivate des o-Chlorphenylglycins trotz der verschiedensten Variationen keinen Farbstoff entstehen; auch beim



Verschmelzen des Dichlorglycinnatriums, ferner der Bromphenylglycinnatriumsalze konnte keine Indigobildung nachgewiesen werden, während die Monochlorglycine Farbstoff bildeten, allerdings in sehr geringer Ausbeute. — Aus dem aus *o*-Chlorphenylglycin erhältlichen grünen, mit grüner bis grünblauer Farbe aus der Küpe auf Baumwolle ziehenden Farbstoff verschwindet durch sorgfältige Reinigung, auch durch bloßes Auskochen mit Alkali der Chlorgehalt und es bleibt gewöhnlicher Indigo zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3790—96. 7/11. [24/10.] Darmstadt.)

HÖHN.

**Carl G. Schwalbe** und **Hermann Jochheim**, *Zur Kenntnis der Halogenindigotine*. Unters. der 3 Dichlorindigotine in bezug auf Lösungsfarben u. Spektren. — Der vermeintliche vierte *Monochlor o-nitrobenzaldehyd* von MÜLLER (DBP. 33064) läßt sich durch Wasserdampfdest. in *m*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd und unveränderten Benzaldehyd spalten. — Zur Darst. von *o*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd verwandelt man *o*-Chlor-*o*-nitrobenzylbromid in die Benzylsulfanilsäureverb., oxydiert diese und spaltet die Benzalverb. — Aus *p*-Chlorbenzylchlorid wurde sowohl mit Mischsäure (38%  $\text{HNO}_3$ ), als mit reiner  $\text{HNO}_3$  (D. 1,54) nicht der gesuchte *o*-, sondern der *m*-Nitro-*p*-chlorbenzaldehyd erhalten. Zum Ziel führt das Verf. von SACHS, KEMPF und SICHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35 1224; C. 1902. I. 999).

*o*-Dichlorindigo ist reinblau l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Pyridin, h. Eg. und Anilin, k. Nitrobenzol und Chlf., grün in k. Anilin, mit violetter Fluorescenz in h. Chlf., violett (im durchfallenden Licht) in h. Nitrobenzol; zl. in h. A., Amylalkohol oder Ä. Im Absorptionsspektrum der Pyridinlg. sind Gelb und Orange ausgelöscht. Färbt ein lebhaftes, stark grünstichiges Blau. — *m*-Dichlorindigo ist grün l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , unl. in A., Amylalkohol, Ä.; in k. Chlf. dunkler l. als die *o*-Verb., dunkelblau in Pyridin und h. Eg., grün in k., blaugrün in h. Anilin, blau in k., grünblau in h. Nitrobenzol. Absorptionsspektrum der Pyridinlg.: Trübung in Gelb und Rot. Färbt ein rotstichiges Blau. — *p*-Dichlorindigo ist dunkelblau l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , unl. in A., Amylalkohol, Ä., fast unl. in Chlf., grün in h. Eg., dunkler blau als die *m*-Verb. in Pyridin, unl. in k., bordeauxrot, bezw. grün in h. Anilin oder Nitrobenzol. Absorptionsspektrum der Pyridinlg.: Trübung im Rot, im Gelb wenig. Färbt violett. — Das Absorptionsspektrum der blauvioletten Lsg. von Indigo in Pyridin zeigt ein schwaches Band im Rot und im Gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3796—99. 7/11. [24/10.] HÖHN.

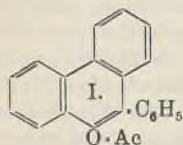
**Carl G. Schwalbe** und **Hermann Jochheim**, *Über einige Halogenindigotinsulfosäuren*. Die HEYMANNSche (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1476. 3066; C. 1. II. 61; 92. I. 83) Darst. von Indigotindsulfosäure durch Kondensation von Phenylglycin mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist bei *p*- u. *m*-Chloroglycin, *p*-Bromglycin u. 2,4-Dichlorglycin durchführbar, versagt aber beim *o*-Chlorglycin. Bei *o*-Bromphenylglycin entstand zwar ein Farbstoff, dieser erwies sich aber als halogenfrei. Die Isolierung der Sulfosäuren läßt sich zum Teil nicht auf dem üblichen Weg durch Abscheidung in Salzform bewerkstelligen, gelingt jedoch durch Ausschütteln der sauren Lsg. mit Amylalkohol und Fällen der Amylalkohollsg. mit PAc. oder Bzl. Die Tetrachlorindigotinsulfosäure läßt sich einfacher gewinnen, da sie in k. W. wl. ist. Die Dichlorderivate sind schon in k. W. ll.

Man verreibt je 7,5 g Halogenphenylglycin mit dem gleichen bis doppelten Mol. Sand, trägt die Mischung im Verlauf von ca. 15 Min. in 140 g Oleum von 60%  $\text{SO}_2$  unter Rühren und Kühlung ein, läßt kurze Zeit stehen, verd. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und gießt auf Eis. Der anfangs entstandene Farbstoff kann schon durch einstündiges Stehen mit dem Oleum wieder zerstört werden. — Aus *m*-Chlorphenylglycin entsteht so Indigo-*m*-dichlorotetrasulfosäure, aus *p*-Chlorphenylglycin Indigo-*p*-dichlorhexasulfosäure, aus Dichlorphenylglycin Indigotetrachlordisulfosäure:

Sulfosäure	Lsg. in W.	Lichtabsorption in wss. Lsg.	Ausfärbung
Indigcarmin	Blau	Rot stark verschleiert, Orange und Gelb ausgelöscht	Rein Blau
m-Dichlortetra-sulfosäure	Dunkelgrün	Rot verschleiert, in Gelb u. Orange schwaches Band	Grünstichiges Blau
p-Dichlorhexa-sulfosäure	Grün	Verschleierung von Rot und Gelb	Grün
Tetrachlordi-sulfosäure	Blaugrün	Gelb ausgelöscht, Rot stark verschleiert	Blaustichiges Grün

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3798—3802. 7/11. [29/10.] Darmstadt. Inst. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖRN.

**Herman Decker und Heinrich Felsler**, *Über Biphenopyrylium*. Anschließend an frühere Verss. (vgl. DECKER, v. FELLEBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3815; C. 1907. II. 1748) haben Vf. als dritte isomere Oxoniumsalzreihe die Salze des *Phenylbiphenopyryliums* (I.) synthetisch dargestellt, denen das Sauerstoffisologe des Phenanthridins (PICTET, ANKERSMIT), das Biphenopyrylium, zugrunde liegt. Zur Darst. läßt man auf *Biphenylmethyloid* (II.) (GRAEBE, SCHESTAKOW, LIEBIGS Ann. 284. 316; C. 95. I. 1140) Phenylmagnesiumbromid einwirken unter den von DECKER, BÜNZLY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2931; C. 1904. II. 1142) für die Gewinnung der Phenylxanthylum-salze ausgearbeiteten Bedingungen. — Das Carbinol scheint,

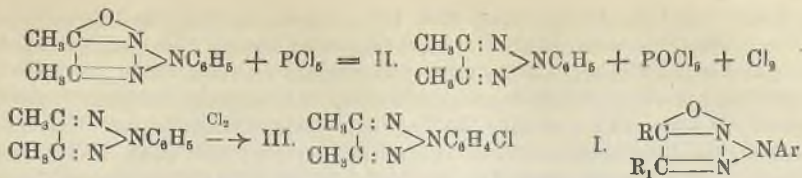


im Vergleiche mit dem Phenylxanthenol, in HCl etwas weniger l. zu sein, was auf die Orthoständigkeit des Phenyls zum salzbildenden O zurückzuführen ist. Die Lösungen des Phenylbiphenopyryliumchlorids in HCl sind gelb ohne Fluorescenz, während die orange Lsgg. des isomeren Xanthylumderivats prächtig fluorescieren. Beim Verdünnen entfärben sich die Chloridlsgg., indem die Carbinolbase als milchige, farblose Emulsion ausfällt u. bald krystallinisch wird; mit J-haltiger HCl entsteht ein rotbrauner Nd. des Polyjodids, mit chlorhaltiger ein hellgelber des Polychlorids. — Eisenchloriddoppelsalz,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{OCl}_2\text{FeCl}_2$ , aus verdünnter Chloridlsg. fällbar; citronengelbe Blätter mit bräunlichem Stich aus h. Eg, F. 163°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3755—57. 7/11. [20/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

**G. Ponzio**, *Über die Konstitution der Endoxyppyrrhodiazole*. Vf. hat früher (Gaz. chim. ital. 28. I. 173; 29. I. 277. 283. 349; 30. II. 459; 31. II. 413; C. 98. I. 1055; 99. II. 432. 433. 434; 1901. I. 121; 1902. I. 35) durch Oxydation der Hydrazoxime von  $\alpha$ -Diketonen Verb. erhalten, die er *Oxyppyrrhodiazole* genannt, und denen er die Formel I. zuschrieb. Eine Bestätigung dieser Formel geben jetzt die Unterss. von WIELAND und SEMPER (LIEBIGS Ann. 358. 36; C. 1908. I. 649), nach denen Verb., welche die Gruppe  $\geq \text{N} : \text{O}$  enthalten, mit  $\text{PCl}_5$  nicht reagieren, wohl aber

Körper mit dem Komplex  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ , die in die entsprechenden Verb.  $\text{>C} : \text{N}$  übergehen. In der Tat reagierten die Oxyppyrrhodiazole (*Endoxyppyrrhodiazole* nach BEILSTEIN) vom Vf. mit  $\text{PCl}_5$ , und zwar in gleicher Weise, wie nach Vf. HCl auf diese Verb. bei 150° einwirkt, gleichzeitig reduzierend und chlorierend. Beim Erhitzen von 2 g *Dimethylphenylendoxyppyrrhodiazol*, F. 92°, mit 1,5 g  $\text{PCl}_5$  im Ölbad auf 150° entsteht nach dem Schema:





*Dimethylphenylosotriazol* (II), leicht flüchtig mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf, identifiziert durch sein *Mononitroderivat*,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{N}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , F.  $227^\circ$  unter Sublimation, u. *Dimethyl-p-chlorphenylosotriazol*, F.  $151-152^\circ$ . (Gazz. chim. ital. **33**, II. 522—24. 1/11. [Jul.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Göthen.

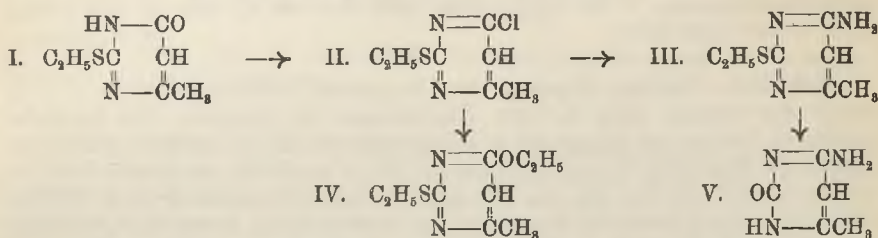
**C. Tanret**, *Über das Ergosterin und Fungisterin*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe S. 716.) Nachzutragen ist folgendes. Die kristallographische Unters. des Ergosterins u. Fungisterins ist von A. LACROIX ausgeführt worden. — *Ergosterin*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , unl. in W., l. in 32 Tln. sd. Aceton, 200 Tln. Aceton von  $22^\circ$ , 94 Tln. Bzl. von  $16^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -132^\circ$  (in Chlf.). *Acetat*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ ,  $[\alpha]_D = -91^\circ 8'$  (in Chlf.),  $-69^\circ$  (in Ä.), l. in 33 Tln. Ä. von  $13^\circ$ , 3—4 Tln. Chlf. von  $16^\circ$ , 140 Tln. sd.  $95\%$ ig. A. *Formiat*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}(\text{CHO}_2)$ , l. in 6 Tln. Chlf. und 25 Tln. Ä. von  $22^\circ$ . *Propionat*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$ ,  $[\alpha]_D = -77^\circ$ , F.  $147,5^\circ$ , l. in 70 Tln. sd.  $95\%$ ig. A., 2—3 Tln. Chlf., 17,5 Tln. Ä. von  $23^\circ$ . *Butyrat*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)$ , F.  $129,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -73^\circ$ , l. in 85 Tln. sd.  $95\%$ ig. A., 3 Tln. Chlf. und 17 Tln. Ä. von  $25^\circ$ . Das Ergosterin oxydiert sich langsam an der Luft, wobei es sich färbt und einen Geruch annimmt; gleichzeitig tritt eine Erniedrigung des F. u.  $[\alpha]_D$  ein.

*Fungisterin*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , l. in 26 Tln. Bzl. von  $23^\circ$ , 9 Tln. sd. Aceton, 49 Tln. Aceton von  $22^\circ$ . — *Acetat*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ , l. in 90 Tln. sd.  $95\%$ ig. A., 346 Tln. k. A., ll. in Ä. u. Chlf. Das Fungisterin scheint sich noch leichter zu oxydieren als das Ergosterin.

Reaktionen: Charakteristisch sind die folgenden Rkk. — 1. Für das Ergosterin und Fungisterin: Völlige Löslichkeit in  $96-100\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Farblosbleiben des mit dieser Lsg. geschüttelten Chlf. — 2. Für das Fungisterin: Wird Fungisterin auf  $90\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gestreut, so färbt es sich innerhalb einiger Sekunden rubinrot und nach einigen Minuten violettrot, wobei es sich in der S. unvollständig löst und ihr eine violettrote Färbung erteilt. Wird diese Fl. nach 15 Minuten mit Chlf. geschüttelt, so färbt letzteres sich blau. — 3. Für das Ergosterin: Die LIEBERMANNsche Rk. läuft in 15—20 Sekunden ohne Aufenthalt beim Blau ab. — 4. Für *Cholesterin*: Bringt man Cholesterin mit  $96-100\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammen, so färbt sich letztere gelb und darauf gelbbraun. Chlf., welches mit dieser Fl. geschüttelt wird, färbt sich gelb, darauf gelbbraun und schließlich dunkelrot. Nimmt man  $90\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Rk., so bleibt die S. farblos, während das Chlf. rascher rot wird.  $92\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt sich in Berührung mit Cholesterin rot, ohne letzteres zu lösen; das durch die S. angegriffene Cholesterin wird von Chlf. mit roter Farbe gelöst. (Ann. Chim. et Phys. [8] **15**, 313—30. Nov.) DÜSTERBEHN.

Carl O. Johns, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese des 4-Methylcytosins*. 37. Mitteilung. Es sind zwei Methylderivate des Cytosins möglich, bei denen  $\text{CH}_3$  an C gebunden ist. Von diesen ist das 5-Methylderivat von WHEELER und JOHNSON, Amer. Chem. Journ. **31**, 591; C. 1904. II. 240) beschrieben worden. Die Synthese des 4-Methylcytosins (V.) hat Vf. in folgender Weise ausgeführt. Acetessigester kondensiert sich in wss. NaOH leicht mit Pseudoäthylthioharnstoffhydrobromid und gibt in guter Ausbeute 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (I),

das schon von LIST (LIEBIGS Ann. 236. 14) auf anderem Wege und in geringerer Ausbeute erhalten worden ist. Durch  $\text{POCl}_3$  wird dieses Pyrimidin in 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin (II.), übergeführt, aus dem beim Erhitzen mit alkoh.  $\text{NH}_3$  auf  $140\text{--}150^\circ$  die 6-Aminoverbindung (III.) entsteht. Digeriert man die letztere mit konz.  $\text{HCl}$  und fällt die Lsg. mit wenig überschüssigem  $\text{NH}_3$ , so erhält man das 4-Methyleytosin. Das Chlorid (II.) reagiert mit alkoh.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  bedeutend leichter als mit alkoh.  $\text{NH}_3$ , da das 6-Äthoxyderivat (IV.) schon bei Zimmertemperatur entsteht. 4-Methyleytosin wurde für die Darst. einiger Purinderivate verwendet, über die später berichtet werden wird.



Experimentelles. 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$  (I.). B. Eine Lsg. von 93 g Pseudoäthylthioharnstoffhydrobromid in 100 ccm W. versetzt man mit 65 g Acetessigester, fügt langsam eine Lsg. von 40 g  $\text{NaOH}$  in 80 ccm W. hinzu und säuert nach dem Stehen über Nacht mit Essigsäure an. F.  $144\text{--}145^\circ$  (aus verd. Alkohol). — 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{SCl}$  (II.), klares, rotes Öl,  $\text{Kp.}_{15}$   $142^\circ$ . Ist gegen W. und A. sehr beständig. — 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-äthoxyypyrimidin,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$  (IV.), Öl,  $\text{Kp.}_{30}$   $154^\circ$ . — 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-aminopyrimidin,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$  (III.), tetraedrische, stark zur Zwillingsbildung neigende Krystalle (aus verd. A.), F.  $115\text{--}116^\circ$ , ll. in k. A., Eg. l. in k. Bzl., wl. in sd. W. — 4-Methyleytosin,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_3$  (V.), wasserfreie, brüchige Prismen (aus W.), die bei  $310^\circ$  noch nicht schm., sich aber bei höheren Temp. ohne Aufbrausen zers.; l. in k. wss.  $\text{NH}_3$ , k. Eg., 100 ccm W. lösen bei  $24^\circ$  0,36 Tle. Gibt beim Auflösen in konz. Lsgg. der gewöhnlichen SS. normale Salze. Monohydrochlorid,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_3 \cdot \text{HCl}$ , abgestumpfte, scheinbar hexagonale Prismen (aus konz.  $\text{HCl}$ ), beginnt bei ca.  $280^\circ$  zu sintern u. zers. sich langsam bei ca.  $300^\circ$ . Das basische Hydrochlorid,  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_3)_2 \cdot \text{HCl}(\text{H}_2\text{O}?)$ , erhält man, wenn man eine h. wss. Lsg. von 0,25 g der Base mit einer wss. Lsg. von 0,32 g des Monohydrochlorids versetzt. Perlmutterglänzende Säulen, die bei ca.  $270^\circ$  zu sintern beginnen, bei ca.  $280^\circ$  sich bräunen, aber bei  $310^\circ$  noch nicht schm. Nitrat,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_3 \cdot \text{HNO}_3$ , Krusten abgestumpfter Prismen. Sulfat,  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , große, flache Prismen, die erst bei  $160\text{--}170^\circ$  langsam W. abgeben. Pikrat,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , gelbe Nadeln (aus W.), die sich bei ca.  $265^\circ$  bräunen und bei höherer Temp. langsam zers., wl. in h. W. (Amer. Chem. Journ. 40. 348—55. Okt. [Mai.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

F. Hofmeister, *Einiges über die Bedeutung und den Abbau der Eiweißkörper*. Der Vf. verbreitet sich zuerst über die Wandlung der Anschauungen von der Bedeutung der Proteine. Während man früher im Eiweiß nicht bloß das unentbehrliche und an Menge überwiegende Baumaterial des Protoplasmas sah, sondern auch die Muttersubstanz fast aller im Organismus vorkommenden organischen, N-haltigen, aber auch N-freier Substanzen und durch Darst. seiner Spaltprodd. einen Überblick über die Stoffwechselforgänge zu gewinnen glaubte, zeigt sich jetzt, wo man den größten Teil der Spaltendprodd. des Eiweißes kennt, daß diese auch noch keine



Anhaltspunkte für die Abstammung der wichtigsten, nicht eiweißähnlichen Stoffe des Organismus, der Fette, Kohlenhydrate, des Cholesterins und der Gallensäuren, der Nucleine und anderer Phosphatide etc. bieten. Direkte genetische Beziehungen dieser zum Eiweiß sind unwahrscheinlich. Die Aufklärung dieser Beziehungen erwartet man jetzt nicht mehr von der Eiweißchemie, sondern vom Studium des *intermediären Stoffwechsels*. Diesen kann man nicht mehr als eine Kette von exothermischen Prozessen, vor allem von Oxydationen ansehen, sondern (mit dem Kraftwechsel) als eine sinnvoll geregelte Reihe endo- und exothermischer Vorgänge, in welche auch synthetische Glieder sich einfügen. Neben Eiweiß haben besonders die Lipide bedeutungsvolle Aufgaben im Leben der Zelle zu spielen. Das Eiweiß greift in vielen Fällen nicht dank seiner chemischen Struktur, sondern dank seiner kolloidalen Eigenschaften in das Getriebe der tierischen Rkk. ein. Die Aufklärung der Konstitution des Eiweißes ist daher in vieler Beziehung weniger wichtig geworden, seine Wichtigkeit hat sich aber insofern erhöht, als es dem intermediären Stoffwechsel so zahlreiche und mannigfache unentbehrliche Prodd. als Ausgangsmaterial weiterer Umsetzungen liefert.

Eine für das biologische Verständnis befriedigende Aufklärung der Konstitution eines bestimmten Eiweißkörpers kann nur durch die Unters. der zahlreichen größeren und kleineren Polypeptidkomplexe, der Albumosen, Peptone und Peptoide geliefert werden, deren B. bei schrittweisem Abbau nachweislich dem Auftreten der Endprodd. vorangeht. Trotz der den Aufgaben des Organismus besonders angepaßten Wirksamkeit der Fermente hat die chemische Hydrolyse den Vorteil, daß nahezu nur Prodd. von annähernd gleicher Molekulargröße gebildet werden. Die Schwierigkeit derartiger Unterss. erklärt sich aus der Größe des Eiweißmoleküls, aus welchem beim Zerfall 40—50 und noch mehr kleinere und größere Komplexe hervorgehen können. Eine Abtrennung und Charakterisierung dieser Spaltprodd. ist nur von der planmäßigen Kombination mehrerer auf verschiedenen Prinzipien beruhenden Trennungsmethoden zu erwarten, mittels welcher man zu gut charakterisierten Albumosen- und Peptonkomplexen gelangt. Bei deren Aufklärung erhält die Synthese der Polypeptide erst ihre volle Wichtigkeit.

Im Laboratorium des Vfs. hat sich nach den Einzelunterss. von STOOKEY, RAPER, ROGOZINSKI, REE, HASKINS, STOLTE, LOEWE und des Vfs. selbst, über welche im C. jeweils referiert wurde, folgende Trennungsmethode nach dem fermentativen Abbau bewährt: Man fraktioniert zuerst mit Ammoniumsulfat (in speziellen Fällen mit einem anderen Salz) bei neutraler oder sehr schwach alkal. Rk. (vgl. PICK, Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 219; C. 99. II. 838), wobei die verschiedenen Albumosenfraktionen, Halb-, Zweidrittel- und Ganzsättigungsfraction, zur Abscheidung kommen, fällt dann das mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigte Filtrat nacheinander mit salzgesättigten Lsgg. von Kupfersulfat, Eisenammoniakalaun und Uranylacetat unter jedesmaliger Entfernung des Metalls vor Anwendung des nächsten Reagenses und Einhaltung von nahezu neutraler Rk. vor Beginn jeder Fällung; dadurch scheiden sich anscheinend die in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  unl. Schwermetallsalze der Peptone von vorwiegend Säurecharakter ab. Geben diese Reagenzien keine Fällung mehr, so lassen sich weitere, anscheinend mehr basische Peptonfraktionen durch Jodquecksilberkalium in saurer Lsg. (RAPERs Reagens) abscheiden. Im Filtrat dieser Lsgg. ist öfters noch Biurettrk. nachweisbar, wahrscheinlich herrührend schon von einfachen Peptiden. Die so erhaltenen 8 Fraktionen (3 Albumosen-, 5 Peptonfraktionen) lassen sich zumeist durch Alkoholfractionierung weiter trennen. In einzelnen Fällen empfiehlt sich dann die Fraktionierung mit Schwermetallsalzen in wss. salzärmer Lsg. (auch in der Reihenfolge Kupferacetat, Eisenammoniakalaun und Uranylacetat). In den Schwermetallpeptonfraktionen findet sich meist ein in salzarmem W. unl. Anteil, öfter ist in der von Metall befreiten Fraktion nach

Neutralisieren neuerlich Fraktionierung mit Schwermetallen möglich. Das mit RAPERs Reagens gefällte Gemenge von Pepton-Hg-Verb. gestattet öfter eine Trennung in einen in KJ l. und darin unl. Teil etc.

Die so erhaltenen Fraktionen erweisen sich durch ihr Verhalten bei der Biuret-, MILLON-, MOLTSCH- und HOPKINSschen Rk. gegen A. und Schwermetallsalze als untereinander verschieden. Durch Acylieren oder auf anderem Wege (Quecksilberpeptonfraktion mit Phenylisocyanat, die anderen Albumosen- und Peptonfraktionen mit Naphthalin- und Benzolsulfochlorid, auch Benzoylchlorid) werden relativ reine, doppelbrechende, körnige Ndd. oder auch Verb. von konstantem F. erhalten. Bei Eiweißkörpern von eigenartigem Bau führt eine zweckentsprechende Abänderung des Verf. zum Ziele, z. B. gibt eine P-haltige Albumosen- und Peptonkomponente des Caseins eine in starker Essigsäure unl. Uranylverb., während die übrigen Verdauungsprod. ll. Uranylalbumosen bilden. Das Prod. von Doppelbrechung und konstantem F. ist dann durch Analyse und Hydrolyse ergänzend zu charakterisieren. (Einzelne Teile der obigen Fraktionierungsmethode haben schon früher gelegentlich Verwendung gefunden.) Wie die Aminosäuren, zeigen auch die aus ihnen aufgebauten Peptide die Fähigkeit, sich gegenseitig in bezug auf Löslichkeit und Fällbarkeit zu beeinflussen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift 273–81. 10/10. Straßburg) BLOCH.

T. Brailsford Robertson, *Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Casein in alkalischen Lösungen.* Die Löslichkeit des Caseins in alkal. Lsgg. wird bei Temp. von 40° erhöht. Nach Ansicht des Vfs. steht diese Tatsache nicht mit der Annahme im Einklang, daß ein Ansteigen der Temp. den Grad der hydrolytischen Dissoziation von Lsgg. der Caseinate vermehrt. Vf. teilt dann im Anschluß an frühere Verss. (Journ. of Biol. Chem. 4. 23; C. 1908. I. 1192) noch Verss. über die Löslichkeit von Casein in KOH-, LiOH- und Ca(OH)<sub>2</sub>-Lsgg. verschiedener Konzentration mit. (Journ. of Biol. Chem. 5. 147–54. Okt. [10/6] California. Univ. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab.) BRAHM.

T. Brailsford Robertson, *Die Anwendbarkeit der Gesetze der amphoterer Elektrolyten auf Serumglobulin.* Vf. weist die von LUNDÉN (Journ. of Biol. Chem. 4. 267–88; C. 1908. I. 2126) gemachten Einwürfe ausführlich zurück. (Journ. of Biol. Chem. 5. 155–61. Okt. [3/6.] California. Univ. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab.) BRAHM.

C. L. Alsberg und E. D. Clark, *Ein Globulin aus dem Eigelb von Squalus Acanthias L.* Das Eigelb der Eier von *Squalus acanthias* wurde mit einer 10%ig. NaCl-Lsg. versetzt und im Scheidetrichter mit Ä. extrahiert. Durch Verdünnen mit W., Absetzenlassen und Zentrifugieren wurde das Präcipitat gewonnen. Letzteres wurde in 10%ig. NaCl-Lsg. wieder gelöst und filtriert. Durch Verdünnen mit W. wurde von neuem präcipitiert und der Nd. mit Ä.-haltigem W. gewaschen. Durch langandauerndes Kochen mit A. am Rückflußkühler, Behandeln mit Ä. u. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70° wird die reine Substanz gewonnen. Dieselbe stellt ein gelbbraunes Pulver dar, das die Biuretrk. und die HOPKINS-COLEsche Rk. auf Tryptophan gibt. MILLONSche Rk. ist negativ. Bei der Hydrolyse durch SS. konnte keine reduzierende Verb. nachgewiesen werden. Der Körper ist in verd. Salzlsgg. l. und scheint ein Gemenge von Globulinen zu sein. In der Asche konnte kein P, u. Fe nur in ganz geringen Spuren nachgewiesen werden, jedoch konnten Vff. noch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob im Molekül der Verb. Fe enthalten ist. (Journ. of Biol. Chem. 5. 243–46. Okt. 6/7. Woods Hole United States Fisheries Lab. und HARVARD Medical School. Depart. of Biolog. Chem.) BRAHM.



Thomas B. Osborne und Frederick W. Heyl, *Die Hydrolyse des Vicilins der Erbse. (Pisum sativum.)* Bei der Hydrolyse des *Erbsenvicilins* wurden nachstehende Werte gefunden:

Glykokoll . . . . .	0,00%	Cystin . . . . .	nicht bestimmt
Alanin . . . . .	0,50 „	Oxyprolin . . . . .	„ „
Valin . . . . .	0,15 „	Tyrosin . . . . .	2,38%
Leucin . . . . .	9,38 „	Arginin . . . . .	8,91 „
Prolin . . . . .	4,06 „	Histidin . . . . .	2,17 „
Phenylalanin . . . . .	3,82 „	Lysin . . . . .	5,40 „
Asparaginsäure . . . . .	5,30 „	Ammoniak . . . . .	2,03 „
Glutaminsäure . . . . .	21,34 „	Tryptophan . . . . .	vorhanden
Serin . . . . .	?		
		Total:	65,44%.

Von dem Legumin der Erbse unterscheidet sich das Vicilin durch das Fehlen von Glykokoll, den höheren Gehalt an Glutaminsäure und den Mindergehalt an Alanin und Arginin. Das Vicilin wurde nach dem Verf. von OSBORNE u. HARRIS (Journ. of Biol. Chem. 3. 213; C. 1907. II. 614) dargestellt. (Journ. of Biol. Chem. 5. 187—95. Okt. [23/7.] Connecticut. Lab. d. Agricultur. Experiment. Stat.) BRAHM.

Thomas B. Osborne und Frederick W. Heyl, *Die Hydrolyse des Legumelins der Erbse. (Pisum sativum.)* Bei der Hydrolyse des nach dem Verf. von OSBORNE u. HARRIS (Journ. of Biol. Chem. 3. 213; C. 1907. II. 614) dargestellten *Legumelins* der Erbse wurden nachstehende Werte ermittelt:

Glykokoll . . . . .	0,50%	Cystin . . . . .	nicht bestimmt
Alanin . . . . .	0,92 „	Oxyprolin . . . . .	„ „
Valin . . . . .	0,69 „	Tyrosin . . . . .	1,56%
Leucin . . . . .	9,63 „	Arginin . . . . .	5,45 „
Prolin . . . . .	3,96 „	Histidin . . . . .	2,27 „
Phenylalanin . . . . .	4,79 „	Lysin . . . . .	3,03 „
Asparaginsäure . . . . .	4,11 „	Ammoniak . . . . .	1,26 „
Glutaminsäure . . . . .	12,96 „	Tryptophan . . . . .	vorhanden
Serin . . . . .	?		
		Total:	51,13%.

Das Legumelin ist in seiner Zus. von den übrigen Eiweißkörpern der Erbse stark unterschieden und ähnelt dem *Leucosin* des Weizenembryos. (Journ. of Biol. Chem. 5. 197—205. Okt. [23/7.] New-Haven, Conn. Connecticut. Agricultur. Experiment Stat. Lab.) BRAHM.

Louis Nelson, *Über die Zusammensetzung des Protamins aus Lachsperma.* Vf. fand für das bereits von MIESCHER, PICCARD u. SCHMIEDEBERG (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 37. 100) analysierte Pt-Doppelsalz des Lachsprotamins die Formel  $C_{10}H_{37}N_9O_2 \cdot 2HCl, PtCl_4, \frac{1}{2}H_2O$ , welche mit der von obigen Forschern berechneten Zus. übereinstimmt. Das Protamin wurde aus der aus Spermatozoenköpfen mit  $CuCl_2$  dargestellten wss. Lsg. des Protamins mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, nachdem mit  $NaOH$  neutralisiert und vom entstehenden Nd. abfiltriert war. Die von Phosphorwolframsäure befreite wss. Lsg. lieferte bei fraktionierter Fällung mit  $PtCl_4$ -Lsg. das  $PtCl_4$ -Doppelsalz des Protamins. Es bildet nach dem Auswaschen mit A. ein feines Pulver, l. in w., verd. HCl. Eine anders zusammengesetzte Verunreinigung wird durch Kochen mit h. W. entfernt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 331—35. 22/10. Straßburg. Lab. für exp. Pharmakologie.) GUGGENHEIM.

Louis Nelson, *Über das Thymamin: ein Protamin aus der Thymusdrüse*. Aus der zerkleinerten und koagulierten Drüsenmasse wurde das Thymusprotamin auf gleiche Weise wie das Lachsprotamin aus den Spermaköpfen (vgl. obiges Referat) mit  $\text{CuCl}_2$  in Lsg. gebracht. Aus der neutralisierten Lsg. scheiden sich bei wiederholtem Filtrieren und Eindampfen sämtliche, MILLONs Rk. gebenden Eiweißstoffe als Cu-Verbb. ab. Die mittels Phosphorwolframsäure isolierte Base wird mit  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. gefällt und der Nd. aus wss. Lsg. wiederholt mit A. + Ä. abgeschieden. Vf. nennt das so erhaltene Protamin *Thymamin*. Es hat die Zus.  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_5$ . Pt-Doppelsalz,  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_5 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ . Basisches Sulfat,  $5(\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ . Amorph, gummiartig, in W. ll. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59, 336–40. 22/10. Straßburg. Lab. für exp. Pharmakologie.) GUGGENHEIM.

Mary F. Leach, *Vorläufige Mitteilung über den sensibilisierenden Anteil des Eiweißes*. Durch Behandeln des aus Hühnereiweiß durch Fällen mit A. erhaltenen Nd. mit A. und Ä. und Kochen mit NaOH-haltigem absol. A. nach der früher beschriebenen Method (Journ. of Biol. Chem. 3, 443; C. 1908. I. 972) konnte Vf. den giftfreien, sensibilisierenden Anteil des Hühnereiweißes als gelbliches Pulver gewinnen. Aus den alkoh. Lsgg. ließ sich die giftige Partie als dunkelbraune M. darstellen. Die erstere Fraktion weist denselben N-Gehalt auf, wie das Hühnereiweiß, dagegen einen erhöhten Schwefelgehalt. P ist vorhanden. — Kohlenhydratgruppen konnten nachgewiesen werden, dagegen nicht in der giftigen Fraktion. In der sensibilisierenden Fraktion konnte bei längerer Hydrolyse *Glucosamin* aufgefunden werden. (Journ. of Biol. Chem. 5, 253–60. Okt. [23/7.] Oxford. Ohio Western College.) BRAHM.

## Physiologische Chemie.

A. W. K. de Jong, *Gegenwart von inaktivem Dimethylinosit im Saft der Melaboeai von Sumatra*. Durch Auspressen des koagulierten Saftes genannter Pflanze, Eindampfen des Prod. auf dem Wasserbad und Umkrystallisieren aus W. und A. wurde *i-Dimethylinosit*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$ , erhalten: hygroskopische Krystalle, F. 206°, l. in Eg., Essigester, unl. in Bzl., Chlf. Durch Erhitzen mit HJ wird die Verb. in Inosit verwandelt; mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat behandelt, liefert sie *Tetracetyldimethylinosit*,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OCOCH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$ , F. 195°, unl. in W., l. in Bzl. und Chlf. — Der von GIRARD unter dem Namen *Dambonit* beschriebene, angeblich mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisierende *i-Dimethylinosit* dürfte mit der in Melaboeai aufgefundenen Verb. identisch sein. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27, 257–59. 5/11. Buitenzorg.) HENLE.

Frederick Belding Power und Arthur Henry Salway, *Die Bestandteile des abgepreßten Muskatnußöles*. Zur Ergänzung der Unters. des äth. Öles der Muskatnuß (Journ. Chem. Soc. London 91, 2037; C. 1908. I. 734) wurden auch die Bestandteile des abgepreßten Muskatnußöles ermittelt. Letzteres erhält man in einer Ausbeute von 26,6%; es hat F. 48°, D.<sub>20</sub><sup>50</sup> 0,9399, SZ. 11,2, VZ. 174,6, Jodzahl 57,8. Durch Ä. läßt sich den zerkleinerten Nüssen 42,9% Fett entziehen. Durch Behandlung des abgepreßten Öles mit Wasserdampf werden 12,5% desselben als äth. Öl (D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,8794;  $\alpha_D = +22^\circ 30'$  im 1 dm-Rohr) übergetrieben. Aus der alkoh. Lsg. des zurückbleibenden Fettkuchens scheidet sich beim Abkühlen *Trimyristin*,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)_3$ , in Krystallen, F. 54–55°, ab; es bildet 73% des Öles. Die alkoh. Mutterlauge wird 1 Stde. mit überschüssigem KOH gekocht, vom A. befreit und der Rückstand nach Zusatz von W. mit Ä. ausgezogen. Die so erhaltenen unver-



seifbaren Anteile (8,5%) werden in w. 70%ig. A. gel., aus dem sich ein *Phytosterin*,  $C_{30}H_{48}O + H_2O$ , farblose Blättchen aus Essigester  $-A$ , F. 134—135° abscheidet; die in Lsg. bleibenden Teile werden nach dem Eindampfen bei 15 mm fraktioniert. In der zwischen 140—170° sd. Fraktion sind beträchtliche Mengen *Myristicin* enthalten; die Hauptfraktion, Kp.<sub>15</sub> 270—280°, besteht aus einer neuen Verb.  $C_{18}H_{32}O_6$ , zähes Öl, unl. in organischen Fl. außer in PAe., die kein OH oder CO, mindestens aber zwei Methoxyle und wahrscheinlich eine Dioxymethylengruppe enthält; sie ist physiologisch indifferent. In der wss., alkal. Lsg. sind geringe Mengen *Ameisensäure* und *Essigsäure* als mit Wasserdampf flüchtige SS. und ferner *Myristinsäure*, *Ölsäure*, *Linolensäure* und *Cerotinsäure* vorhanden; die beiden ungesättigten SS. wurden in Form ihrer durch Permanganat erhaltenen Oxydationsprodd. Dioxystearinsäure u. Linusinsäure, nachgewiesen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 197—98. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1653—59. Oktober. London. The WELLCOME Chemical Research Lab.)

FRANZ.

John J. Abel und William W. Ford, *Weitere Beobachtungen über die Giftstoffe von Amanita Phalloides*. Vf. beschreiben eingehend die Darst. des *Amanitahämolytins*. Es konnte festgestellt werden, daß der entweißte, durch ein BERKEFELDSches Filter filtrierte Pilzsaft eine hämolytische Kraft von 1 : 30000 besitzt. Nach der Fällung mit Bleiessig beträgt dieselbe 1 : 50000, die durch eine zweite Fällung auf 1 : 100000 gesteigert werden kann. Durch Behandlung dieser Lsgg. mit Kupferacetat kann die hämolytische Kraft bis zu 1 : 225000 gesteigert werden. Das *Amanitahämolytin* stellt ein graues oder braunes amorphes Pulver dar. Aus 100 g Pilzen werden 0,6 g erhalten. Die Lsg. desselben reduziert direkt FEHLINGSche Lsg. stärker nach der Hydrolyse mit SS. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen (Journ. of Biol. Chem. 2. 273—88; C. 1907. I. 902) konnten Vf. nachweisen, daß Kupferacetat die Hämolytinslg. fällt, besonders nach der Neutralisation mit  $NH_3$ . Das *Amanitahämolytin* ist nicht aschenfrei zu erhalten, da ein Teil der Salze in Lsg. gehalten wird u. nicht durch Dialyse zu trennen sind. Vf. beschreiben noch eine Methode zur Gewinnung des *Amanitatoxins* durch Fällung des wss. Pilzauszuges mit Bleiessig und Phosphorwolframsäure. Das Toxin enthält organisch gebundenen Schwefel. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 8—15. 10/10. JOHNS HOPKINS Univ. Pharmakol. u. bakteriol. Lab.)

BRAHM.

Leon Asher, *Untersuchungen über die physiologische Permeabilität der Zellen*. Vf. zeigt in seiner ausführlichen Mitteilung, auf deren zahlreiche Einzelheiten einzugehen der Raum verbietet, daß die bisherigen physikalisch-chemischen Grundlagen der Permeabilitätserscheinungen nicht ausreichen. Was das Scheidevermögen der Drüsenzellen anlangt, so ist die Drüsentätigkeit in mehrere Akte zu zergliedern. Jeder einzelne Akt besteht aus einem in der Zelle sich abspielenden Vorgang, der entweder durch Energieverbrauch oder durch morphologisches Substrat zum Ausdruck gelangt. Die bloße Veränderung der Blutzusammensetzung an Substanzen, die im Blute vorkommen, hat nur geringen Einfluß auf deren Ausscheidung durch die Speicheldrüse. Vermehrung des NaCl-Gehaltes im Blut vermehrt den NaCl-Gehalt des Speichels nur innerhalb enger Grenzen, die von Phosphaten, Sulfaten, Carbonaten, von Traubenzucker gar nicht. Saponin, ein Lipoide lösendes Gift, vermehrt die Nierensekretion, nicht jedoch die Speichelsekretion und die Gallenabsonderung. Zucker, der frei im Blute kreist, wird durch die Speicheldrüse nicht ausgeschieden, da ihr das „Scheidungsvermögen“ für Zucker fehlt. Vf. nimmt an, daß in den Drüsenzellen Sammler oder Kondensatoren für die in den Sekreten ausgeschiedenen Moleküle beziehentlich Ionen vorhanden sind. Der Prozeß

der Aufnahme n. Abgabe durch diese Sammler ist mit Energieverbrauch verknüpft, und es läßt sich das Massenwirkungsgesetz und die Phasenregel auf denselben anwenden. Auch die Absonderung von W. geschieht durch einen aktiven Vorgang in den Drüsenzellen. — Es gelingt, durch sehr kurz andauernde Abklemmung der Nierenarterie, Gefäßwrkg. u. spezifische Zelltätigkeit der Niere voneinander gänzlich zu trennen.

Bezüglich der Permeabilität der Wände seröser Höhlen wird gezeigt, daß nach Blutentziehung eine vermehrte Resorption von Eiweiß aus der Bauchhöhle stattfindet; die Zellen der serösen Höhlen beteiligen sich an der Resorption aktiv. Wird nach einem Blutentzug zum Ersatz statt NaCl-Lsg. isotonische Traubenzuckerlösung intravenös injiziert, so kommt es zu einem verminderten Austritt von NaCl aus dem Blut in eine kochsalzarme, in die Bauchhöhle eingebrachte Fl., obwohl der NaCl-Gehalt des Blutes stets viel höher ist.

Zur Unters. der Permeabilität der Gefäßwände beschreibt Vf. eine neue Methode (vgl. Original). Es wird an der Speicheldrüse gezeigt, daß während der Absonderung nicht allein der Gehalt an Trockensubstanz im Gesamtblute, sondern auch im Serum des aus der Drüse abfließenden Venenblutes zunimmt. Die Zunahme im Serum kommt wesentlich auf Rechnung des Eiweißes. Hoher durch Aortenkompression in der Speicheldrüse rein mechanisch gesteigerter Capillardruck bewirkt keine Filtration aus den Capillaren. Auch in anderen Gegenden bewirkt die rein mechanische Erhöhung des Capillardruckes keine Konzentrationszunahme von Blut oder Serum. Ferner zeigen die Vers., daß auch die gefäßerweiternden Nerven keinen Einfluß auf die Permeabilität der Gefäße haben. Es ist nur die Organtätigkeit, die unter physiologischen Bedingungen die Zusammensetzung des Blutes zu ändern vermag. Jedenfalls in einem Organ, der Speicheldrüse, wird der Flüssigkeits- und Stoffaustausch zwischen Blut- und Gewebeflüssigkeit ausschließlich durch die infolge der Drüsenzellentätigkeit geschaffenen osmotischen u. Diffusionspotentiale geregelt. Weder Filtration, noch spezifische Aktion der Capillarendothelien haben hieran einen Anteil. Die Gefäßerweiterung dient nicht allein zur Herbeischaffung des Materiales für die mehr verbrauchenden tätigen Organe, sondern auch zur Kompensierung der infolge der Eindickung des Blutes in tätigen Organen gestiegenen Viscosität des Blutes. Die Gefäßerweiterer sind also wesentlich mechanische Regulatoren der Kreislaufverhältnisse, nicht aber beteiligt an spezifischen Vorgängen. (Biochem. Ztschr. 14. 1—124. 26/10. [1/9.] Bern. Physiol. Inst.) RONA.

**H. Dreser, Die Bestimmung der respiratorischen Kapazität kleiner Blutmengen.** Da die Funktion des Blutes, den Sauerstoff von der Lunge nach den Organen zu transportieren, durch alle Methämoglobin bildenden Substanzen schwer geschädigt werden, so hat die pharmakologische Prüfung von Antipyretica, die ähnliche Wrkg. haben, auch den Einfluß derselben auf die respiratorische Kapazität festzustellen. Als *respiratorische Kapazität* bezeichnet man die Menge Sauerstoff, die eine gegebene Menge Blut in Form von Oxyhämoglobin in sich aufzunehmen vermag. Vf. beschreibt eine Methode, diesen Wert zu bestimmen, die es ermöglicht, mittels sehr kleiner Blutmengen (1—2 ccm) das Vermögen des Blutes, O. zu transportieren, zu bestimmen, indem man den Platz, den der lockergebundene O im Hämoglobin einzunehmen vermag, durch Kohlenoxyd einnehmen läßt. Aus der Längendifferenz zweier auf 0°, 760 mm u. trockenem Zustand berechneten Gassäulen und dem Blutgewicht erhält man die gesuchte Kapazität. Vf. konnte bei vergleichenden Vers. mit dieser Methode nachweisen, daß die Acetylsaubstitution im Acetanilid und Phenacetin weniger harmlos ist, als die Semicarbazidsubstitution. Bei den Phenacetin- und Acetanilidversuchen konnte festgestellt werden, daß der Organismus in auffallend kurzer Zeit, anscheinend über das reduzierte, venöse Hämoglobin, den in



Form von Methämoglobin entwerteten Blutfarbstoff wieder physiologisch brauchbar macht. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 138—49. 10/10. Elberfeld.) BRAHM.

**L. Lewin**, *Spektrophotographische Untersuchungen über die Einwirkung von Blausäure auf Blut*. Das normale Spektralbild des toten Blutes wird durch Zugabe von Blausäure nicht verändert. Die Oxyhämoglobinstreifen bleiben an derselben Stelle ( $\lambda = 579$ ,  $\lambda = 541$ ), dagegen nehmen sie an Schärfe ab. Mit sehr viel HCN u. bei längerer Einw. zeigte sich jedoch eine Verschiebung der Absorption nach dem violetten Ende ( $\lambda = 552$ ). Unter dem Einfluß des  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wird das Cyanhämoglobin zerlegt unter B. von  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , der verwaschene Absorptionsstreifen ( $\lambda = 552$ ) verschwindet, u. die Oxyhämoglobinstreifen erscheinen wieder. Hämatin u. Häm in zeigten in chemisch reinem Zustande dasselbe Verhalten. Im Blute von mit HCN vergifteten Tieren fehlte jede spektroskopische Veränderung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 337—48. 10/10. Berlin. Pharmakol. Lab. von Prof. LEWIN und Photochem. Lab. der techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**R. H. Aders Plimmer** und **F. H. Scott**, *Eine Reaktion zur Unterscheidung von Phosphoprotein und Nucleoprotein und die Verteilung der Phosphoproteine in den Geweben*. PLIMMER und BAYLISS (Journ. of Physiol. 33. 439; C. 1906. I. 766) haben gefunden, daß der Phosphor des Caseins unter der Einw. von 1%ig. wss. NaOH bei 37° in 24 Stdn. vollständig als Phosphorsäure abgespalten wird. Ebenso verhält sich der Phosphor des *Vitellins* und anderer definierter *Phosphoproteine*, während aus *Nucleinsäure*, *Lecithin* und *Glycerinphosphorsäure* unter diesen Bedingungen keine anorganische Phosphorsäure erhalten wird. Andererseits sind *Nucleinsäure* u. *Nucleinproteine* gegen Salzsäure weniger beständig als die *Phosphoproteine*, da aus jenen, nicht aber aus diesen langsam anorganische Phosphorsäure abgespalten wird. Das Verhalten gegen 1%ig. wss. NaOH kann also zur *Unterscheidung der Phosphoproteine von den Nucleoproteinen* dienen u. gestattet zugleich den *Nachweis von Phosphoproteinen* in den Geweben. Eine direkte Anwendung der Rk. auf die Gewebe ist aber wegen der Anwesenheit von Phosphaten in allen Geweben nicht möglich. Man muß vielmehr zuerst die Fette und das *Lecithin* mit A. und Ä. ausziehen, dann die Phosphate aus dem koagulierten Protein mit salzsäurem W. auswaschen u. nun erst das 1%ig. NaOH zur Einw. bringen. In dieser Weise lassen sich die verschiedenen Arten von Phosphorverb. bestimmen. Von den so untersuchten Organen (*Testis*, *Thymus*, *Pankreas*) wurde nur im *Pankreas* Phosphoprotein gefunden, und zwar betrug die Menge der in dieser Form vorliegenden Phosphorsäure 3% des gesamten Phosphors. Dagegen enthalten *Fischeier* ihren ganzen Proteinphosphor als Phosphoprotein. (Proceedings Chem. Soc. 24. 200—1. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1699—1721. Oktober. London. Univ.-College. Physiol. Lab.) FRANZ.

**George A. Olson**, *Milchprotein*. In dem Zentrifugenschlamm gelang es Vf., einen neuen Eiweißkörper zu isolieren. Der Schlamm wurde zunächst durch Behandeln mit verd. Alkali und verd. SS. vom Casein u. Albumin befreit. Aus dem Filtrat kann durch Zusatz von konz. HCl (D. 1,20) im Verhältnis von 1:5 das neue Protein dargestellt werden. Letzteres kommt in Milch, Rahm u. Butter vor. Es ist sehr reich an N, 18,93%, gibt die Biuretreaktion und ist l. in verd. NaOH. Das Protein zeigt eine gelbbraune Farbe, die beim Pulverisieren in Weiß übergeht, und löst sich in Milch, besonders nach längerem Stehen auf. Die enzymatische Wirksamkeit ist bei 65° am stärksten. Bei 80° wird das Ferment zerstört.

Das Filtrat, das nach Entfernung des neuen Proteins erhalten wird, zeigt auch verdauende Eigenschaften. Der Einfluß von Chemikalien sowie Sterilisation verändern die I. N-Bestandteile der Milch. Durch proteolytisch wirkende Bakterien wird in steriler Milch bei Ggw. von Chlf. Proteolyse hervorgerufen. Bakterien u. *Galaktase* erzeugen dieselben Zersetzungsprodd. wie das neue Protein, so daß Vf. annimmt, daß die charakteristische Digestionswrkg. des neuen Eiweißkörpers u. der Galaktase bakteriellen Ursprungs ist. Die enzymatische Wrkg. ist eine verschiedenartige. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 261 bis 281. Okt. [14/7.] Wisconsin. Univ. Agricult. Chem. Lab.) BRAHM.

A. Heffter, *Gibt es reduzierende Fermente im Tierkörper?* (Vgl. Mediz. Naturwiss. Archiv I. 81; C. 1907. II. 822.) Der Vf. beleuchtet nun die zweite Art der Reduktionsprozesse durch tierische Gewebe, die *Umwandlung von Nitraten in Nitrite* und von *Nitrobenzol* in eine Aminoverb., welche durch Blausäure gehemmt, durch Erhitzen völlig aufgehoben und daher bisweilen als Enzymwirkungen angesehen werden (Literatur darüber siehe VOGELSOHN, Dissert. Bern 1907). Er hat eine Methode der *Best.* von sehr geringen Mengen von *Nitriten im Organextrakt* ausgearbeitet und zu seinen Unterss. Extrakte von Kalbslungen verwendet, deren Reduktionsvermögen geringer als das der Leberextrakte, etwa gleich dem der Nierenextrakte ist. 100 ccm Extrakt entsprechend 12—13 g Lunge bildeten in 24 Stdn. 0,33 mg  $N_2O_3 = 0,60$  g  $NaNO_2$ . Die reduzierende Substanz ist in W. ll. und wird dem Organbrei zum größten Teil schon bei der ersten Extraktion entzogen. Bei den Leberextrakten ist zum Ablauf der Reduktion längere Zeit nötig als 24 Stdn. Alkalische Reaktion begünstigt die Nitratreduktion, eine höhere Konzentration der OH-Ionen scheint wieder zu hemmen. Es verschwindet um so mehr Nitrit, je höher die Konzentration der H-Ionen ist (B. von Diazoverbb. aus Bestandteilen des Organextrakts?). Die gebildete Nitritmenge nimmt mit der Nitratkonzentration bis zu einer gewissen Grenze (Nitratgehalt 5:100) zu. Bei geringerem Wasserzusatz nimmt die Reduktion direkt proportional, bei stärkerer Verd. wesentlich rascher ab. Mit steigender Temp. nimmt die Nitritmenge beständig zu, erst bei 70° geht die reduzierende Wrkg. mit gleichzeitigem Erscheinen einer Trübung rapid abwärts, bei 75° werden nur Spuren Nitrit gebildet. Als Gifte wirken hemmend Blausäure, Hydroxylamin und Phenylhydrazin, weiter A. u. Formaldehyd, nur wenig Chlf. u. Toluol. Das reduzierende Agens scheint daher mit den in Pflanzen vorkommenden (KASTLE, ELVOVE, Amer. Chem. Journ. 31. 606; C. 1904. II. 360) nicht identisch zu sein. — Die reduzierende Substanz ist durch Ammoniumsulfat und Aceton fällbar und nicht dialysabel. Die reduzierende Wrkg. schwindet allmählich bei längerer Aufbewahrung, besonders rasch bei Bruttemp., was auf eine Oxydation zurückzuführen ist, so schwächt Durchleiten von O die Reduktionswrkg. ab, Durchleiten von H nicht.

Auch die Reduktion von *Nitrobenzol* und ähnlichen Verb. wird durch Aufkochen aufgehoben. Die prompte Reduktion von Nitrobenzol durch Lungenextrakte, die Wrkg. von Blausäure und Hydroxylamin und von O auf diese Wrkg., sowie die Tatsache, daß durch vorherige Einw. von Nitrobenzol die nitritbildende Wrkg. des Extrakts vermindert wird, sprechen dafür, daß gegen Nitrobenzol der gleiche *Zellbestandteil* wirksam ist wie gegen Nitrate.

Die Annahme eines reduzierenden Enzyms, einer *Reduktase*, erscheint dem Vf. unnötig. Die Menge des umgesetzten Stoffes ist im Vergleich zu der aller bekannten Fermentprozesse gering (0,8% des Substrats bei Leberextrakt), die zumeist dafür sprechenden Gründe, die optimale Temp. (20—40°) ist nicht erwiesen, die Tötung durch Hitze und Hemmung durch Blausäure sind nicht zwingend. Der Reduktionsvorgang findet seine Erklärung durch Annahme einer kolloidalen Substanz, die



leicht oxydabel ist und sich auf Kosten des Nitratsauerstoffs oxydiert, etwa eines Aldehyds, Amino- oder Oxyaldehyds. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband SCHMIEDEBERG-Festschrift. 253—60. 10/10. Pharmakol. Institut. Marburg u. Berlin.)  
BLOCH.

**Pietro Albertoni und Felix Bossi**, *Die Wirkung des Fleisches auf Vegetarianer*. Vff. fügten zur vegetabilischen Nahrung von an Pflanzenkost gewöhnten süditalienischen Bauern in den Abruzzen Fleisch. Sie konstatierten dabei an den Versuchspersonen eine verbesserte Assimilation, vermehrten Eiweißstoffwechsel, Zunahme des Körpergewichts und der Körperkraft und Vermehrung der roten Blutkörperchen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 29—38. 10/10. Bologna.)  
GUGGENHEIM.

**J. B. Leathes**, *Über Änderungen des Gehaltes an höheren Fettsäuren in der Leber nach Entfernung derselben aus dem Körper*. Vf. teilt eine Reihe von Verss. über die Änderung des Fettsäuregehaltes im Leberbrei unter verschiedenen Bedingungen mit. Die erhaltenen Resultate sind nicht geeignet, obigen Vorgang aufzuklären. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 327—36. 10/10. London. LISTER Inst.)  
BRAHM.

**O. von Fürth und M. Friedmann**, *Über die Resorptionsweise jodierter Eiweißkörper*. Der jodierte Eiweißkörper (Jodalbacid) erfährt bei der Resorption im Katzedarm zum größten Teil eine so tiefgreifende Spaltung, daß das Jod in der Darmwand u. im Blut als KJ auftritt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Suppl. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 214—23. 10/10. [Mai.] Wien.)  
GUGGENHEIM.

**F. Siegert**, *Der Eiweißbedarf des Kindes*. Aus einer Reihe von Stoffwechselverss. an Kindern, bei denen der *Eiweißbedarf* u. das Optimum der Eiweißzufuhr festgestellt wurden, konnte Vf. nachweisen, daß trotz vorübergehender beträchtlicher Herabsetzung der Eiweißwerte bei allen Kindern ein andauernder, gleichmäßiger Körperansatz zum Teil hochgradige Mästung erzielt wurde. Bei allen Verss. zeigt sich eine starke Verminderung der N-Retention beim Fallen der Eiweißzufuhr unter etwa 9% der Eiweißcalorien, während die durchschnittliche Retention bei 8,9—9,26% eine ideale Gleichmäßigkeit zeigt, die bei 7,2—8,1% auf 0, 2, 8, 15% sinkt und bei 9,5—10,5% Eiweißcalorien mit 7, 10, 12, 16, 17, 22, 23, 24% N-Retention dem Optimum von 9% nicht gleich kommt. Bei einer Eiweißzufuhr von 2,0—1,8 g pro kg von 3—6 Jahr, bei Zunahme um 2—3 kg um je 0,1 g sinkend bis auf 1,3 g mit 35 kg und weiter um 0,1 g für weitere 5 kg, bis zu dem Eiweißbedarf des Erwachsenen mit etwa 50 kg u. 1 g konnte Vf. eine recht günstige Ernährung des wachsenden Kindes erreichen, wenn die Eiweißcalorien mit 9—10% in der an sich etwas reichlicheren Nahrung vertreten sind. Auch über den gesamten Energiebedarf und das Verhältnis von Eiweiß, Fett und Kohlenhydraten in der Nahrung finden sich mannigfache Angaben. Die Vorbedingung zur Beurteilung einer rationellen Ernährungstherapie und zum Erkennen von Schädigungen durch unzureichende Ernährung ist nach Ansicht des Vfs. nicht nur die Kenntnis des täglichen Konsums, unter gegebenen Verhältnissen, sondern des tatsächlichen Nahrungsbedarfes. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 489—95. 10/10. Köln. Akademie f. prakt. Medizin. Kinderklinik.)  
BRAHM.

**Konstantin Victoroff**, *Zur Kenntnis der Veränderungen des Fettgewebes beim Frosche während des Winterschlafes*. Im Hungerzustande büßen die Fettdepots des

Frosches nicht nur ihr Fett, sondern auch ihr Eiweiß in großem Umfange ein. (PFLÜGERS Arch. 125. 230—36. 27/10. Wien. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

**Mieczyslaw Halpern**, *Beitrag zum Hungerstoffwechsel*. Die Mitteilung berichtet über Best. des N,  $\text{NH}_3$ -N, Purinstickstoff, Chloride, Phosphate, Sulfate in einem nach zweitägiger Anurie kurz vor dem Tode abgesonderten Harn, bei einem an Carcinom leidenden Kranken, der seit 20 Tagen keine Nahrung (auch keine flüssige) zu sich nahm. Die Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Biochem. Ztschr. 14. 134—142. 26/10. [18/9.] Warschau. Inn. Abt. d. Krankenh. Kindlein Jesu.) RONA.

**Vittorio Scaffidi**, *Über die Veränderungen des Gasstoffwechsels nach Ausschaltung des Leberkreislaufes*. Verss. an Enten haben ergeben, daß bei plötzlichem Unterdrücken der Funktion der Leber im Atmungsstoffwechsel folgende Veränderungen auftreten: 1. Zunahme des absorbierten Sauerstoffes, 2. Zunahme des ausgeschiedenen Kohlendioxyds, 3. Erhöhung des Respirationsquotienten. Man kann annehmen, daß diese Veränderungen hauptsächlich durch die Unterdrückung der Glykogenbildung bedingt sind; sie zeigen an, daß im Organismus eine größere Verbrennung von Kohlenhydraten stattfindet. Ferner hat es sich ergeben, daß der Respirationsquotient, der immer nach Unterbindung der Vena Porta ansteigt, sich manchmal sogar über die Einheit erhebt. Damit wird angezeigt, daß bei den Versuchstieren eine Umwandlung der Kohlenhydrate in Fett vor sich geht. (Biochem. Ztschr. 14. 156—79. 26/10. [13/9.] Neapel. Inst. f. allgem. Pathol. der Univ.) RONA.

**E. Friedmann und H. Mandel**, *Über die Bildung der Harnsäure in der Vogel-leber*. An Durchblutungsverss. von Gänselebern konnten Vf. nachweisen, daß die Harnsäurebildung in der überlebenden Vogelleber nicht in der einfachen, chemisch durchsichtigen Weise sich vollzieht. Bei Durchblutung der Leber mit Normalblut zeigte sich eine auffallend hohe B. von Harnsäure. Durch Zusatz von Harnstoff zur Durchblutungsfähigkeit wird die Harnsäurebildung in der überlebenden Leber nicht beeinflußt, ebenso nicht durch Zusatz von milchsaurem Na + Harnstoff und malonsaurem Na + Harnstoff. Vf. stellen weitere Verss. in Aussicht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 199 bis 207. 10/10. Berlin. I. Mediz. Univ.-Klinik.) BRAHM.

**J. Theodore Cash**, *Die Kontraktion des Froschmuskels nach Anwendung von Blei*. Die von HARNACK (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 9. 163) beobachtete charakteristische Entspannungskurve des Muskels bei chronischer Pb-Vergiftung wird vom Vf. als Kriterium verwendet für die Einw. von Pb-Acetat auf die Froschmuskeln. Das Pb wird sehr schnell nach der Injektion in den Muskeln durch Adsorption festgehalten, tritt aber mit der Muskelsubstanz bei mittlerer Temp. nicht in Verb. Die Einw. auf die Muskelsubstanz wird durch Temperaturerhöhung hervorgerufen und kann durch Veränderung der Temp. mannigfach (vgl. Original) variiert werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Suppl. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 93—106. 10/10. Aberdeen.) GUGGENHEIM.

**Edwin Stanton Faust und A. Schmincke**, *Über chronische Ölsäurevergiftung*. Bei Verss., ob durch längere Zeit fortgesetzte Einverleibung von Ölsäure bei Tieren ein anämischer Zustand experimentell erzeugt werden könne, konnte Vf. an Hunden u. Kaninchen einwandfrei nachweisen, daß die hämolytische Wrkg. der Ölsäure im Organismus der Tiere ebenso zustande kommt, wie bei Verss. mit den verschiedensten Blutarten außerhalb des Organismus im Reagensglase. Der Hämoglobingehalt des Blutes nimmt konstant ab u. die Zahl der roten Blutkörperchen wurde vermindert.



Subcutane Injektion von ölsäurem Na bewirkt bei Kaninchen bald eine sehr erhebliche Abnahme der Zahl der roten Blutkörperchen und des Hämoglobingehalts des Blutes. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 171—75. 10/10. Würzburg. Pharmakolog. Inst.) BRAHM.

**J. Igersheimer**, *Experimenteller Beitrag zur Wirkung des Atoxyls auf den tierischen Organismus*. Durch eine größere Versuchsreihe suchte Vf. die Wrkg. von Atoxyl auf die Augen von Tieren und auch auf den Gesamtorganismus festzustellen. Das Atoxyl wurde subcutan injiziert. Hunde von mittlerem Körpergewicht vertragen 0,1 g wochenlang ohne krankhafte Erscheinungen; bei Dosen von 0,05 g steigt sogar das Körpergewicht; mehrmalige Darreichung von 0,2 g führt zum Ende. Bei einem Hunde, der in  $3\frac{1}{2}$  Monaten 8,425 g Atoxyl erhielt, trat, wohl als Arsenwrkg., starker Haarausfall ein. Was die Augen betrifft, so wurde mehrmals Conjunctivitis beobachtet, aber nur einmal mit Wahrscheinlichkeit als Folge des Giftes. Pathologisch-anatomisch waren für alle Tiere schwere Nierenveränderungen charakteristisch. — Bei Katzen zeigte sich ein anderes Bild; bei 0,05 g lassen sie sich längere Zeit halten; nach 6—8-maliger Injektion von 0,1 g trat eine starke Einwirkung auf das Zentralnervensystem ein, die für das Verständnis der Opticusatrophie beim Menschen unter Umständen von erheblicher Bedeutung ist. Da aber das Nervensystem der Katzen besonders empfindlich ist — Vf. beobachtete früher, daß Trional auf Katzen statt narkotisierend in höchstem Maße erregend wirkt —, so ist in Beurteilung dieser Fragen Vorsicht geboten. — Bei allen Tieren, Hunden und Katzen, ergab die spektroskopische Unters. des Blutes nur die Ggw. von Oxyhämoglobin, nicht von Methämoglobin. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband; SCHMIEDEBERG-Festschrift. 282—85. 10/10. Heidelberg. Gr. Univ. - Augenklinik.) BUSCH.

**Alexander Ellinger**, *Zur pharmakodynamischen Charakterisierung des Cumarins*. Cumarin bewirkt beim Frosch in Dosen von 2—5 cg eine tiefe Narkose der im Gehirn und Rückenmark liegenden nervösen Zentra, die sich auf das Gebiet des Vagus u. des Respirationszentrums erstreckt, während das vasomotorische Zentrum nicht gelähmt wird, u. die übrigen Funktionen nicht nachweisbar verändert werden. Für das Kaninchen erweist sich das Cumarin in kleinen Dosen (0,15—0,2 g pro kg) als harmloses Narkoticum. Tödliche Dosis 0,3—0,4 g pro kg. Der Cumarintod erfolgt durch Lähmung des Respirationszentrums, wodurch auch ein Sinken des Blutdrucks veranlaßt wird. Bei den tödlichen Dosen tritt stets Glucosurie auf, die wahrscheinlich durch den O-Mangel bedingt ist. Bei größeren Tieren (Hund, Mensch) wird durch entsprechende Dosen (0,08 g pro kg) Erbrechen bewirkt; 0,3 g pro kg hat ohne charakteristische Erscheinungen den Tod zur Folge. Das Cumarin eignet sich daher nicht für den Menschen, hingegen bildet es bei richtiger Dosierung ein brauchbares Narcotikum für Frösche und Kaninchen bei experimentellen Unters., da es vor anderen in seiner geringen Beeinflussung des Kreislaufs manche Vorteile bietet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Suppl. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 150—63. 10/10. Königsberg. Univ.-Lab. f. med. Chem. u. exp. Pharm.) GUGGENHEIM.

**C. R. Marshall**, *Die pharmakologische Wirkung einiger Lactone und der zugehörigen Oxy Säuren*. Vf. untersuchte das Methylparaconyltrophein, das Terebyltrophein u. das Phthalidcarboxyltrophein in der Richtung, ob ein Unterschied zwischen einem Trophein, welches eine Lactongruppe enthält und der entsprechenden Hydroxysäure vorhanden ist, wie dies zwischen dem *Pilocarpin* und der *Pilocarpensäure* beobachtet wurde. Die drei Tropheine besitzen fast die gleiche pharmakologische Wrkg. Das Phthalidcarboxyltrophein wirkt am stärksten, das Methylparaconyltrophein

am schwächsten. Durch Zusatz der molekularen NaOH-Menge wird die Wrkg. aufgehoben, weil die entsprechenden Mengen der Alkalisalze der Hydroxysäuren unwirksam sind. Die Umwandlung der Lactone in die entsprechenden Hydroxysäuren geht relativ langsam vor sich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 389—94. 10/10. St. Andrews-Univ. Pharmakolog. Lab.) BRAHM.

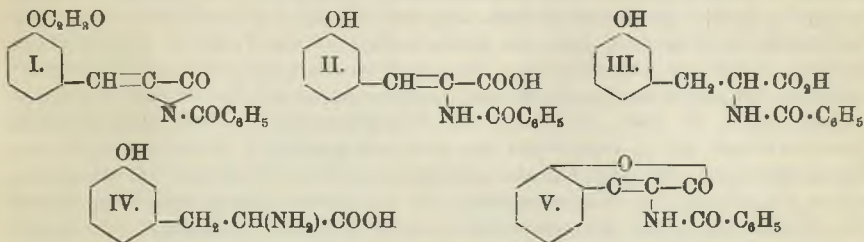
**Albrecht Bethe**, *Über die Wirkung einiger Narkotica auf das Polarisationsbild des Nerven*. Unter *Polarisationsbildern* versteht Vf. die in einem Nerven durch einen konstanten elektrischen Strom erzeugten Veränderungen in der Färbbarkeit der Achsenzylinder an der Eintrittsstelle und der Austrittsstelle. An der Anode u. deren Umgebung ist die Färbbarkeit aufgehoben oder stark herabgesetzt, an der Kathode verstärkt. Die Bilder werden nach Fixierung des Nerven mit A. und Färbung mit neutralen Lsgg. basischer Farbstoffe erzeugt. Vf. beobachtete den Einfluß von *Chloralhydrat*, *Äthylurethan* und *Phenylurethan* auf die B. der Polarisationsbilder und konnte feststellen, daß diese Körper die Entstehung der Bilder infolge der Aufhebung der Erregbarkeit des Nervens verhindern. Vf. nimmt an, daß die Ausbildung des Polarisationsbildes und der physiologische Zustand des Nerven Hand in Hand gehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 75—82. 10/10. Straßburg. Physiol. Inst.) BRAHM.

**L. Blum**, *Über den Abbau aromatischer Substanzen im menschlichen Organismus*. Nach Verss. am Normalen u. Alkaptonuriker. Die Verss. beschäftigen sich hauptsächlich mit der Bildungsweise der *Homogentisinsäure* (3,6-Dioxyphenylelessigsäure) aus dem Tyrosin, bezw. Phenylalanin. Vf. untersucht zu diesem Zwecke das Verhalten der *p-Oxyphenylelessigsäure*, der *Hydroparacumarsäure*, des *m-Tyrosins*, *o-Tyrosins* und der *m- u. o-Oxyphenylelessigsäure*. Die *p-Oxyphenylelessigsäure* u. die *Hydroparacumarsäure* bewirkten beim Alkaptonuriker keine Vermehrung der Homogentisinsäure, beim Normalen wird die *p-Oxyphenylelessigsäure* unverändert ausgeschieden, die *Hydroparacumarsäure* konnte teils unverändert, teils als *p-Oxybenzursäure* isoliert werden. *m- u. o-Tyrosin* gehen beim Alkaptonuriker nicht in Homogentisinsäure über, beim normalen Menschen finden sie sich zum Teil in Form der entsprechenden Oxyphenylelessigsäuren im Harn. Ebenso rufen *o- und m-Oxyphenylelessigsäuren* beim Alkaptonuriker keine vermehrte Homogentisinsäureausscheidung hervor, beim normalen Menschen gehen sie unverändert in den Harn über. Aus den Verss. folgt, daß die bei der B. von Homogentisinsäure aus Tyrosin verlaufenden Prozesse (Desamidierung, CO<sub>2</sub>-Abspaltung, Oxydation und Verschiebung der OH-Gruppen) nicht hintereinander, sondern gleichzeitig nebeneinander erfolgen. Vf. weist auf analoge, rein chemische Vorgänge hin (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2031; C. 1903. II. 31; BLANKSMA, Chemisch Weekblad 5. 93—95; C. 1908. I. 1051; KUMAGAI u. WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 297; C. 1908. I. 1051). Dem Abbau des Phenylalanins geht nach der Ansicht des Vfs. wahrscheinlich eine Umwandlung in Tyrosin voraus.

Experimentelles. *m-Tyrosin* (IV). B. analog der ERLLENMEYERSchen Synthese des Phenylalanins u. *p-Tyrosins* durch Kondensation von *m-Oxybenzaldehyd* (1 Mol.) mit *Hippursäure* (1 Mol.) bei Ggw. von entwässertem Na-Acetat (3 Mol.) mit *Essigsäureanhydrid* (3 Mol.). Hierbei bildet sich das *acetylierte Lactimid der m-Oxybenzoylamidozimtsäure* (I). Gelbes Pulver, unl. in W., wl. in Ä., k. A., ll. in Chlf. und in PAe., F. 149° (unkorr.). Mit 10%ig. NaOH entsteht *m-Oxybenzoylamidozimtsäure* (II). Beim Ansäuern mit HCl in kleinen, weißen Krystallen kristallisiert aus 50%ig. h. A.; F. 205—206°. Bei der Reduktion mit 2 $\frac{1}{2}$ %ig. Na-Amalgam in wss. Lsg. entsteht *m-Benzoyltyrosin* (III.), das beim Ansäuern als



Sirup ausfällt. Krystallisiert aus h. W.; F. 180°. Durch 4-stünd. Kochen mit der 40-fachen Menge 20%ig. HCl entsteht unter Abscheidung von Benzoesäure HCl-saures *m*-Tyrosin, beim Versetzen mit  $\text{NH}_3$  fällt das *m*-Tyrosin (IV.). Aus h. W. in krystallinischen Blättchen; F. 280—281°; l. in 120 Tln. k. W. und 22 Tln. h. W., l. in k. verd. Essigsäure, in w. Eg., wl. in 96%ig. A. Das *o*-Tyrosin entsteht in ganz analoger Weise wie das *m*-Derivat aus Salicylaldehyd und Hippursäure bei Ggw. von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. Die Zwischenstufen sind analog: *Acetyl*derivat der *o*-Oxyamidozimtsäurelactimid (mit inkonstantem F.), *o*-Oxybenzoyl-amidozimtsäure (aus h. A., F. 181°) und *o*-Benzoyltyrosin (aus h. W., F. 176°). Als Nebenprod. entsteht bei der Kondensation das von PLOEHL und WOLFRAM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1183) erwähnte *o*-Benzoylamidocumarone (V.), F. 270—271°.



Dieses wird durch Na-Amalgam in alkal. Lsg. mit der *o*-Benzoylamidzimtsäure zum *o*-Benzoyltyrosin reduziert. Die Spaltung der letzteren mit 20%ig. HCl führt zum *o*-Tyrosin. Aus h. W. (1:50) in Krystallen; F. 249—250°; l. in 500 Tln. W., unl. in 96%ig. A., l. in w. Eg. u. Essigsäure. MILLON'S Rk. positiv. Mit  $\text{FeCl}_3$  Violett-färbung. — *o*-Oxyphenylessigsäure,  $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Nachweis im Harn durch Überführung der aus der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -sauren Lsg. mit Ä. extrahierten *o*-Oxyphenylessigsäure in ihr bei 236—237° destillierendes Lacton (vgl. BAYER und FRITSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 974). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 273—98. 22/10. Straßburg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

**Hermann Fühner**, *Über das Schicksal des synthetischen Muscarin im Tierkörper*. Es konnte gezeigt werden, daß das künstliche *Muscarin* nach vollständigem Abklingen seiner Wrkg. im Krötenharn quantitativ wieder ausgeschieden wird. Es schließt sich demnach in seinem Verhalten im Organismus des Kaltblüters dem *Curarin* an. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Suppl. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 208—13. 10/10. Neapel. Physiol. Abt. d. zool. Station.) GUGGENHEIM.

**S. Well**, *Über die natürliche Immunität des Salamanders gegen Krampfgifte (Coryamyrin, Pikrotoxin)*. Auf Grund seiner Unterss. über die *Widerstandsfähigkeit des Salamanders Salamandra maculosa* gegen die Wrkgg. der Krampfgifte schließt Vf., daß die charakteristischen Erscheinungen nach subcutaner Einspritzung von *Coryamyrin* und *Pikrotoxin*, ebenso wie nach Injektion des eigenen Giftes, des *Salamandarins*, später und schwächer auftreten als beim Frosche. Nach intraperitonealen Gaben zeigte es sich, daß *Salamandra maculata* nicht nur gegen das eigene Gift relativ immun ist, sondern daß auch gegen andere Krampfgifte eine bedeutende Widerstandsfähigkeit vorhanden ist. (Arch. f. ex. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 513—16. 10/10.) BRAHM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Heubner und M. Reeb, *Über Menge und Verteilung des Phosphors in einigen Nahrungsmitteln*. Zur Best. trockneten die Vff. eine abgewogene Menge Substanz im Naturzustand bei 85°, später fein gepulvert im Vakuum über  $H_2SO_4$  bis zu konstantem Gewicht, bestimmten in der Trockensubstanz den Gesamt-N nach der alkalimetrischen Methode von NEUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 115; 43. 32; C. 1903. I. 253; 1904. II. 1626) unter Berücksichtigung der Modifikationen von VON WENDT (Skand. Arch. f. Physiol. 17. 211; C. 1905. II. 1109) u. GREGERSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 453; C. 1908. I. 168), extrahierten die gewogene Hauptmenge im Soxhlet mindestens 8 Stdn. lang mit 95%ig. A., destillierten diesen ab, bestimmten im Rückstand nach der gleichen Methode den P, der in lecithinartiger Bindung vorhanden war, trockneten die extrahierte Substanz, stellten die Gewichtsabnahme fest, schwammen in W. auf, kochten einmal auf, filtrierten ab, wuschen dreimal mit h. W. nach, trockneten den Filtrerrückstand, bestimmten den neuen Gewichtsverlust und in einer Probe den noch vorhandenen P (Nucleinsubstanz oder Phosphorprotein). Im wes. Extrakt schieden sie die l. Phosphate mit Magnesia-mixtur ab, glühten den Nd., behandelten ihn bei höherer Temp. mit  $HNO_3$ , fällten die Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures  $NH_4$  und bestimmten sie alkalimetrisch. Das Filtrat des  $NH_4Mg$ -Phosphats trockneten sie ein, verjagten den Rückstand unter gelindem Erwärmen mit etwas  $H_2SO_4$  und viel  $HNO_3$  größtenteils, führten die saure Lsg. in einen Kolben über und bestimmten hier die Phosphorsäure nach NEUMANN. Sie zeigt die Menge P an, die als wasserlöslicher Ester (wohl hauptsächlich *Phytin*, Inositolphosphorsäure) vorhanden war.

	Trockensubstanz in %	In der Trockensubstanz:						In der frischen Substanz:				
		Summa:		als Phosphatid % P	als lösliches Phosphat % P	als wasserlöslicher Ester % P	als Nuclein und Phosphoreiweiß % P	Summa % P	als Phosphatid % P	als lösliches Phosphat % P	als wasserlöslicher Ester % P	als Nuclein und Phosphoreiweiß % P
		direkt bestimmt % P	addiert % P									
Pferdefleisch .	26,0	0,74	0,73	0,15	0,44	0,04	0,10	0,192	0,039	0,114	0,010	0,026
Kuhmilch . . .	12,6	0,84	0,80	0,05	0,25	0,05	0,45	0,106	0,006	0,032	0,006	0,057
Hühnerweiß . .	12,6	0,12	0,11	0	0,02	0,02	0,07	0,015	0	0,003	0,003	0,009
Brot . . . . .	70,1	0,14	0,13	0,01	0,05	0	0,07	0,098	0,007	0,035	0	0,049
Reis . . . . .	87,8	0,11	0,11	0,005	0,005	—	0,10	0,097	0,004	0,004	—	0,088
Kleie . . . . .	98,8	1,47	1,29	0,02	0,25	0,35	0,67	1,452	0,020	0,247	0,346	0,662
Gelbe Rüben . .	13,6	0,40	0,38	0,03	0,20	0,11	0,04	0,054	0,004	0,027	0,015	0,005
Zuckerrüben . .	14,6	0,19	0,19	0,04	0,08	0,05	0,02	0,028	0,006	0,012	0,007	0,003
Grünkohl . . .	12,3	0,48	—	0,07	0,22	(0,09)	0,10	0,058	0,009	0,027	(0,011)	0,012
Weißkohl . . .	8,3	0,31	—	0,06	0,14	(0,07)	0,04	0,026	0,005	0,012	(0,006)	0,003

Die mit verschiedenen Nahrungsmitteln erhaltenen Resultate (von angenähertem Werte) gibt vorstehende Tabelle. Sie zeigt verschiedentlich Differenzen bei verwandten Pflanzen, z. B. enthalten gelbe Rüben doppelt so viele Phosphate, wasserlösliche Ester und Nucleinsubstanzen wie die Zuckerrüben; die Kohlarten zeigen Unterschiede in den Nucleinsubstanzen. Es ließe sich in einem Gemisch von Kuhmilch u. Kleie die zehnfache Menge P in der Nahrung liefern wie in der gleichen Trockensubstanz eines Gemisches von Reis u. Hühnerfleisch. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift 265—72. 10/10. Pharmakol. Inst. d. Univ. Straßburg)

BLOCH.



**Hans Schneider**, *Bemerkungen zu der Publikation von Croner und Schindler: Carbonsäuretablettchen (Diphenyloxalsäureester), ein neues Desinfektionsmittel.* (Vgl. S. 969.) Die Unterschiede in der Desinfektionskraft der Carbonsäuretablettchen nach den Verss. des Vf. einerseits und denjenigen von CRONER u. SCHINDLER andererseits sind durch die verschiedene Ausführung der Desinfektionsverss. (Verwendung von Aufschwemmungen von Agarkulturen in W. durch Vf., Verwendung von Bouillonkulturen durch letztere) bedingt. Vf. begründet diese Unterschiede. Weit wichtiger als die Prüfung mit Bouillonkulturen erscheint übrigens diejenige mit serumbhaltigen Aufschwemmungen. Wenn man die Mittel aus den Desinfektionswrkkg. bei Aufschwemmungen in W. und bei Bouillonkulturen zieht, so ergibt es sich, daß die Tablettchen ungefähr die 3—4-fache Desinfektionskraft im Verhältnisse zur Carbonsäure besitzen. Hiernach dürfte für die praktische Anwendung in den weitaus meisten Fällen die  $\frac{3}{4}$ —1%ige Lsg. des Diphenyloxalesters genügen. Auch die von CRONER u. SCHINDLER beobachtete geringe Einw. auf angetrocknetes Testmaterial ist durch die Verwendung von Bouillonkulturen für die Bereitung der Seidenfäden erklärbar. (Desinfektion I. 170—72. Oktober. [3/10.])

PROSKAUER.

**F. Croner und H. Schindler**, *Erwiderung auf obige Bemerkungen.* Vf. haben bei Nachprüfung der SCHNEIDERSchen Angaben nach der von diesem angegebenen Versuchsanordnung (vgl. vorstehendes Ref.) eine Wrkkg. der Tablettchen, die 6-mal so stark ist, wie die des reinen Phenols, feststellen können. Die Aufschwemmung mit dest. W. stellt jedoch die günstigsten Bedingungen für die Prüfung vor. Aufschwemmung der Bakterien in NaCl-Lsg. erniedrigt die Desinfektionswirkung. Im Gegensatz dazu wurde beim Phenol festgestellt, daß es auf seinen Desinfektionswert nur geringen Einfluß ausübt, ob man dest. W. oder NaCl zur Aufschwemmung der Bakterien benutzt. Beim Arbeiten mit an Seidenfäden angetrockneten Bakterien fanden sich ähnliche Ergebnisse, je nachdem man die Fäden mit Bouillonkulturen oder Aufschwemmungen in NaCl-Lsg. tränkte; auch hier zeigen sich Schwankungen in der Wrkkg. der Tablettchen, konstante Wrkkg. aber beim Phenol. — Bei der Händedesinfektion liegen oft sehr ungünstige Bedingungen für die Einw. der Desinfektionsmittel vor, so daß Vf. sich für berechtigt halten, zu fordern, daß hochprozentigere Lsgg. der Tablettchen, als sie SCHNEIDER angibt, für die Praxis angewendet werden. (Desinfektion I. 172—75. Oktober. [22/10.] Berlin. Inst. f. Infektionskrankheiten.)

PROSKAUER.

**W. Kuntze**, *Studien über fermentierte Milch. I. Yogurth und Mazun.* Zusammenfassende Übersicht mit besonderer Berücksichtigung der im Magen u. Darm vorkommenden „langen“ Milchsäurebacillen, wie *Bacillus bulgaricus*, *Diplostreptococcus*, *Bacillus Mazun* u. a. Vf. vergleicht die in fermentierter Milch (außer im Yogurth u. Mazun auch die im Gioddu z. B. *Bac. sardous*) vorkommenden Mikroben unter Berücksichtigung eigener Befunde mit den im Kälbermagen beobachteten Milchsäurebakterien u. den acidophilen Bakterien des Darmes. Schließlich werden die Gesichtspunkte gekennzeichnet, nach denen eine einheitliche Gruppierung aller dieser Mikroorganismen zu veranlassen wäre. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 737—68. 28/10. [Juli.] Leipzig.)

PROSKAUER.

## Medizinische Chemie.

**H. Gideon Wells**, *Die Chemie der Leber bei Chloroformnekrose.* Bei Lebernekrose infolge von Chloroformnarkose findet eine starke Autolyse der Leberzellen statt, die ihren Ausdruck in der Anwesenheit von freien Aminosäuren, Purinbasen, Proteosen, Peptonen und Polypeptiden in der Leber findet. Einzelne der Amino-

säuren konnte Vf. isolieren. Den Gehalt an unl. P fand Vf. vermehrt, während der Gehalt an unl. S unverändert war. Die Verteilung des N in Gestalt von Mono- und Diaminosäuren in den unl. Eiweißstoffen der Leber ähnelt der Zus. in der n. Leber. Eine fettige Degeneration konnte nachgewiesen werden. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 129—45. Okt. [23/6.] Chicago. Univ. Patholog. Lab.) BRAHM.

**N. P. Krawkow**, *Über die Hedonal-Chloroform-Narkose*. Vf. weist auf die Vorzüge hin, welche die Narkose mit *Hedonal-Äthylpropylcarbinolurethan* + Chlf. gegenüber anderen Narkotika besitzen soll. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Suppl. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 317—26. 10/10. Petersburg. Pharmak. Inst. der militär-med. Akademie.) GUGGENHEIM.

**Frank P. Underhill und Tadasu Saiki**, *Der Einfluß der vollständigen Thyroidectomie und der Thyroideaufütterung auf bestimmte Phasen des intermediären Stoffwechsels*. Auf Grund ihrer Unterss. über den Einfluß der *Schilddrüse* auf den intermediären Stoffwechsel fanden Vf., daß bei Hunden nach vollständiger *Thyroidectomie* die Ausscheidung des  $\text{NH}_3$  im Harn vermehrt wurde ähnlich wie bei Hungertieren. Der N-Gehalt, in Gestalt von *Kreatinin*, *Purinbasen* und *Allantoin* ausgeschieden, deckt sich mit den im Hungerstadium ausgeschiedenen Werten. Ähnlich wie bei hungernden Hunden wurde eine veränderliche, häufig nicht unbedeutliche Menge von *Kreatin* aufgefunden. Nach Entfernung der Schilddrüse sind die Hunde nicht in stande, subcutan injizierte Dextrose auszunutzen, was möglichenfalls durch einen durch die Thyroidectomie bedingten veränderten Gasstoffwechsel veranlaßt wird. Verfütterung von Schilddrüsen bedingt bei gesunden Hunden eine schwache Erhöhung der N-Ausscheidung. Nach großen Dosen zeigte sich bei längerer Anwendung eine erhöhte Ausscheidung von Purin-N und eine geringe P-Ausscheidung. Vf. schließen, daß Thyroideaufütterung eine geringe Änderung der Interrelation der N-haltigen Harnbestandteile bewirkt. (Journ. of Biol. Chem. 5. 225—41. Oktober. [10/7.] Yale Univ. Sheffield Lab. of Physiolog. Chem.) BRAHM.

**Tanzo Yoshida**, *Über den Salzsäuregehalt des Magensaftes bei Anchylostomiasis unter besonderer Berücksichtigung seiner Beziehung zu Anämie und zum Appetit*. Der Säuregehalt im Magensaft des Japaners schwankt nach den Unterss. von CHUJO, INOUE u. HAYASHIMA, NAITO u. a. zwischen 45—49 Säuregraden, die freie HCl von 0,09—0,17%. Nach Vf. ist der Säuregehalt des Magensaftes beim Chinesen der gleiche, wie beim Japaner. Der Gehalt an freier HCl im Magensaft bei Anchylostomiasis war meist n., Subchlorhydrie war selten u. noch seltener Hyperchlorhydrie anzutreffen. Mit einzelnen Ausnahmen nahm mit der Intensität der Anämie der Gehalt an freier HCl ab; der Appetit bei Anchylostomiasis steht im allgemeinen in innigster Beziehung zum Gehalt an freier HCl. (Arch. f. Schiffu. Tropenhyg. 12. 683—97. November. Formosa.) PROSKAUER.

## Pharmazentische Chemie.

**Ed. Schaer**, *Über wechselseitige Beziehungen phytochemischer Studien und pharmakologischer Probleme*. An der Hand von Beispielen bespricht Vf. die Frage nach den Unterschieden in den pharmakologischen Wrkkg. der direkt oder in Form von galenischen Zubereitungen administrierten arzneilichen Rohstoffe und der als wirksame Bestandteile der Drogen präconisierten chemischen Substanz. Desgleichen behandelt Vf. die Frage nach der Verbreitung chemisch analoger und auch physi-



ologisch ähnlich wirkender Mittel gewisser Heilmittelgruppen in den verschiedensten, botanisch oft weit auseinander liegenden Pflanzenstoffen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 482—88. 10/10. Straßburg. Univ. Pharmazent. Inst.)

BRAHM.

**C. J. Reichardt**, *Weitere Mitteilungen über Stomagen*. (Forts. von S. 1377.) Vf. hat Verdauungsverss. mit Stomagen u. citronensäurehaltigen Pepsinlsgg. angestellt u. gefunden, daß ein geringer Prozentsatz an Citronensäure nicht in der Lage ist, die eiweißlösende Wrkg. des Pepsins voll zur Entw. kommen zu lassen. Fraglich ist, ob die Ggw. von Wismutverb. die peptonisierende Wrkg. des Pepsins nicht ungünstig beeinflußt, u. ob nicht eher dem Papayotin die führende Rolle zu kommt. (Pharmaz. Ztg. 53. 889. 7/11. Rußdorf.)

DÜSTERBEHN.

**L. Boyer**, *Torfwatte*. Bericht über den Ursprung, die Gewinnung, Eigenschaften, Wrkg. und Anwendung der in gewissen Torflagern sich findenden, mit „Torfwatte“ bezeichneten Pflanzenfasern, welche in der Tierheilkunde und als Bestandteil von hygienischen Geweben Verwendung finden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 566—76. Okt.)

DÜSTERBEHN.

**Em. Perrot und A. Goris**, *Über die Eisenhutpräparate (Aconitum napellus) des neuen Kodex*. Der neue Kodex enthält ein alkoh. Extrakt aus der Wurzel, eine Tinktur aus der Wurzel, eine Alkoholatur aus frischen Blättern u. einen Sirup. Das Extrakt soll 1%, die Tinktur 0,50% Gesamtalkaloide enthalten; für die Alkoholatur ist ein bestimmter Alkaloidgehalt nicht vorgeschrieben. Ein zu starkes Extrakt ist mit wss. Queckenextrakt (*Triticum repens*), eine zu starke Tinktur mit A. auf den richtigen Gehalt zu verd. Um Präparate von gleichmäßiger äußerer Beschaffenheit zu erhalten, ist es nach Ansicht der Vf. wünschenswert, anstatt des alkoh. Extraktes ein trocknes Extrakt oder ein Fluidextrakt von bestimmtem Alkaloidgehalt einzuführen und die Tinktur durch Auflösen des Extraktes in 90%ig. A. bereiten zu lassen. Außerdem ist für die Alkoholatur ein bestimmter Alkaloidgehalt vorzuschreiben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 584—88. Okt.)

DÜSTERBEHN.

**Hermann Emde**, *Zur Kenntnis der Kresole des Handels*. V. *Cresolum crudum* und die *m-Kresolbestimmung nach Raschig*. (Vgl. EMDE und RUNNE, S. 1460.) Vf. formuliert die im Apothekenlaboratorium zu befolgende Arbeitsweise bei der Best. des *m-Kresols* nach RASCHIG und schlägt vor, den Kp. des *Cresolum crudum* derart festzulegen, daß bei der Dest. von 50 g Rohkresol aus einem Kolben von ca. 70 ccm Rauminhalt bei etwa 200° mindestens 46 g innerhalb zweier Grade übergehen sollen. (Apoth.-Ztg. 23. 817. 7/11. Braunschweig. Pharm. Lab. der Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

**F. Zernik**, *Ein verfälschtes Acet-p-aminosalol*. Ein Acet-p-aminosalol (Salophen) der Société chimique de l'Avanchet in Vernier-Genf erwies sich bei der näheren Unters. als ein Gemisch von 75% Acet-p-aminosalol und 25% Acetanilid. (Apoth.-Ztg. 23. 817. 7/11. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

### Agrikulturchemie.

**L. Seidler und A. Stutzer**, *Untersuchungen über die durch Hafer in den einzelnen Vegetationsperioden bewirkte Aufnahme und Abgabe von Nährstoffen*. Die Befunde von WILFARTH, RÖMER u. WIMMER (Landw. Vers.-Stat. 63. 1; C. 1906.

I. 72) haben die Unters. von in Töpfen auf 2 verschiedenartigen Böden gezogenen Haferpflanzen in 4 Vegetationsstadien veranlaßt. Mit N und  $P_2O_5$  wurde ziemlich stark, mit  $K_2O$  in ansteigenden Mengen gedüngt. Hierbei wurde gefunden, daß der Stickstoff, mit Ausnahme eines Falles, mit beginnender Reife eine nicht unerhebliche Rückwanderung in den Boden erfährt, deren Höhe durch die Kaligabe nicht beeinflusst wurde. Der Höchstbetrag an Kali wurde ausnahmslos in der 3. Ernte gefunden; zur Zeit der vollen Reife war eine zum Teil recht beträchtliche Menge in den Boden gewandert, auch bei  $K_2O$ -freier Düngung. Die Höhe der  $K_2O$ -Düngung beeinflusst den Wiederaustritt des Kalis, doch in verschiedener Weise. *Natron*, *Kalk* und *Phosphorsäure* wanderten nur in vereinzelt Fällen in geringer Menge in den Boden zurück. (Journ. f. Landw. 56. 273—78. 17/10.) MACH.

**Max Wagner**, *Versuche über den Einfluß verschiedener Ernährungsverhältnisse auf den Verlauf der Nährstoffaufnahme und den morphologischen Bau der Pflanze*. Vf. hat in zweijährigen Vegetationsverss. mit Senf, Buchweizen, Gerste, Hafer auf nährstoffarmen, auf die Nährstoffzufuhr gut reagierenden Böden den Einfluß verschieden starker Düngungen auf den zeitlichen Verlauf der Nährstoffaufnahme, auf das Verhältnis zwischen oberirdischer Substanz u. Wurzelmasse u. auf die Mengen der während der verschiedenen Vegetationsstadien in den Pflanzen enthaltenen Nährstoffe studiert. Als Hauptergebnisse dieser Verss. sind hervorzuheben: Mit fortschreitender Entw. der Pflanzen hat sowohl die B. von oberirdischer Substanz, als die der Wurzelmasse sich gesteigert; erstere in erheblich stärkerem Maße. Die Düngung ist von wesentlichem Einfluß auf das Verhältnis zwischen Wurzelmasse und oberirdischer Substanz; je reicher die Düngung, desto mehr steigert sich der Sproßertrag im Vergleich zum Wurzeletrag. Ein begünstigender Einfluß der einzelnen in der Düngung gegebenen Nährstoffe auf die Wurzelbildung war in keinem Falle zu erkennen. Die Wurzelbildung wurde um so mehr gesteigert, je mehr die Pflanzen nach einem der 3 Nährstoffe (N,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ) hungerten. Die Anpassungsfähigkeit der Pflanzen an gegebene Ernährungsbedingungen, die in dem verschiedenen Verhältnis von Sproß zu Wurzel je nach der Intensität der Ernährung zum Ausdruck kommt, ermöglicht es den hierzu besonders befähigten Pflanzen, zu denen die Kulturpflanzen gehören, anderen Pflanzen (Unkräutern) den Rang streitig zu machen. Das SCHWENDENERSche Gesetz der Stoffersparnis bestimmt nicht nur den mechanischen, sondern auch den morphologischen Bau der Pflanze im Interesse einer möglichst großen Produktion an Früchten.

Im Zusammenhang mit dem namentlich durch N-Hunger beschleunigten Schwinden des Chlorophylls gegen die Reife hin, steht die Beobachtung, daß die nicht mit N und die gar nicht gedüngten Pflanzen weitaus am meisten organische Substanz bis zu ihrem letzten Vegetationsstadium verloren haben. Vf. hat ebenfalls (vgl. vorstehendes Ref.) eine Auswanderung von Nährstoffen in den Boden beobachtet, die hier besonders bei Kali u.  $P_2O_5$ , vielleicht auch bei N, festgestellt wurde. Weitere Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Düngung auf die Erträge, auf den Gehalt der Erntesubstanz u. der einzelnen Pflanzenteile an Nährstoffen, auf die Menge der aufgenommenen Nährstoffe, die Ausnutzung der Düngemittel und auf das Verhältnis von Stroh zu Körnern siehe Original. (Landw. Vers.-Stat. 69. 161—233. 15/10. Darmstadt. Landw. Vers.-Stat., und Zürich. Lab. f. allg. Bot. u. Pflanzenphysiol.)

MACH.

**K. Andrlik** und **J. Urban**, *Der Nährstoffverbrauch der Rübe im 1. Vegetationsjahre und seine Beziehung zum Zuckergehalte der Wurzeln*. III. Bericht. Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. S. 436) teilen Vf. die Resultate ihrer Verss. über den *Phosphorsäureverbrauch der Rübenpflanze* im 1. Vegetationsjahre mit. Auf Grund dieser praktischen Verss. konnten Vf. feststellen, daß die *Zuckerrübe* im



1. Vegetationsjahre verschiedene Mengen  $P_2O_5$  verbraucht. Diese Menge wird durch die Düngung, den Reichtum des Bodens an  $P_2O_5$ , die Menge der Ndd. während der Vegetation und durch die Eigenschaften der Samen beeinflusst. Zu einer Ernte von 400 Doppelzentnern an Rübenwurzeln wurden bei normaler Vegetation 51,7 bis 87,8 kg  $P_2O_5$ , bei abnormaler Trockenheit durchschnittlich 48,6 kg verbraucht. Ein und derselbe Samen weist in verschiedenen Jahren und Böden einen verschiedenen  $P_2O_5$ -Gehalt auf. Zur B. von 100 Teilen Zucker werden ebenfalls je nach dem Charakter des Samens, Bodens und der Witterung verschiedene Mengen  $P_2O_5$  verbraucht, im Durchschnitt 0,95 Teile  $P_2O_5$ . In der Wurzel waren durchschnittlich 48,4% der ganzen verbrauchten  $P_2O_5$ -Menge abgelagert. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 83—94. Nov. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

Otto v. Czadek, *Über Melassefutter*. Da die Melassefuttermittel häufig aus wertlosen Aufsaugematerialien hergestellt, die Wertbestimmungsmethoden aber sehr ungenau sind, empfiehlt Vf., die bisherige Gehaltsgarantie zu verlassen und die Melassefuttermittel wie alle anderen künstlichen Futtermittel nach ihrem Gehalt an Nährstoffen zu behandeln. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 775—77. Oktober. K. K. Landw.-bakteriolog. u. Pflanzenschutzstation.) BRAHM.

### Analytische Chemie.

Klut, *Über vergleichende Härtebestimmungen im Wasser*. Nach den vergleichenden Verss. des Vf. kommt zur genauen Härtebest. die gewichtsanalytische Methode einzig und allein in Betracht. Zur raschen Best. der Gesamthärte eines W. ist die CLARKSche Seifenmethode zu empfehlen; sie gibt in geübter Hand selbst bei harten und magnesiareichen WW. für die Praxis brauchbare Resultate. — Die maßanalytische Best. nach WARTHA-PEEIFER-LUNGE steht hinsichtlich der Genauigkeit der CLARKSchen Seifenmethode entschieden nach. Auch ist sie wesentlich umständlicher als diese. Bei Alkalicarbonat enthaltenden WW. ist sie nicht brauchbar, für Nichtchemiker im allgemeinen zu kompliziert. — Die Best. der vorübergehenden (Carbonat-) Härte wird am besten nach LUNGE durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. S. unter Anwendung von Methylorange als Indicator in der Kälte ausgeführt.

Entsprechend dem schon von anderer Seite gemachten Vorschlage empfiehlt Vf. die Einführung der Bezeichnung Carbonathärte für den jetzt üblichen Ausdruck „temporäre Härte“ und ferner für „permanente Härte“ die Bezeichnung „Mineralsäurehärte“. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Heft 10. 75—85. Novemb. Berlin.) PROSKAUER.

Klut, *Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure im Wasser und Abwasser*. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Heft 10. 86—101. Nov. Berlin. — C. 1907. II. 1758.) PROSKAUER.

G. Denigès, *Das Mercuronitrat als mikrochemisches Reagens auf Arsen*. (Forts. von S. 1633.) Unter geringer Abänderung der l. c. angegebenen Arbeitsweise läßt sich auch das Mercuronitrat zum mikrochemischen Nachweis des As verwenden. Das Reagens bereitet man durch Verreiben von 10 g krystallisiertem Mercuronitrat mit 10 g  $HNO_3$ , D. 1,39, und Verdünnen der M. mit 100 ccm W. Das Eindunsten der arsensäurehaltigen Fl. wird in der l. c. angegebenen Weise durchgeführt. Zum Unterschied gegen die frühere Arbeitsweise gibt man auf diesen Rückstand zunächst einen Tropfen  $NH_3$  und dampft die M. von neuem völlig ein. In die Mitte des erkalteten Rückstandes bringt man nun in der l. c. beschriebenen Weise ein

Tröpfchen des Reagenses, verteilt dasselbe nach 2 Minuten mit der fein ausgezogenen Spitze eines Glasstabes auf der gesamten Oberfläche des Rückstandes derart, daß der Stab die Oberfläche des Glases ständig reibt, ohne sie zu ritzen, wobei man die Spitze des Glasstabes 20—30 mal eine ununterbrochene kreisende Bewegung in der feuchten Zone beschreiben läßt. Nach weiteren 2 Minuten betrachtet man das Präparat u. Mk. Bei Ggw. von As sieht man außer dicken, rautenförmigen Massen und häufig fächerförmig angeordneten, gelblichbraunen Kryställchen Gruppierungen in Form von nahezu farblosen, an beiden Enden abgerundeten Tafeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 744—45. [26/10.\*].) DÜSTERB.

**J. Bougault**, *Einwirkung der nascierenden unterjodigen Säure auf die ungesättigten Säuren*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. I. 1175. 1458; II. 867). Nachzutragen ist folgendes. *Volumetrische Best. einiger  $\beta,\gamma$ -Äthylen-säuren auf jodometrischem Wege*. Die meisten  $\beta,\gamma$ -Äthylen-säuren der allgemeinen Formel  $R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ , z. B.  $\beta,\gamma$ -Hydropiperinsäure, lassen sich jodometrisch bestimmen, wenn man die S. in einem geringen Überschuß von  $KHCO_3$  löst, einen Überschuß von Jodjodkaliumlg. zusetzt, nach 24 Stdn. mit HCl ansäuert, einige ccm Chlf. hinzugibt und mit Thiosulfat titriert. Jedes Mol. S. verbraucht 2 Atome Jod. Die Phenylisocrotonsäure und deren Analoga liefern dagegen nur in Ggw. von Soda richtige Resultate, d. h. 1 Mol. S. verbraucht hier 4 Atome Jod. Andere SS., wie z. B. die Hydrobenzalbrenztraubensäure,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot COOH$ , sind weder auf die eine, noch auf die andere Art zu titrieren. Diejenigen SS., welche sich jedoch titrieren lassen, können auch in Ggw. von organischen SS., welche unter den Versuchsbedingungen mit Jod nicht reagieren, bestimmt werden. (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 296—312. Nov.) DÜSTERBEHN.

**C. Fleig**, *Farbenreaktionen der Kohlenhydrate, beruhend auf der Bildung von Furfurol. Reaktionen mit Indol und Carbazol*. (Vgl. S. 1699 u. 1700.) Indol und Carbazol geben mit den Kohlenhydraten in Ggw. von HCl oder  $H_2SO_4$  besonders intensive Farbenrkk. Bedingung ist die Abwesenheit solcher Eiweißstoffe, die bei der sauren Hydrolyse Furfurol bilden. Das Indol wird in verd., etwa 1%<sub>100</sub>ig. alkoh. Lsg., das Carbazol in kalt gesättigter alkoh. Lsg. angewandt. Das Indol gibt sowohl in Ggw. von  $H_2SO_4$ , wie in Ggw. von HCl positive Rkk., jedoch ist die HCl vorzuziehen. Man versetzt 0,5 ccm der verd. Zuckerlg. mit 3—4 ccm reiner HCl, erhitzt die Fl. einen Augenblick zum Sieden, wobei das Gemisch sich nicht färben darf, und gibt 3—4 Tropfen Indollsg. hinzu. Je nach der Menge u. Art des vorhandenen Kohlenhydrats entsteht eine schöne orangegelbe bis orangerothe Färbung, bei sehr stark verd. Zuckerlgg. eine blaßgelbe Farbe mit schwach ziegelroter Nuance. Gibt die Zuckerlg. bereits beim Erhitzen mit der HCl eine Färbung, so ist die Zuckerlg. entsprechend zu verdünnen, bezw. weniger HCl anzuwenden. Die Rk. tritt noch mit 1—2 Tropfen einer Saccharoselsg. 1 : 10000 u. W. ad 0,5 ccm ein. Besonders gut erhält man die Rk. mit Xylose, Arabinose, Rhamnose, Glucose, Lävulose, Sorbose, Galaktose, Maltose, Lactose, Saccharose, Melezitose und Raffinose, weniger deutlich mit Mannose. Eine positive Rk. geben ferner Inulin, Dextrin, Stärke, Glykogen, Cellulose, Glucuronsäure, Pektin, Pektinsäure, die Gummiarten und Glucoside, dagegen ist die Rk. negativ beim Inosit u. den rein alkoh. Zuckerarten, mit Ausnahme von Mannit. Wird die Indolrk. in Ggw. von  $H_2SO_4$  ausgeführt, so muß gleichzeitig ein blinder Vers. angestellt werden.

Die Carbazolrk. wird in der Weise angestellt, daß man 0,5 ccm der Zuckerlg. (ev. weniger) mit 1—2 Tropfen der Carbazollsg. und 1 ccm reiner  $H_2SO_4$  versetzt, worauf an der Berührungsstelle der beiden Fl. mehr oder weniger rasch ein violetter Ring erscheint, dessen Farbe sich beim Umschütteln der ganzen Fl. mitteilt.



Die gleichzeitige Vornahme eines blinden Vers. ist hier Bedingung. Stark verd. Zuckerlsgg. rufen eine blaß violettblaue bis malvenartige Färbung hervor. Dieselben Kohlenhydrate, welche mit Indol eine positive Rk. geben, rufen auch mit Carbazol die erwähnte Farbenrk. hervor, die übrigens etwas weniger empfindlich ist, als die Indolrk. — Auch Resorcin, Orcin, Phloroglucin, Brenzcatechin u. Pyrogallol geben in Ggw. von  $H_2SO_4$  mit den meisten Kohlenhydraten schöne Farbenrk. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 385—92. 1/11.)

DÜSTERBEHN.

**J. Galimard**, *Die Irrtümer, zu welchen die spontane Entrahmung der Milch führen kann.* Vf. berichtet über einen Fall von spontaner Entrahmung. Die Milch hatte von 7 $\frac{1}{2}$  Uhr morgens bis 4 $\frac{1}{2}$  Uhr nachmittags in 25 l großen Kannen gestanden, war vor dem Verkauf nicht umgeschüttelt worden und hatte sich in einen rahmreichen oberen u. einen rahmarmen unteren Teil getrennt. In dieser unteren Schicht hatte der Rahmgehalt um 45 $\frac{0}{10}$  abgenommen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 397—400. 1/11.)

DÜSTERBEHN.

**Carl L. Alsberg**, *Beiträge zur Kenntnis der Guajacreaktion.* Vf. stellte fest, daß man bei Bläuung von Guajacslg. +  $H_2O_2$  in vielen Fällen nicht auf eine Oxydase-, bezw. Peroxydasewrkg. schließen darf. Viele Chloride, darunter auch die Alkalichloride, verursachen in Ggw. von  $H_2O_2$  Bläuung der Guajacslg., während Sulfate oder Nitrate dies nicht tun. Verd.  $CuCl_2$ -Lsg. +  $H_2O_2$  gibt die Guajacrk., während diese mit Cl-freier  $CuSO_4$ -Lsg. +  $H_2O_2$  negativ ausfällt. Auch das Metall wirkt in bestimmten Fällen katalytisch ( $Fe^{+++}CO^{++}$ ). Vf. nimmt an, daß das Hämoglobin die Guajacsaure bläut, weil es in Ggw. von  $H_2O_2$  Fe abspaltet, das die S. direkt oder durch Katalyse oxydiert. Hämocyaninlsgg. aus dem Blute niederer Vertebraten (*Limulus*, *Ostrea*) wirken durch ihren Gehalt an  $CuCl_2$ . Vf. hält aus diesen Gründen die Guajacrk. zum *Nachweis von Oxydasen und Peroxydasen* ganz ungeeignet, da katalytische Vorgänge durch irgend ein einfaches Agens (Fe, Cu, Mn, Al, Cl etc.) schwer auszuschließen sind. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 39—53. 10/10. [Mal.] Boston. Depart. of biol. Chemistry, HARVARD Med. School.)

GUGGENHEIM.

**Paul Dutoit und Marcel Duboux**, *Bestimmung der flüchtigen Basen im Wein.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1382. Vgl. auch S. 1743 u. 1896.) Nachzutragen ist folgendes. 100 ccm des fraglichen Weines versetzt man mit 60—70 ccm 20%iger Natronlauge, destilliert 100 ccm ab u. bestimmt die Neutralisationskurve bei 25° unter Verwendung von nicht platinieren Elektroden. Man erhält die Gesamtmenge an flüchtigen Basen durch Multiplikation der Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl mit 3,33. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 703—6. 31/10. Lausanne. Lab. f. physik. Chem. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

**C. Zahn und K. Reichle**, *Untersuchungen über die Wirkungsweise des Kremerschen Apparates (Gesellschaft für Abwässerklärung m. b. H., Berlin).* Die *Ausscheidung der suspendierten Stoffe* aus dem Charlottenburger Kanalwasser war in beiden geprüften Apparaten nahezu die gleiche. Nur bezüglich der *Fettabscheidung* hatte die Vorrichtung bei dem einen App. mehr geleistet, wahrscheinlich weil bei diesem die Belastung eine geringere war. Die Entfernung der suspendierten Stoffe aus dem Abwasser kann eine gute genannt werden; die Schlammansammlung in den Schlammräumen der Vorrichtung vollzog sich bei dem einen App. im großen und

ganzen selbsttätig, bei dem 2. App. durch die eingebaute mechanische Abstreichvorrichtung. Schwierigkeiten bei der Bedienung der letzteren Einrichtung traten nicht hervor und der Betrieb derselben war ein sehr einfacher. Die Entfernung des Schlammes aus den Schlammräumen am Schlusse der Verss. war durch die Schlammableitung allein nicht vollständig zu erreichen. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbereit. Heft 10. 1—25. Nov. Berlin.) PROSKAUER.

**K. Reichle und C. Zahn**, *Bericht über die Prüfung des Trommelfilters von A. u. A. Lehmann A.-G. in Niederschöneeweide bei Berlin (D.R.G.M. Nr. 299895)*. Das Filter (Fasernfänger) hat den Zweck, die Abwässer der oben genannten Fabrik, welche Plüsch, Tuche u. Krimmer herstellt, von suspendierten Stoffen zu befreien und diese letzteren, soweit sie wieder verwertbar sind, von neuem zu verarbeiten. Die aus einzelnen, mit Messingdrahtgewebe überzogenen Ringen bestehende Siebtrommel ist mit der hinteren Vollwand auf einer horizontalen Welle aufmontiert, die maschinell angetrieben wird. Durch die Siebe fließen die Abwässer hindurch. — Mit den Fabrikabwässern angestellte Verss. ergaben, daß es für größere Walkerei-, Wasch- und ähnliche Betriebe vorteilhafter ist, die konz. Seifenwässer getrennt von den nachfolgenden Spülwässern abzuleiten und zu sammeln, wodurch die *Wiedergewinnung der Fettsäuren, bezw. der Seife* aus den Abwässern ermöglicht wird. Bezüglich der Einzelheiten in der Konstruktion und im Betriebe des hier geprüften Trommelfilters sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbereit. Heft 10. 102—15. Nov. Berlin.) PROSKAUER.

**B. Weldert und Käte Röhlich**, *Die Bestimmung der Fäulnisfähigkeit biologisch gereinigter Abwässer*. Die Methoden zur *Best. der Fäulnisfähigkeit, welche auf dem direkten Nachweis von Eiweißstoffen oder deren Spaltungsprodd. beruhen*, z. B. mittels MILLONS Reagens, der GRIESSchen oder der Biuretreakt., sind praktisch nicht brauchbar; dahin gehört auch der sog. „Hamburger Test“ (Gesundh.-Ing. 30. 165; C. 1907. II. 737). Zur 2. Gruppe gehören alle diejenigen Verf., welche eine während des Vorganges der Fäulnis auftretende charakteristische Rk. herausgreifen und sie als Kriterium für diese selbst benutzen. Hierher sind zu zählen die verschiedenen Bestat. der O-Zehrung, die Methylenblaumethode (SPITTA u. WELDERT, Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbereit. 6. 160; SELIGMANN, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankb. 56. 370; C. 1906. I. 711; 1907. II. 842), die, in sinngemäßer Weise angewendet, als ein wertvolles Hilfsmittel bei der Kontrolle biologischer Anlagen gelten kann, ferner der Nachweis des Auftretens von  $H_2S$  in der 10 Tage lang beobachteten Probe (bei Zimmertemp. oder 22°). Dieses letztere Verf. haben Vf. weiter für den vorliegenden Zweck ausgebaut, da die heute übliche Best. durch Bleipapier einmal recht lange Zeit bis zur Erlangung definitiver Ergebnisse erfordert, sodann aber viele Unbequemlichkeiten besitzt. Dagegen kann der zeitliche Verlauf der Fäulniserscheinungen bei biologisch gereinigten Abwässern durch Bebrütung bei 37° erheblich beschleunigt werden.

An Stelle des Nachweises des freien  $H_2S$  kann unter n. Verhältnissen, ohne eine für praktische Zwecke in Betracht kommende Abweichung der Ergebnisse befürchten zu müssen, derjenige des *Gesamtschwefelwasserstoffs* (gebundenen + freien  $H_2S$ ) treten, wenn man anstatt der Bleirk. die CAROSche Methylenblaurk. anwendet, wozu Vf. eine Mischung der drei dazu nötigen Reagenzien benutzen. 1 g p-Amidodimethylanilin wird in 300 ccm konz. HCl (D. 1,19) gelöst, der Lsg. werden 100 ccm einer 1%ig. Ferrichloridlsg. zugefügt. Diese Lsg. ist haltbar, wenn die Aufbewahrung in brauner, mit Glasstopfen verschlossener Flasche in diffusom Lichte oder besser im Dunkeln geschieht. Die unterste Grenze für den Nachweis des  $H_2S$  mittels der CAROSchen Rk. wurde für Abwasser als bei 0,56 mg in 1 liegend (entsprechend



einer Verdünnung von 1800000) gefunden. Bei 0,5—1 mg  $H_2S$  im l wird die Fl. gelblichgrün, bei 1—3 mg grünlich, bei 3—6 mg grünlichblau, bei 6—125 mg blaugrün und bei 125—280 mg blau. Die Verss. wurden so angestellt, daß die betreffende Abwasserprobe in mit Glasstöpseln geschlossenen Flaschen von 250 ccm Inhalt 24 Stdn. bei 37° bebrütet und ein aliquoter Teil davon im Reagirrohr mit dem Reagens versetzt wurde.

Von 250 auf diese Art bei 37° geprüften Proben ließ sich bei 102 Bildung von  $H_2S$  nachweisen; wurde die Best. mittels Bleipapiers vorgenommen, so zeigte dasselbe in 98% der beobachteten Fälle die Ggw. von  $H_2S$  an. Letztere Rk. trat aber nur in 10% der Proben nach 24-stgd. Bebrütung, beim Rest erst nach zum Teil sehr viel längerer Bebrütungsdauer ein. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Heft 10. 26—41. Nov. Berlin.) PROSKAUER.

**K. J. Beskow, Über die Gasbewegung in Meyers Tangentialkammern.** Der Vf. hat Unterss. angestellt, aus denen hervorgeht, daß die tangentielle Gasbewegung im größten Teil der Kammer, sowohl oben wie unten, bis in die Nähe vom Zentrum vorherrschend ist. Er gibt eine Methode an, auch bei anderen Gelegenheiten als in der Schwefelsäurefabrikation die horizontale Richtung von Gasströmen zu untersuchen. Näheres darüber siehe im Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2312—15. 6/11. [29/9.] Filialfabrik Limhamn d. Skanska Superfosfat & Svafvelsyrefabriks Akt. Helsingborg.) BLOCH.

**F. Bölling, Silundum, ein neues Erzeugnis des elektrischen Ofens.** (Vgl. auch S. 1792.) Silundum (silicierte Kohle) ist eine besondere Form von Siliciumkohlenstoff; es entsteht, wenn Kohle im Si-Dampf bei hoher Temp. (1800—1900°) geglüht wird. Die Kohlestücke werden in amorphes Carborundum (mit etwas Sand) oder in eine Mischung von Kohle u. Sand gelegt u. im elektrischen Ofen (wie bei der Carborunddarst.) erhitzt. Die Gegenstände können in den verschiedensten Formen u. ganz siliciert oder nur mit einem Überzug von Silundum erhalten werden. Silundum hat im allgemeinen die Eigenschaften des Carborundums, ist sehr hart, hält hohe Temp. aus, widersteht dem Angriff von k. SS. und h. OI und ist Leiter der Elektrizität; sein Widerstand ist wesentlich höher als der der Kohle. Die Härte hängt von der bei der Darst. angewandten Temp. und von der Menge des von der Kohle aufgenommenen Si ab. Die Belastungsfähigkeit ist sehr hoch. Silundum ist nicht schmelzbar; es hält hohe Temp. aus, ohne sich zu oxydieren; bei 1750—1800° scheidet sich das Si in Dampfform aus und verbindet sich mit dem O der Luft zu  $SiO_2$ , und Kohle, bezw. Graphit bleibt zurück. Der elektrische Widerstand ist bei Darst. aus poröser Kohle größer als bei Darst. aus sehr harter Kohle. — Es soll Verwendung finden zum elektrischen Kochen u. Heizen (statt Platin) in Rostform, zum Schmelzen von Metallen, für elektrische Muffeln, Laboratoriumsöfen, als Elektroden zur Darst. von Ferrosilicium, als silicierter Koks zum Ersatz für Ferrosilicium, als Belastungswiderstand. Es kann vernickelt u. emailliert werden. Von geschm. Metallen, besonders Eisen, wird es zerstört. Derartige Apparate dürfen nur außen siliciert sein. (Chem.-Ztg. 32. 1104—5. 11/11.) BLOCH.

**J. G. Maschhaupt, Violettfärbung von Glas unter dem Einfluß des Lichtes.** (Vgl. Chemisch Weekblad 4. 347; C. 1907. II. 496.) Ein Stück Glas, welches durch hohen Mn-Gehalt und durch As-Gehalt ausgezeichnet war, wurde zur Hälfte verdeckt, zur Hälfte dem Sonnenlicht ausgesetzt. Bereits nach 10 Tagen war bei der belichteten Hälfte Violettfärbung zu beobachten; im Laufe einiger Wochen nahm diese Färbung außerordentlich an Intensität zu. (Chemisch Weekblad 5. 807—8. 7/11. Groningen.) HENLE.

**Ernst Stern**, *Neue Untersuchungen über Zement*. (Vgl. S. 268 u. 1137.) Nach **MARTENS** (Mitt. K. Techn. Vers.-Anst. Berlin 1897. 109) ist das Abbinden des Zementes durch Lösungs- und Quellungsvorgänge gekennzeichnet; sobald die Lsg. gesättigt, bezw. übersättigt ist, beginnt die Krystallbildung, und durch die damit verbundene Wasserbindung oder auch durch deren Verdunstung wird die gallertartige Lösung fest. Für das Vorhandensein von Kolloiden spricht auch folgender Versuch: Schüttelt man Zement oder ein reines Aluminat mit W., so geht Kalk u. Tonerde in Lsg. Dialysiert man fein gepulvertes Aluminat, so ist im Dialysat nur Kalk, keine Tonerde nachzuweisen. Da Gelatine den Abbindevorgang stark verzögert, so suchte Vf. mit Anwendung von Gelatine Einblick in das Gefüge von B zu gewinnen. Der in eine 2%ige filtrierte Gelatinelsg. eingebettete grobkörnige Zement trocknet auf dem Objektträger allmählich ein, und es wird so eine durchsichtige, festhaftende Schicht gewonnen, die tagelanges Lagern in W. oder Salzlsgg. verträgt, ohne sich abzulösen.

Nach den so gemachten Beobachtungen deutet der Vf. die Vorgänge im Gefüge B folgendermaßen: Das Zementkorn, das mit W. in Berührung kommt, umgibt sich mit einer sehr schmalen Zone, die anfangs vorwiegend kolloidalen Charakter zeigt (Abbinden). Nach und nach beginnt die Krystallausscheidung —  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ , Aluminate und Silicate (Erhärten). — Bei wochenlanger Dialyse geht immer wieder Kalk in das Dialysat über. Der flockige Rückstand enthielt, bei 110° getrocknet, 41%  $\text{CaO}$ , 30%  $\text{SiO}_2$ , 8,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei Anwendung von Meerwasser ist das Präparat nach 24 Stdn. unverändert, erst nach mehreren Tagen beginnt die Krystallausscheidung. In W. gel. Dicarbonate begünstigen die Krystallausscheidung, freie  $\text{CO}_2$  hindert sie; auch ändert sich das Verhalten bei Zusatz von 1%  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  oder anderer l. Sulfate (Bilder s. Original). Das Süßwasserpräparat bildet also einen Indicator für den normalen Verlauf des Erhärtens. In gipsreichem W. bleibt die Krystallbildung zurück. Gips tritt mit dem Aluminat des Zements in Rk. Schüttelt man gleiche Mengen Aluminat,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO}$ , mit gleichen Mengen a) von dest. W. und b) Gipswasser, so ist im Filtrat von a Tonerde neben Kalk, im Filtrat von b keine Tonerde nachweisbar. Gips verzögert das Abbinden, wohl wegen der Schwerlöslichkeit des Aluminats in Gipswasser. Die verzögernde Wrkg. von verd.  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. auf das Abbinden ist wohl auf die B. der Verb.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO}$ ,  $2\text{CaCl}_2$ ,  $16\text{H}_2\text{O}$  von **CANDLOT** zurückzuführen. (Chem.-Ztg. 32. 1029—31. 21/10. Materialprüf.-Amt Groß-Lichterfelde, Abt. für Metallographie.)

BLOCH.

**E. Heyn und O. Bauer**, *Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässerige Lösungen*. (Stahl u. Eisen 28. 1564—73. 28/10. — C. 1908. I. 2063.)

BLOCH.

## Patente.

**Kl. 30h. Nr. 204362** vom 17/10. 1907. [17/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 180113 vom 2/12. 1905.)

**Eduard Meyer**, Friedrichswerth i. Th., *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Teerprodukte aus Getreidekörnern*. Das Verf. des Hauptpatents erzeugt die schwefelhaltigen Teerprod. aus Getreidekörnern durch Verschwelen der letzteren in Mischung mit Schwefel, wobei indessen ein teilweises Verbrennen des Schwefels u. der gebildeten empyreumatischen Stoffe eintritt; um dieses zu vermeiden, werden nun den Getreidekörnern gleich nach oder mit dem Schwefelzusatz von ungefähr



10 Teilen auf 90 Teile Getreidekörner noch etwa 10—20% geeignete *Mineralsalze*, wie *phosphorsaurer Kalk*, *Eisenoxydverb.* u. dgl. in Form feinsten Pulver zugesetzt, die als unverbrennliche Stoffe auf den Schwelprozeß dämpfend und gleichzeitig durch Fernhaltung von Sauerstoff oxydationsverhindernd wirken. Der phosphorsaure Kalk oder auch andere anorganische Stoffe, wie Eisenoxydverb. nehmen an der Rk. des h. organischen Röstgutes mechanisch und anscheinend auch chemisch teil. Ihre Wrkg. wird durch vorheriges Erhitzen auf etwa 300° beschleunigt. Die Erzeugnisse des neuen Verf. sollen ebenso wie die Prodd. des Hauptpat. als Zusatzstoffe zu menschlichen und tierischen Nahrungsmitteln event. in reiner Form als medizinische oder gewürzhafte Diätetika dienen.

**Kl. 30 h. Nr. 204448** vom 26/1. 1906. [21/11. 1908].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines die Ermüdung hemmenden Körpers.** Die Darst. dieses dem *Ermüdungstoxin* entgegengesetzt wirkenden Körpers geschieht durch weitgehenden Abbau des Eiweißes und besteht darin, daß man Eiweiß zunächst in bekannter Weise bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temp. mit schwachen SS. oder Alkalien mit oder ohne Zusatz eines gelinde wirkenden Oxydationsmittels oder auch mit letzterem allein oder mit einem elektrischen Strom abbaut und dann das erhaltene Reaktionsprod. behufs Zerstörung des vorhandenen Ermüdungstoxins auf höhere Temp. erwärmt, bezw. bis zum Kochen erhitzt. Die Abtrennung des wirksamen Körpers von den anderen Spaltungsprodd. des Eiweißes geschieht dann dadurch, daß man die wie vorstehend erhaltene Reaktionsmasse der Dialyse unterwirft und das Dialysat nach dem Eindampfen mit entsprechenden Lösungsmitteln extrahiert. Der Hemmungskörper zeigt Verwandtschaft zu gewissen haptophoren Gruppen bekannter Endotoxine; so kann man z. B. bei Vergiftung von Tieren mit Tuberkelbacillenleibern die temperaturerniedrigende Komponente bei mit dem Hemmungskörper vorher gefütterten Tieren (Mäusen) so beeinflussen, daß diese Tiere eine um viele Grade höhere Temp. zeigen als die gleich behandelten, aber nicht mit dem Hemmungskörper gefütterten Kontrolltiere. Je nach Verwendung des Hemmungskörpers empfiehlt es sich, Eiweiß verschiedener Herkunft zu verwenden.

**Kl. 36 b. Nr. 203967** vom 10/7. 1907. [5/11. 1908].

**Caesar Kaestner, Wilmersdorf, Heizverfahren mittels katalytisch wirkender Körper.** Das neue Heizverf. benutzt die bekannte Eigenschaft des *Platinmohrs*, der Einw. von *Methylalkoholdämpfen* ausgesetzt, sich zu erhitzen, bezw. zum Glühen zu kommen, wobei sogar der A. selbst zum Entflammen gebracht werden kann; um letzteres zu verhindern, wird nun nur soviel Luft zugeführt, daß eine Entzündung des Brennstoffs nicht stattfindet.

**Kl. 40 a. Nr. 204082** vom 30/7. 1907. [10/11. 1908].

**Fred Bennitt, Joliet, V. St. A., Verfahren und Vorrichtung zum Entschwefeln und Zusammensintern von metallhaltigem, pulverigem Gut durch Verblasen unter Verhinderung einer Bewegung der Gutteilchen.** Dieses Verf. zum Entschwefeln und Zusammensintern von metallhaltigem, pulverigem Gut, insbesondere von sulfidischem Erz durch Verblasen unter Verhinderung einer Bewegung der Gutteilchen, ist dadurch gekennzeichnet, daß das Arbeitsgut auf einem Roste durch eine Entzündungszone hindurchgeführt wird, wobei ein Luftstrom oder Gasstrom durch die M. so durchgeleitet wird, daß das Entschwefeln und Zusammensintern der M. in der Zeit zwischen dem Beginn der Bewegung der M. und der Entleerung des zusammengesinterten Gutes sich vollzieht. Dabei läßt man die Entzündung des Erzes an seiner Oberfläche beginnen und leitet den Luft- oder Gasstrom durch die M. von

oben nach unten. Zur Ausführung dieses Verf. dient eine Reihe beweglicher Erzträger mit durchlässigem Boden, welche auf einer mit einer Windleitung in Verb. stehenden Führung nach einer der Einleitung des Röstvorganges dienenden Wärmequelle durch eine beliebige Einrichtung, z. B. einen durch eine Schraubenspindel beeinflussten Kolben, hinbewegt werden können, wobei unter der Bewegungsbahn für die Erzträger eine mit einer Saugevorrichtung in Verb. stehende Kammer angeordnet ist.

Kl. 42i. Nr. 204182 vom 10/2. 1907. [12/11. 1908].

Fritz Schönberger, Sayn bei Koblenz, *Verfahren zur Bestimmung des Heizwertes von Gasen durch Verbrennen des Gases in einer offenen Flamme*. Dem Verf. liegt die Tatsache zugrunde, daß bei den industriellen Gasen die Geschwindigkeit, mit der sich die Flamme im strömenden Gase der Strömung entgegen fortpflanzt (in folgendem kurz als *Entzündungsgeschwindigkeit* bezeichnet) in einer bestimmten Abhängigkeit von dem Heizwert des Gases steht. Dieser Entzündungsgeschwindigkeit wird nun die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases gleich gemacht, was man dadurch erreicht, daß der Brenner des App. so eingestellt wird, daß die Flamme sich eben vom Brenner abhebt, worauf der hierbei herrschende Gasdruck oder die *Flammenlänge* gemessen wird, welche beide für sich zur Bestimmung des Heizwertes dienen.

### Bibliographie.

- Abegg, R., und Auerbach, F.**, Handbuch der Anorganischen Chemie. (4 Bände.) Band II. Abteilung 1 (Elemente der 1. Gruppe des periodischen Systems. Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Kupfer, Silber, Gold.) Leipzig 1908. gr. 8. mit 34 Figuren. Mark 24.  
Bisher erschien: Band II. Abteil. 2. 1905. 709 SS. mit Fig. Subskriptionspreis Mark 22, Einzelpreis Mark 24. — Band III. Abteil. 1 und 3. 1906 bis 1907. 476 u. 885 SS. mit Fig. Subskriptionspreis Mark 39, Einzelpreis Mark 41.
- Bailey, G. H.**, New Matriculation Chemistry. 4. edition. London 1908. 8. 536 pg. Mark 6.  
— Tutorial Chemistry. 4. edition. Part I: Non-Metals. London 1908. 8. 491 pg. Mark 4.
- Baly, E. C. C.**, Spektroskopie. Deutsche Ausgabe von R. WACHSMUTH. Berlin 1908. gr. 8. XII und 434 SS. mit 158 Figuren. Mark 12.
- Behrens, W.**, Tabellen zum Gebrauch bei mikroskopischen Arbeiten. 4. Auflage, herausgegeben von E. Küster. Leipzig 1908. gr. 8. Lnwb. Mark 8.
- Brand, K.**, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper u. verwandter Verbindungen. Stuttgart (Sammlung chemischer Vorträge) 1908. gr. 8. 270 SS. Mark 8,40.
- Brocq-Rousseau, D.**, Recherches sur les altérations des Grains des Céréales et des Fourrages. Paris 1907. gr. in-8. 93 pg. av. 7 planches. Mark 6.
- Crolas et Moreau**, Précis de Pharmacie chimique. 3. édition. Paris 1909. 8. Mark 7.
- Farrett, F. J.**, Dyeing and Cleaning. Practical handbook. London 1908. 8. 242 pg. with 78 illustrations. cloth. Mark 5,50.
- Girón, E. B.**, El Agricultor: Quimica y Geologia agricolar. Barcelona 1908. 4. 175 pg. Mark 4.