

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 6.

7. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Kuhn, *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?* Der Vf. verneint die Frage im Gegensatz zu WALD (Chem.-Ztg. 30. 963. 978; C. 1906. II. 1546.) WALDs Ausführungen sind weder erklärend, noch beweisend. Die Atomhypothese bleibt das beste Hilfsmittel zum Verständnis der unendlich vielen chemischen Tatsachen. Die physikalischen Daten, auf das Gramm als Einheit bezogen, sind regellose Zahlenwerte und werden einheitlich und übersichtlich, wenn sie auf das Grammolekül bezogen werden. Die Valenzlehre muß ausgebaut, nicht über den Haufen geworfen werden. (Chem.-Ztg. 31. 688—90. 10/7. Turin.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Albert Wigand, *Über spezifische Wärme und spezifisches Gewicht der allotropen Modifikationen fester Elemente.* Bei physikalischer und chemischer Isomerie ändert sich die D. von Modifikation zu Modifikation. Die spezifische Wärme hängt mit der D. eng zusammen. Je größer die D., desto geringer die Bewegungsfreiheit und desto geringer auch die spezifische Wärme. Das wird tabellarisch für 9 Elemente gezeigt. Auch die isomeren Verb. folgen der Regel, soweit sich die Verhältnisse nicht infolge des komplizierteren Molekülaufbaues verwickeln. Durch Kompression wächst die D., und nimmt ebenfalls die spezifische Wärme ab. Der fl. Zustand einer Substanz ist spezifisch leichter (von W. und Bi abgesehen) und hat eine größere spezifische Wärme als der feste. (Naturw. Rundsch. 22. 301—2. 13/6. Dresden.)

W. A. ROTH-Greifswald.

T. S. Patterson u. Andrew Mc Millan, *Über eine neue Methode zum Studium intramolekularer Umwandlungen.* Im Anschluß an die kürzlich veröffentlichte Arbeit (Journ. Chem. Soc. London 91. 504; C. 1907. I. 1480) haben die Vff. jetzt den Einfluß des *Anis-syn-aldoxims* auf das Drehungsvermögen des *Methyl-, Äthyl- und Propyltartrats*, sowie des *Methyl-, Äthyl- und Propylmalats* und den Einfluß des *m-Nitrobenz-syn-aldoxims* auf das Drehungsvermögen des *Propyltartrats* untersucht. Die gefundenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung von *Amid-syn-aldoxim* sind:

	1000 K		1000 K
Weinsäuremethylester . . .	3,0	Äpfelsäuremethylester . . .	5,0
Weinsäureäthylester . . .	1,8	Äpfelsäureäthylester . . .	6,7
Weinsäure-n-propylester . . .	1,0	Äpfelsäure-n-propylester . . .	8,4

m-Nitrobenz-syn-aldoxim wandelt sich wesentlich langsamer um, als die anderen bisher untersuchten Aldoxime. Hier war $1000 K = 0,5$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2564—73. 8/6. [8/5.] Glasgow. Univ.-Lab.)

POBNER.

André Job, *Modifiziertes Nickelacetat, ein neuer Typus eines Oxydationserregers für Hydrochinon.* Verfolgt man die Oxydationslinien des registrierenden Mano-

meters (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1403; C. 1906. II. 402), so beobachtet man bei geringen Mn-Mengen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit in den beiden ersten Minuten eine weit größere ist und viel schneller abnimmt, als in den folgenden Minuten. Die gleiche Erscheinung zeigt das neutrale Kobaltacetat, so daß die gewöhnlichen Beobachtungsmethoden dasselbe als inaktiv erscheinen lassen, während die kinetische Methode eine vorübergehende Aktivität zu erkennen gibt. Einfacher als die Darst. eines weit aktiveren Kobaltacetats, welche Vf. später beschreiben wird, ist diejenige eines aktiven Nickelacetats. Erhitzt man chemisch reines Nickelacetat längere Zeit auf 100°, so verliert es Essigsäure, bleibt aber in k. W. völlig l. Gelöst, erregt es lebhaft die Oxydation des Hydrochinons u. kann in bezug auf Aktivität das Mn sogar übertreffen, unterscheidet sich aber von letzterem in folgender Weise. Man kann die anfängliche Aktivität des Mn und Ni auf zweierlei Weise vermindern, entweder durch Verringerung der Erregermenge oder durch Zusatz von Essigsäure. Reduziert man nun die Aktivität des Mn durch Verdünnung, so wird auch die Aktivität entsprechend weniger dauerhaft, während eine Reduktion durch S. sie im Gegenteil beständiger und sogar von Anfang an konstant machen kann. Beim Ni. nimmt dagegen sowohl in dem einen, wie im anderen Falle die Oxydationsgeschwindigkeit rasch ab. — Eine Erklärung für diese Aktivität des Ni läßt sich vorerst noch nicht geben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1266—67. [10/6.*])

DÜSTERBEHN.

F. Zecchini, *Über die Umwandlung von gelbem Phosphor in roten*. Vorlesungsversuch. Vf. verwendet ein etwa 30 cm langes Rohr von 7—8 mm Durchmesser, das an einem Ende über der Lampe zugeschm. wird, bringt in dieses Rohr etwa so viele Stückchen von gelbem, zwischen Filtrierpapier getrocknetem Phosphor, daß dieser im geschm. Zustande 10 ccm des Rohrs einnehmen würde. Sodann taucht man das Rohr in ein Bad mit konz. H_2SO_4 , erhitzt bis auf etwa 180° und läßt von der Mündung des Rohrs aus auf den geschm. Phosphor ein Jodblättchen von etwa 3—4 qmm Größe fallen, wobei man den sofortigen Übergang von gelbem in roten Phosphor gut beobachten kann. (Gaz. chim. ital. 37. I. 422 bis 423. 6/5. Pavia. K. Techn. Inst.)

ROTH-Cöthen.

Anorganische Chemie.

R. Th. Glauser, *Ein Herstellungsverfahren der Selensäure aus seleniger Säure*. Konz. Lsgg. von seleniger S. in konz. HNO_3 werden zwischen 50 u. 80° bei einer Anodenstromdichte für Flüssigkeitsmengen von 100 ccm von 4—5 Amp./qcm und geringerer Kathodenstromdichte vollständig zur Selensäure oxydiert. Bei Anwendung von 1 g SeO_2 ist nach 4—5 Amp.-Stdn. selenige S. nicht mehr nachweisbar. Fehlt es an HNO_3 , so treten Spuren von NH_3 auf. (Vergl. BERTHELOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 44. 318. 378.) (Chem.-Ztg. 31. 630. 22/6. St. Sulpice-Neuchâtel.)

MEISENHEIMER.

Ludwig Wolter, *Die Einwirkung von Jod auf Phosphorsquisulfid und der Nachweis desselben in Zündmassen*. Schüttelt man P_4S_3 , in CS_2 gelöst, mit Jodschwefelkohlenstofflg. tüchtig durch, macht die Jodfärbung einer goldgelben Platz. Beim Abkühlen (fast vollständig nach Zusatz von ca. 30—40 Vol.-% Bzl. oder Lg.) fällt *Dijodphosphorsquisulfid*, $P_4S_3J_2$; F. 119,5°, orange-gelbe, seidenartige, rhombische Blättchen, unl. in W., h. W. zers. unter B. von H_2S , A. unter Abscheidung von S, l. in w. Ä. (scheidet sich beim Erkalten wieder aus), in Xylol, Toluol, swl. in Bzl., Lg., Chlf., Eg.

Da die anderen bekannten S-P-Verbb. mit Jod keine charakteristische Verb.

liefern, kann P_4S_8 in Zündmassen, z. B. Streichhölzern (man zieht 200—300 von Holz befreite Streichholzköpfe mit CS_2 aus), durch B. der Jodverb. nachgewiesen werden. (Chem.-Ztg. 31. 640. 26/6.)
GROSCHUFF.

John Theodore Hewitt und Thomas Field Winmill, *Arsendijodid*. Das von BAMBERGER und PHILIPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2643) beschriebene *Arsendijodid* hat das nach LANDSBERGER in CS_2 bestimmte Mol.-Gew. As_2J_4 . K., konz. H_2SO_4 wirkt auf die Verb. nicht ein; ebenso scheint k., rauchende HNO_3 nur wenig zu reagieren, während beim Erwärmen Oxydation erfolgt. Pyridin zers. die Substanz unter Abscheidung von As und Auflösen von AsJ_3 . Sd. Essigsäureanhydrid löst ebenfalls; beim Abkühlen scheidet sich eine gelbe, nicht homogene Substanz ab, welche wahrscheinlich zum größten Teil ein Derivat des AsJ_3 ist. Fügt man feingepulvertes AsJ_2 zu 4 Mol. Magnesiumphenylbromid in Ä., so erhält man ein unl. Öl, welches bei der Zers. mit verd. H_2SO_4 *Triphenylarsin*, $As(C_6H_5)_3$ (PFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4620; C. 1905. I. 147), farblose Nadeln aus verd. A., F. 160° , liefert. Demnach erfolgt der Übergang des Dijodids in Arsen-trijodid so leicht, daß man es kaum zur direkten Synthese von Kakodylverb. verwenden können wird. (Proceedings Chem. Soc. 23. 150. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 962—64. Juni. East London Coll.)
FRANZ.

Henri Louis Dejust, *Über einige oxydierende und entfärbende Eigenschaften des Graphits*. Graphit entfärbt bekanntlich Lackmustinktur, Rotwein und Indigoschwefelsäure. Um die Entfärbungskraft des Graphits zu messen, hat Vf. 1 g Graphit mit 42 ccm einer Lackmustinktur, welche 9,8 g Trockenextrakt im l enthielt, je 30 Sekunden lang geschüttelt, die Fl. filtriert und die Farbe der Filtrate verglichen. Untersucht wurde ungereinigter, pulverisierter Graphit mit 79% C-Gehalt und ein gereinigter Graphit mit 93,1% C-Gehalt. Die Entfärbung der Lackmustinktur war im letzteren Falle eine weniger intensive. Durch 5 g Graphit wurden 100 ccm der Lackmustinktur völlig entfärbt. Die Rk. der zu entfärbenden Fl. war bei dem gereinigten Graphit einflußlos, während sie bei Tierkohle einen großen Einfluß auf die Entfärbung besaß. — Der Graphit besitzt eine oxydierende Wrkg., analog derjenigen der Tierkohle. So nimmt eine p-Phenylendiaminlg. an der Luft in Ggw. von Graphit eine braune Färbung an. Andererseits kann der Graphit ohne direkte Mitwirkung der Luft entfärbend wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1264—65. [10/6.*])
DÜSTERBEHN.

K. Bergwitz, *Versuche über die lichtelektrische Ermüdung an Alkalimetallen*. An den von ELSTER und GEITEL hergestellten Na-, K- und Rb-Zellen (Kathode festes Alkalimetall, Anode Al in einem Wasserstoffvakuum von 0,33 mm) läßt sich bei Belichtung mit sichtbarem Licht keine Ermüdung feststellen, ebensowenig an einer Zelle mit fl. K-Na-Legierung, deren Oberfläche sich im Vakuum erneuern läßt. Der in einer photoelektrischen Zelle durch Belichtung ausgelöste Strom kann mittels eines empfindlichen Telephons nachgewiesen werden. (Physikal. Ztschr. 8. 373—78. 1.6. [30/3.] Braunschweig.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Theodore William Richards u. Arthur Staehler, *Revision des Atomgewichtes von Kalium. Analyse von Kaliumchlorid*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 623 bis 639. — C. 1907. I. 9.)
BLOCH.

Theodore William Richards u. Edward Mueller, *Revision des Atomgewichtes von Kalium. Analyse von Kaliumbromid*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 639 bis 656. — C. 1907. II. 125.)
BLOCH.

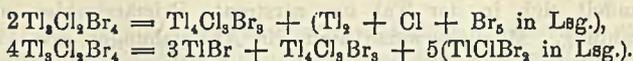
V. Thomas, *Untersuchungen über das Thallium*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris, siehe C. 1900. II. 65; 1901. I. 85. 215. 361; II. 165. 1297; 1902. I. 847. 951; II. 97; 1903. I. 222; 1906. I. 1480; 1907. I. 714.) Nachzutragen ist folgendes. I. Best. des Thalliums. Einw. von KJ auf einen Überschuß an Thallisalzen: *Best. der Jodide*: Die volumetrische Best. des Tl kann sehr leicht in eine solche der Jodide umgewandelt werden, wenn man in Ggw. eines Überschusses an Thallisalz arbeitet. Die Rk. verläuft in folgendem Sinne: $TlCl_3 + 2KJ = TlCl + 2KCl + J_2$. Das freiwerdende Jod wird, wenn keine Bromide zugegen sind, durch Kochen der Fl., wenn solche vorhanden sind, durch einen Luftstrom bei 60–75° entfernt und das nicht in Rk. getretene Thallisalz zurücktitriert. Das Verf. ist ein sehr rasches und bei stark verd. Lsgg. genügend genau.

II. Einw. von Chlor auf das Thallochlorid; Thalliumchloride. Die frühere Beobachtung, wonach bei der Einw. von fl. Cl auf TlCl das Chlorid Tl_2Cl_4 entsteht, hat sich als irrig erwiesen. Völlig trocknes fl. Cl greift das TlCl so gut wie garnicht an. Die Bedingungen für eine ausschließliche B. von Tl_2Cl_4 konnten bis jetzt nicht ermittelt werden. — Thalliumdichlorid: Wie das Sesquichlorid fixiert auch das Dichlorid, Tl_2Cl_4 , Ammonium; in Berührung mit W. spaltet es sich in Thalli- u. Sesquichlorid. — Thalliumtrichlorid, $TlCl_3$: Wird das Hydrat $TlCl_3 \cdot 4H_2O$, in Ggw. von KOH in einer evakuierten Röhre getrocknet, die mit einem Manometerrohr in Verbindung steht, so reduzieren die im App. befindlichen Hg-Dämpfe einen Teil des Thallchlorids unter Abscheidung von Hg_2Cl_2 . Nimmt man das Trocknen im Exsiccator in Ggw. von P_2O_5 vor, so kann auch hier infolge der Einw. des Exsiccatorfettes, bezw. der Dämpfe desselben, auf das Thallchlorid eine teilweise Reduktion des letzteren eintreten, die sich durch den Geruch nach HCl beim Öffnen des Gefäßes zu erkennen gibt. Die Darst. des wasserfreien Thallchlorids, $TlCl_3$, erfolgt am besten durch Trocknen des Hydrats in Ggw. von P_2O_5 . — Bei der Chlorierung des Thallochlorids in Ggw. von Chlf. oder CCl_4 entsteht als höchste Chlorierungsstufe das Dichlorid, Tl_2Cl_4 .

III. Einw. von Brom auf Thallobromid: Nach keinem Verf. gelang es, wasserfreies Tribromid darzustellen. — Wird trocknes Thallobromid mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° erhitzt, so bildet sich Thalliumdibromid, Tl_2Br_4 , dunkelgelber Körper, wl. in Brom, zers. sich in Ggw. von W. in Thalli- u. Sesquibromid, bezw. in $TlBr_3$ und ein Gemisch von Sesquibromid und $TlBr$. — Die Bromierung des $TlBr$ in Ggw. von W. verläuft, je nach der Menge des in Rk. tretenden Broms, unter B. von Tri-, Sesqui- oder Dibromid. Zur Darst. des Thalliumsesquibromids, Tl_2Br_3 , befeuchtet man 4–5 g $TlBr$ mit einigen g W., gibt unter Rührung 0,5 ccm Brom hinzu, versetzt das entstehende gelbliche Prod. mit 50 ccm W., erhitzt zum Sieden, filtriert und kühlt das Filtrat energisch durch fließendes W. ab. Kleine, lebhaft rot gefärbte Blättchen, die sich in Berührung mit W. leicht zers. u. beim Erhitzen schm. Die unter gewissen Versuchsbedingungen entstehenden orangeroten oder orangegelben Präparate zeigen stets einen zu niedrigen Bromgehalt. — Das Tribromid, $TlBr_3 \cdot 4H_2O$, bildet blaßgelbliche Nadeln, die gegen 40° schm., in W. ll. u. weit unbeständiger als das korrespondierende Chlorid sind. Im Vakuum zers. sich das Tribromid bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Br und Dibromid, Tl_2Br_4 ; die gleiche Zers. vollzieht sich, wenn auch langsamer, an der freien Luft. Das Bromhydrat dieses Tribromids dürfte, wenn es auch nicht in festem Zustande isoliert werden kann, der Formel $TlBr_3 \cdot HBr \cdot 3H_2O$ entsprechen. — Die Bromierung des $TlBr$ in Ggw. von Chlf. oder CCl_4 führt ausschließlich zum Dibromid.

IV. Einw. von Brom auf Thallochlorid in Ggw. von Lösungsmitteln: Verbb. vom Typus Tl_2X_4 . Zur Darst. des Chlorobromids, $Tl_2Cl_2Br_2$,

behandelt man Thallochlorid in wss. Lsg. mit einem Überschuß von Brom u. engt die Lsg. in Vakuum über H_2SO_4 ein. Schwefelgelbe, orthorhombische Prismen, die bei längerem Liegen an der Luft ihren Glanz verlieren. Durch W. wird das Salz sofort in der Hauptsache in das Chlorobromid $Tl_4Cl_3Br_3$, zum geringen Teil in $TlBr$ zersetzt:



Verbb. des Typus Tl_4X_3 (oder Tl_2X_3): Löst man das aus 9,6 g $TlCl$, 50 bis 100 ccm W. u. 2 g Br in der Kälte entstehende gelbe Pulver in etwa 1000 ccm sd. W. und läßt die Lsg. fraktioniert krystallisieren, so scheidet sich zunächst das Chlorobromid $Tl_4Cl_3Br_3$ in gelben, hexagonalen Blättchen, weiterhin beim Konzentrieren der Mutterlauge das Chlorobromid $Tl_4Cl_4Br_2$ bald in roten Nadeln, bald in gelben, hexagonalen Blättchen ab. Die Nadeln und Blättchen des Chlorobromids $Tl_4Cl_4Br_2$ lassen sich leicht ineinander überführen; beide nehmen unter dem Einfluß der Hitze — F. 240° — eine blutrote Färbung an, welche sie beim Erkalten wieder verlieren. — Verbb. vom Typus TlX_3 : Behandelt man das $TlCl$ in Ggw. von W. in der Kälte mit einem geringen Überschuß von Brom und engt die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 ein, so erhält man das Chlorobromid $TlClBr_2 \cdot 4H_2O$ in Form kaum gelb gefärbter, langer Nadeln, die bei 40° schm. u. sich im Vakuum bereits bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Erwärmen an der Luft in das Chlorobromid $Tl_4Cl_3Br_3$ zersetzt. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 204—62. Juni.)

DÜSTERBEHN.

A. Recoura, *Untersuchungen über das Ferrisulfat*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1903. II. 548. 613; 1905. II. 296. 386. 535). Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. des wasserfreien Ferrisulfats oxydiert man eine Lsg. von Ferrosulfat in Ggw. von H_2SO_4 mit verd. HNO_3 , dampft die Lsg. zur Entfernung der HNO_3 zur Trockne und erhitzt das zurückbleibende weiße Ferrisulfat, welches eine gewisse Menge W. und die überschüssige H_2SO_4 in Form einer Verb. enthält, zunächst 2—3 Tage auf 120° , um das W. zu entfernen, u. darauf auf 130° , um die H_2SO_4 zu verjagen. Man erhält auf diese Weise ein völlig reines, wasserfreies Ferrisulfat ohne Beimengung von basischem Salz. Das wasserfreie Ferrisulfat ist in k. W. unl. u. geht nur infolge einer tiefgehenden Zers., welche es in Ggw. von W. allmählich erleidet, in Lsg. — An feuchter Luft erleidet das wasserfreie Ferrisulfat die gleiche Zers. und Umwandlung wie in Ggw. von W. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 263—88. Juni.)

DÜSTERBEHN.

I. Bellucci u. E. Clavari, *Neue Untersuchungen über das höhere Nickeloxyd*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 409—27. — C. 1907. II. 209.)

ROTH-Cöthen.

Heinrich Willy Schmidt, *Einige Versuche mit β -Strahlen von Radium E*. Es ist fraglich, ob das Exponentialgesetz für die Absorption der β -Strahlen innerhalb weiter Grenzen gilt, ob die Sekundärstrahlen nicht zerstreute Primärstrahlen sind, und ob die Geschwindigkeit der β -Strahlen beim Durchgang durch Materie nicht verändert wird, was man magnetisch feststellen müßte. Zur Unters. dieser Fragen eignet sich nur Ra E. Vf. arbeitet mit 0,05 g stark Ra E- und auch RaF-haltigem Wismutoxychlorid von GIESEL. Mit Al-Folie wird gefunden, daß der „Absorptionskoeffizient“ mit zunehmender Schichtdicke wächst. Neben der weichen β -Strahlung liegt noch eine harte γ -Strahlung vor, deren Intensität $\frac{1}{4000}$ der β Strahlintensität ist. Durch ca. 0,173 mm Al wird die Hälfte der Strahlung vernichtet. Die γ -Strahlung rührt vom Ra E selbst her, nicht von dem beigemengten Aktinium (Absorptionskoeffizient für Al ca. $0,8 \text{ cm}^{-1}$). Der Absorptionskoeffizient

nimmt bei Pb und Au — im Gegensatz zum Al — mit zunehmender Filterdicke ab. Für kleine Filterdicken ist das Verhältnis zwischen Absorptionskoeffizient und D. bei Al = 15, bei Pb, Au und Ag = 28—30. Der „Absorptionskoeffizient“ ist außer von der Schichtdicke auch von der Versuchsanordnung abhängig. Ein Pb-Al-Schirm absorbiert weniger als ein Al-Pb-Schirm, weil Pb weniger zerstreut als Al. Es handelt sich in der Tat um zerstreute Primärstrahlen, nicht um eine Sekundärstrahlung. Möglicherweise sind die Abweichungen der Absorption vom Exponentialgesetz nur scheinbare, nur durch die Streuung hervorgerufen. Magnetische Verss. ergeben, daß $\frac{e}{m} = 1,15 \times 10^{-7}$ EME. und $v = 2,49 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ ist. Eine etwaige Geschwindigkeitsänderung der β -Strahlen beim Durchgang durch Materie ist äußerst klein. Gleich dicke Schichten halten jedesmal den gleichen Prozentsatz der vorhandenen Teilchen völlig auf, der Rest geht mit der alten Geschwindigkeit hindurch. (Physikal. Ztschr. 8. 361—73. 1/6. [3/4.] Gießen. Physik. Inst. der Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

F. O. Doeltz u. Wl. Mostowitsch, *Versuche über den Schmelzpunkt der Bleiglätte*. Nach DOELTZ u. GRAUMANN (Metallurgie 3. 408; C. 1907. I. 1391) schmilzt *Bleioxyd* um 900°. Um den F. schärfer zu bestimmen, bestimmten die Vff. teils den Gefrierpunkt von garantiert reinem Bleioxyd von MERCK, enthaltend 99,16% PbO, SiO₂ und Fe, in einem Platintiegel im HERAEUSschen Platinwiderstandstiegelofen mittels des Platin-Platinrhodiumelementes, teils bestimmten sie den F. von in einem Platinschiffchen mittels HERAEUSschen Platinwiderstandsmuffelofen erhitztem PbO mittels des WANNERSchen Pyrometers. Sie fanden als F. 906°. Bei einem Vers. war das PbO schon bei 850° stark zusammengesintert. Dieses Zusammensintern unterhalb des F. (auch bei ZnO, CdO, PbS etc.) ist die Folge der schon unterhalb des F. stattfindenden starken Sublimation dieser Verbb. Beim Erkalten zeigt geschmolzene Glätte die Erscheinung des Wachsens (Volumenzunahme) und Zerfallens. (Metallurgie 4. Heft 10 vom 22/5. [März.] 2 SS. Sep. v. d. Vff. Berlin. Techn. Hochschule. Metallhüttenmänn. Lab.)
BLOCH.

F. O. Doeltz u. C. A. Graumann, *Versuche über die Reduktion von Bleioxyd, Kupferoxyd und Zinnstein (SnO₂) durch beigemengte Kohle*. Die Vff. reduzierten käufliches *Bleioxyd* und *Zinndioxyd* und durch Erhitzen von Kupfercarbonat dargestelltes *Cuprioxyd* mittels Zuckerkohle in Platinwiderstandsöfen. Sie stellten

Oxyd	Temperatur	Zeitdauer Minuten	Reduktion
PbO	ca. 700	30	stark
"	" 600	30	"
"	" 550—563	30	mäßig
"	" 530—555	15	kleine Bleikügelchen, mit d. Lupe erkennbar
"	" 500	30	nicht merklich
CuO	" 700	30	nachgewiesen
"	" 500—530	30	"
"	" 450—468	30	nicht nachweisbar
SnO ₂	" 900	30	nachgewiesen
"	" 850—870	30	"
"	" 830	30	"
"	" 800—810	30	nachgewiesen, schwach
"	" 800	30	nicht nachweisbar

Zeitdauer u. Stärke der Reduktion fest bei PbO durch ausgeschiedene Bleitropfen,

bei CuO durch Behandeln der Masse mit verd. H_2SO_4 unter Luftabschluß, bei SnO_2 durch Behandeln der Masse mit HCl. Die Ergebnisse — Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden — sind in der obenstehenden Tabelle zusammengefaßt. (Metallurgie 4. Heft 12. 2 SS. Sep. v. den Vff. Berlin. Techn. Hochschule. Metallhüttenmänn. Lab.)

BLOCH.

C. Reichard, *Über die Einwirkung des metallischen Aluminiums auf unlösliche, bzw. schwerlösliche Quecksilberverbindungen.* (Vgl. Pharm. Zentralhalle 48. 103; C. 1907. I. 1017.) Weder bei metallischem Hg, noch bei den untersuchten unl. Verbb. desselben: Mercurochlorid, Mercurioxyd, Mercurioxyd, -sulfid und -aminochlorid findet Amalgambildung bei bloßem Erwärmen mit Al statt; wahrscheinlich verhalten sich so auch alle anderen unl. Hg-Verbb. Beim Reiben von Mercurochlorid, Mercurioxyd, Mercurioxyd und Quecksilberaminochlorid mit Al findet Amalgambildung statt, nicht dagegen bei Mercurisulfid. Die O-Verbb. des Hg, sowie das Aminochlorid sind durch die Leichtigkeit der Rk. mit Al ausgezeichnet. Wss. Verreibungen von HgO (Hg_2O) und Aminochlorid mit Al bilden ein Amalgam, nicht aber $HgCl$ und HgS . Wird HgS mit Al bei Ggw. von metallischem Fe gerieben, so bildet sich Amalgam, dagegen reagieren die Mischungen von HgS , Fe und Al nicht bei Anwendung von W. oder beim Erhitzen. (Pharm. Zentralhalle 48. 569—71. 11/7.)

BLOCH.

Otto Ruff und Fritz Eisner, *Über die Darstellung und Eigenschaften von Fluoriden des sechswertigen Molybdäns.* Reine Halogenderivate des 6-wertigen Mo waren bisher überhaupt nicht bekannt. Die Herstellung des *Molybdänhexachlorids* aus $MoCl_5$ und reinem Cl im Schießrohr bei 100° mißlang, da das entstandene blättrige, derbkristallinische Prod. nach Öffnen des Rohrs in fl. Luft bereits bei -30° Cl abgab. — Die Umsetzung von $MoCl_5$ mit wasserfreier HF konnte nur dann zum *Hexafluorid* führen, wenn sich das eventuell primär entstandene *Pentafluorid* weiter fluorieren ließ, oder wenn diese Fluorierung unter Bildung eines niederen Fluorids freiwillig eintrat. Nach letzterer Art entstandenes MoF_5 hatten Vff. bereits vor 2 Jahren in geringer Menge beobachtet und durch den auf Ag- und Cu-Blech gebildeten blauen Beschlag identifiziert. Trotz zahlreicher Mißerfolge ist seit jener Zeit die Reindarst. immer wieder versucht worden, bis dieselbe nunmehr aus reinem Mo u. elementarem Fluor gelang. — Die Gewinnung des *Molybdänoxytetrafluorids* und *-dioxydifluorids* gestaltete sich weit einfacher. Ersteres war bei allen Verss. zur Hexafluoriddarst. aufgetreten, bei denen das Fernhalten von Feuchtigkeit oder O nicht vollkommen gelang. — Das bereits von SCHULZE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 21. 442) unrein dargestellte Molybdändioxydifluorid ist ebenfalls in reiner Form leicht zugänglich, da es beim Sieden nicht, wie die entsprechende Wolframverb., in Oxytetrafluorid u. Trioxyd zerfällt.

Zur *Darstellung von Molybdänhexafluorid* wurden folgende Verss. angestellt. Reines $MoCl_5$ und wasserfreie HF reagieren nur langsam und unvollständig miteinander. Das, namentlich beim Erwärmen auf $30-40^\circ$, auftretende MoF_5 ließ sich von der gleichzeitig entstehenden HF nicht trennen wegen des nahen Zusammenliegens der Kpp. und wegen der großen Reaktionsfähigkeit des MoF_5 . — Bei Anwendung von O-haltigem $MoCl_5$ tritt lebhaftere Rk. ein, und das Cl wird vollkommen ersetzt; doch bilden sich in der Hauptsache nur Mo-Oxytetrafluorid und Mo-Dioxydifluorid. — Auch andere, unter Zusatz von Br, SbF₅ etc. ausgeführte Verss. blieben resultatlos. Zum Ziele führte jedoch, wie erwähnt, das Behandeln von metallischem, reinem Mo mit elementarem F. Das F wird nach MOISSAN durch Elektrolyse von wasserfreier HF bei -30 bis -40° gewonnen. Es tritt sofort in ein ca. 40 cm langes Pt-Rohr, in welchem das auf aluminothermischem Wege hergestellte, fein zerriebene Mo verteilt ist. Die am andern Ende des Rohres befind-

liche Glasvorlage ist auf -70° abgekühlt. Die Dichtung geschieht durch Siegelack. Durch zeitweises Erhitzen auf $60-70^{\circ}$ wird die unter starker Erwärmung verlaufende Rk. unterstützt. In der Vorlage kondensiert sich ein schneeweißes Produkt, das zur Reinigung unter gewissen Vorsichtsmaßregeln im Vakuum destilliert wird. Molybdänhexafluorid, die erste bisher dargestellte reine F-Mo-Verb., ist unterhalb ihres F. $+17^{\circ}$ eine weichkrystallinische Masse; geschmolzen bildet sie eine farblose Fl.; $Kp_{760} +35^{\circ}$. Die farblosen Dämpfe bilden an der Luft bläulichweiße Nebel. Eine DD.-Best. wurde nicht ausgeführt, da der Körper im fl. und gasförmigen Zustande sich mit Glas zu Oxyfluoriden und Siliciumtetrafluorid umsetzt. Löst sich farblos in viel W.; Feuchtigkeit u. wenig W. wirken zersetzend. $KMnO_4$ wird nicht entfärbt. Wird von Alkalien und wss. NH_3 absorbiert. Bildet mit Alkalifluoriden Doppelverbb. Mit gasförmigem NH_3 erfolgt äußerst heftige Rk., während Cl, SO_2 und Luft sich indifferent verhalten. Gleichfalls erfolgt Rk. mit $AsCl_3$, $SbCl_5$, $POCl_3$, PCl_5 und mit organischen Substanzen. Letztere wirken reduzierend und färben sich indigoblau. Den Dämpfen ausgesetzte Metalle, namentlich Fe, Pb u. Cu, laufen blau an, Metalloide reagieren ebenfalls; nur Au und Pt sind beständig.

Molybdänoxytetrafluorid, $MoOF_4$, läßt sich in beliebigen Mengen herstellen aus wasserfreier HF und Mo-Oxytetrachlorid, das nicht rein zu sein braucht. In einer durch Kältemischung gekühlten Pt-Retorte, welche das Mo-Oxytetrachlorid enthält, kondensiert man HF und erwärmt schließlich auf $+30^{\circ}$. Nach beendeter Rk. treibt man aus dem H_2SO_4 -Bade (230°) über. Molybdänoxytetrafluorid ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, weißer, sehr hygroskopischer Körper. Färbt sich an der Luft blau und zerfließt. Sinter bei 96° ; F. $97-98^{\circ}$; Kp. ca. 180° ; D²⁰. 3,001; l. in W. u. A. unter Zischen; l. Ä. u. Chlf. unter Gasentw. Beim Verdampfen der wss. Lsg. hinterbleibt MoO_3 ; wl. in Bzl. und CS_2 ; unl. in Toluol. H_2SO_4 entwickelt HF. Rk. findet ferner statt mit PCl_3 , $POCl_3$, $AsCl_3$, SCl_2 und mit Pyridin.

Die Darst. des *Molybdändioxydifluorids*, MoO_2F_2 , geschieht in ähnlicher Weise wie die des $MoOF_4$. Durch Sublimation erhält man neben MoO_2F_2 ein Prod. der annähernden Zus. $MoO_2F_2 \cdot H_2O$. Beide Stoffe verbrauchen kein $KMnO_4$, enthalten also nur sechswertiges Mo. MoO_2F_2 ist eine feste, weiße Substanz; sehr hygroskopisch. Bei 265° beginnt eine bei 271° lebhaft werdende Sublimation. D¹⁹. 3,494. l. in W., A. u. Methylalkohol; wl. in Ä.; Chlf.; CCl_4 u. CS_2 ; unl. in Toluol. Aus der w. Lsg. in Pyridin scheidet sich beim Erkalten eine weiße, mikrokristallinische Substanz ab. MoO_2F_2 löst sich ferner in $AsCl_3$, $SiCl_4$, SO_2Cl_2 u. PCl_3 ; beim Erwärmen dieser Lsgg. erfolgt Rk. unter Gasentw. — Zum Schluß geben Vff. eine Tabelle zum Vergleich der Eigenschaften der Fluoride von Wolfram u. Molybdän. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2926—35. 22/6. [10/6.] Danzig. Anorg. u. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Wilhelm Prandtl u. Fritz Lustig, *Über Vanadinselenverbindungen*. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1305; C. 1905. I. 1492.) Die *vanadinselenige Säure* kann auch als Dihydrat erhalten werden. Sie bildet sich aus Vanadinselenensäure und HCl oder aus den wss. Lsgg. der roten und gelben Alkalinanadinselenite beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 . Rotes *Lithiumvanadinselenit*, $5SeO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4Li_2O \cdot 30H_2O$. Die rote essigsaurer Lsg. von V_2O_5 und SeO_3 scheidet erst bei völligem Eindunsten Krystalle des Lithiumvanadinselenits aus. — Rotes *Silberammoniumvanadinselenit*, $5SeO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4(NH_4, Ag)_2O \cdot 12$ oder 16 oder $22H_2O$. B. durch Zusatz von wenig $AgNO_3$ zur Lsg. des roten NH_4 -Salzes. Flache, fast schwarze, glänzende, rechteckige Krystalle. — Rotes *Natriumvanadinselenit*, $5SeO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4Na_2O \cdot 20H_2O$. Sil. Salz. — Orangefarbene Vanadinselenite entstehen, wenn man farblose Lsgg. von Alkalinanadaten mit überschüssiger SeO_3 -Lsg.

versetzt. Die meist zuerst entstehenden orangefarbenen Ndd. lösen sich bei Zusatz von SeO_2 oder W. wieder. Aus den gelbroten Lsgg. scheiden sich orangefarbene, krystallinische, optisch einheitliche Ndd. aus, deren Zus. sich vorläufig durch allgemeine Formeln nicht wiedergeben läßt. Orangefarbene *Natriumvanadinselenite*, $12\text{SeO}_2 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 40\text{aq.}$ oder 85aq. u. $10\text{SeO}_2 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{aq.}$ — Orangefarbene *Kaliumvanadinselenite*, $16\text{SeO}_2 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ und $21\text{SeO}_2 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{K}_2\text{O} \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ und $12\text{SeO}_2 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $26\text{SeO}_2 \cdot 10\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 43\text{H}_2\text{O}$. Bei 100° verlieren die Salze fast durchweg ihr Krystallwasser. Die selenige S. ist in allen Alkalinanadinverb. nicht sehr fest gebunden. Nach den Vf. sind daher die Verb. als Vanadate mit wechselnden Mengen seleniger S. zu betrachten, und es ist ziemlich sicher, daß Selendioxyd stets als H_2SeO_3 vorhanden ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 393—412. 4/5. [2/3.] München. Lab. f. angew. Chemie der Univ.)
MEUSSER.

Organische Chemie.

M. Kusnezow, *Die Zersetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe beim Glühen mit feinverteiltem Aluminium*. Vf. hat die im Jahre 1905 in Gemeinschaft mit ZIDOW angestellten Unterss. über die Zers. der KW-stoffe durch glühendes Mg auch auf andere Metalle ausgedehnt und gefunden, daß namentlich das Al eine vollständige Zers. in die Elemente bewirkt. Die Reaktionstemperatur liegt in der Nähe des F. des Al. — Die Ausführung geschah in der Weise, daß mittels zweier Gasbüretten das zu zersetzende Gas über das in einem schwer schmelzbaren Glasröhrchen befindliche, glühende Al bis zur Volumenkonstanz geleitet wurde. Das angewandte, staubförmige Al war vorher im H-Strom geglüht und das Röhrchen gewogen worden. Nach Beendigung des Verf. erfolgte Messung des Gasvolumens u. Wägung des Röhrchens. Das Gas erwies sich als reiner H, während der C teils mechanisch auf der Oberfläche des Al abgelagert war, teils ein Carbid bildete, das mit W. unreines Methan gab. — Vf. stellt in einer Tabelle die Resultate der Unterss. von Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen zusammen, aus denen die vollkommene Zers. ersichtlich ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2871—73. 22/6. [6/6.] Charkow. Lab. d. Prof. A. ZIDOW.)
STELZNER.

Louis Henry, *Über verschiedene Synthesen, die mit Hilfe von Verbindungen verwirklicht wurden, die das Chlorkohlenstoffsystem $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{C} \leq$ einschließen*. A. Chlorisobutyraldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CHO}$, liefert mit Methylmagnesiumbromid in äth. Lsg. in einer Ausbeute von 53% eine Fl., Kp. $118-122^\circ$, die sich als Dimethylisopropylcarbinol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_3)_2$, erwies. Mit rauchender HCl oder mit Acetylchlorid entstand nämlich das bei $111-113^\circ$ sd. tertiäre Chlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CCl} \cdot (\text{CH}_3)_2$. Die B. des Alkohols erklärt sich Vf. auf folgende Weise: Zuerst entsteht die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{MgBr}) \cdot \text{CH}_3$, die leicht in das Oxyd $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ übergeht. Das Oxyd addiert dann 1 Mol. CH_3MgBr , und das

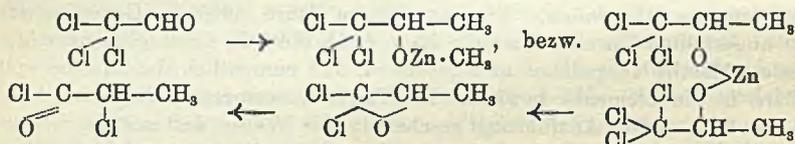
Additionsprod. $(\text{CH}_3)_2\text{COMgBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ wird schließlich mit W. zu Dimethylisopropylcarbinol zersetzt. Für diese Erklärung der B. sprechen folgende Tatsachen: 1. liefert Trimethyläthylenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, mit CH_3MgBr versetzt, Di-

methylisopropylcarbinol; 2. entsteht kein tertiärer Alkohol C_6 , wenn die B. des Oxyds $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ unmöglich gemacht wird. a) Aus dem aldehydischen

1,2-Dichlorisobutyloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ (iso), z. B. entsteht bei langsamem

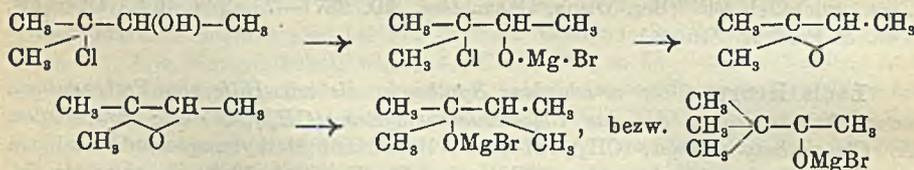
Zusatz eines Moleküls CH_3MgBr das *Isobutylderivat des Amylenchlorhydrins*, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{ iso})\cdot\text{CH}_3$. Farblose, stark lichtbrechende Fl., von sehr kräftigem Geruch, $K_{\text{p}774}$ 178—179°; D^{20} 0,9048; $n = 1,42711$; Mol.-Refr. 50,63 (theor. 50,159); DD. 4,40 u. 4,26 (theor. 6,17) infolge Dissoziation in HCl u. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{ iso})\cdot\text{CH}_3$. b) Läßt man umgekehrt 1 Mol. Dichlorisobutyläther in 2 Mol. CH_3MgBr in äth. Lsg. fallen, so entsteht das dem Trimethyläthylen entsprechende *Oxyisobutylderivat*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)\cdot\text{CH}_3$. Farblose Fl. von sehr starkem, pinakolinähnlichem Geruch, unl. in W., aber l. in A., Ä., PAe., Chlf. etc. Kp. 160—161° (Hg im Dampf); DD. 4,79 (theor. 4,90); D^{20} 0,7952; $n = 1,41692$; Mol.-Refr. 44,77 (theor. 43,11). Mit Br entsteht leicht eine feste, krystalline, sublimierbare Substanz.

Das Vorhandensein von Amylenchlor- u. -bromhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{Cl},\text{Br})\cdot\text{CH}_3$, als Nebenprodd. der Rk. des Chlorisobutyraldehyds mit CH_3MgBr erklärt sich aus der Rk. des als Zwischenprod. gedachten Oxyds mit $\text{Cl}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Br}$. Eine ganz entsprechende Erklärung, wie sie die B. des Dimethylisopropylcarbinols aus Chlorisobutyraldehyd gefunden hat, läßt sich auch für die B. desselben tertiären Alkohols aus Zinkmethyl und wasserfreiem Chloral geben (RIZZA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 358). Das folgende Schema soll diesen Reaktionsverlauf wiedergeben:

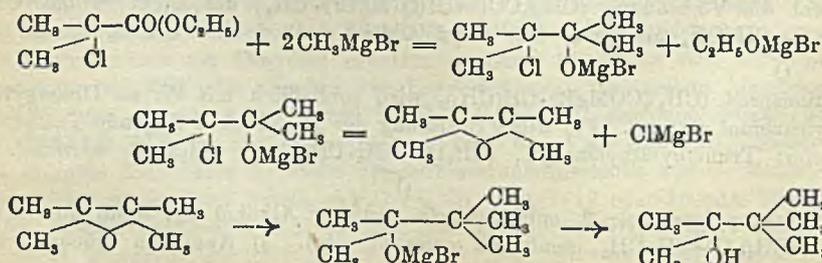


Das so entstandene α -Chlorpropionylchlorid aber liefert, wie für das α -Brompropionylbromid bewiesen ist (KASCHIRSKY, BEILSTEIN I. [3] 236), mit Zinkmethyl Dimethylisopropylcarbinol.

B. *Sekundäres Amylenchlorhydrin*, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, reagiert mit CH_3MgBr unter B. von tertiärem *Dimethylisopropylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, (Ausbeute 65%) neben ganz wenig FRIEDEL'schem sekundärem Pinakolinalkohol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$. Die Rk. kann nach folgendem Schema verlaufen sein:



C. *Chloroisobuttersäureester*, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Die Synthese des BUTLEROW'schen Pentamethyläthanol's (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1906. 256; C. 1906. II. 748) erklärt Vf. heute auf folgende Weise:



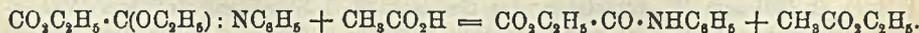
In der Tat lieferte das aus Tetramethyläthylen mit $(\text{HO})\text{Cl}$ erhaltene Tetra-

methylnonochlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot(\text{CH}_3)_2$, $K_{p_{760}}$ 151—152°, ebenso wie das aus ihm mit KOH-Pulver gewonnene symm. Tetramethyläthylenoxyd, K_p 95—96°, mit CH_3MgBr Pentamethyläthanol. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 162—89. Juli. [2/3.*])
LEIMBACH.

Ludwig Ramberg, *Notiz über die Äthylthioglykolsäure*. Durch Einw. von Natriummercaptopid (Auflösen von Äthylmercaptan in konz. NaOH) auf chloressigsaures Natrium in konz. wss. Lsg. und Zusatz von überschüssiger H_2SO_4 zum Reaktionsgemisch entsteht die S. in fast quantitativer Ausbeute. Sie ist ein farbloses Öl vom $K_{p_{83}}$ 164°, $K_{p_{11}}$ 117—118°, F. —8,7°, D_{20}^{20} 1,1518, D_{20}^4 1,1497, mit W. mischbar, wl. in konz. Salzlsgg.; ihre Affinitätskonstante ist $K = 0,0183$, die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit etwas zu, wahrscheinlich infolge Zers. der Säure durch die platinieren Elektroden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2588—89. 8/6. [13/5.] Lund. Chem. Inst. d. Univ.)
BLOCH.

D. Holde u. F. Schwarz, *Nochmalige Erwiderung an Herrn R. Cohn: Zur Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums*. Vff. halten nach wie vor (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 88. 1307; C. 1907. I. 799. 1401) die von COHN benutzte Methode zur Best. der Hydrolyse des palmitinsäuren Na für unpraktisch und die Hereinbeziehung der schönen SALMSchen Arbeit über Indicatoren in die Diskussion für nicht nötig. Auch stellen sie fest, daß COHN seit Beginn seiner Publikationen vor fast 3 Jahren immer von einer fallzu gelassenen Versuchsausführung auf die andere übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2460—62. 8/6. [10/5.])
LEIMBACH.

George Druce Lander, *Gemischte Semiorthooxalsäureverbindungen*. Die Verss. zur Darst. der dem Amidin, $\text{CO}_2\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ (Journ. Chem. Soc. London 85. 984; C. 1904. II. 830), entsprechenden Imidoäther scheiterten an der Unbeständigkeit der Imidchloride, $\text{CO}_2\text{R}\cdot\text{CCl}:\text{NC}_6\text{H}_5$, welche zwar bei 100° unter Austritt von HCl aus den Amidchloriden, $\text{CO}_2\text{R}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, entstehen, aber außerordentlich leicht in Phenylcarbimid, Kohlenoxyd und Chloralkyl weiter zerfallen. Die Amidchloride der Oxanilidsäureester entstehen beim Erhitzen molekularer Mengen der Ester u. PCl_5 ; das POCl_3 wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Bzl. + PAe. umkrystallisiert. Das noch nicht beschriebene *Oxanilidsäuremethylesteramidchlorid*, $\text{CO}_2\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, bildet schwach braune Blättchen oder Nadeln, F. 100—103°, Zers. bei ca. 150°. Bei der Einw. von 2 Mol. Alkoholat werden in den Amidchloriden die beiden Cl durch zwei Alkoxye ersetzt. — *Semiorthoanilidotriäthylloxalsäureester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, aus dem entsprechenden Amidchlorid in Bzl. und 2 NaO·C₂H₅ in A. in der Kälte, Blättchen oder Nadeln aus verd. A., F. 69—70,5°, $K_{p_{12}}$ 172—174°. — *Semiorthoanilidotrimethyloxalsäureester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = \text{CO}_2\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, farblose Nadeln, F. 80—82°, $K_{p_{20}}$ 182°. — Natriummethylat erzeugt aus $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, ein Gemisch von $\text{CO}_2\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ und $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$. — Beim längeren Erhitzen mit Anilin auf 200° gehen beide Ester in das früher beschriebene *Diphenylamidinooxanilid* über. Eine Umwandlung der Ester unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol in die oben erwähnten Imidoäther gelang nicht. Denn der bei der Einw. von Essigsäureanhydrid wohl intermediär gebildete Imidoäther geht weiter in Oxanilidsäureester über:



Destilliert man aber die Ester unter gewöhnlichem Druck, so geht bei 270° Phenylcarbimid über, und CO entweicht; destilliert man nun bei 10 mm weiter, so erhält man bei 140—160° eine Fraktion, welche wahrscheinlich aus Oxanilidsäure-

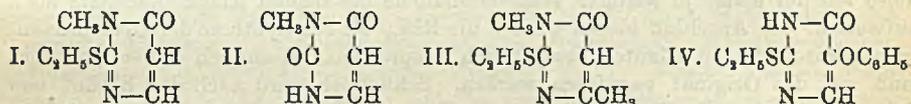
verd. ist, und daß keine S. verwendet wird. (Amer. Chem. Journ. 37. 637—38. Juni. [Febr.] Univ. of Iowa.)

ALEXANDER.

Treat B. Johnson u. F. W. Heyl, *Untersuchungen über Pyrimidine. Einige Kondensationsprodukte eines substituierten Pseudothioharnstoffs. Synthese von 1-Methyluracil*. 20. Mitteilung. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 37. 392; C. 1907. I. 1632.) In früheren Abhandlungen ist gezeigt worden, daß die einfachen Pseudothioharnstoffe sich leichter als O-Harnstoffderivate mit Aldehyden und Ketoestern kondensieren. Die vorliegende Abhandlung betrifft das Verhalten eines aliphatischen, monosubstituierten Pseudothioharnstoffs, des *Pseudothioäthylmethylharnstoffs*, gegen einige Ketoester. Durch Kondensation von Pseudothioäthylmethylharnstoff, $\text{HN} : \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NHCH}_3$, mit Formyllessigsäureester können theoretisch 2 isomere Mercaptopyrimidine entstehen, und zwar entweder 1-Methyl- oder 3-Methyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin. Bei der Kondensation wurde ausschließlich das 1-Methylderivat (I.) erhalten. Dieses Mercaptopyrimidin entsteht auch bei der Methylierung von 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin. Beim Digerieren mit konz. HCl wird es unter Abspaltung von Mercaptan quantitativ in *1-Methyluracil* (II.) übergeführt. Daß tatsächlich das 1-Methylderivat vorliegt, geht daraus hervor, daß es bei Einw. rauch. HNO_3 und H_2SO_4 glatt in *1-Methyl-2,6-dioxy-5-nitropyrimidin* (ist wasserfrei, F. 264—265°, vgl. BEHREND u. THURM, LIEBIGS Ann. 323. 160; C. 1902. II. 889) übergeht.

Mit Acetessigsäureester kondensiert sich Pseudothioäthylmethylharnstoff unter B. von *1,4-Dimethyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin* (III.). Die Struktur dieser Verb. ergibt sich daraus, daß bei Einw. von HCl *1,4-Dimethyl-2,6-dioxy-5-nitropyrimidin*, F. 260° (vgl. BEHREND und THURM, l. c.), entsteht.

Pseudothioäthylharnstoff kondensiert sich mit Formyläthoxyessigsäureester unter B. von *2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin* (JOHNSON und MAC COLLUM, Journ. of Biol. Ch. 1. 437; C. 1906. II. 889). Analog wird aus Formylphenoxyessigsäureäthylester das *5-Phenoxyderivat* (IV.) erhalten.



Experimentelles. *Pseudothioäthylmethylharnstoffhydrojodid*, $\text{CH}_3\text{NHC}(\text{SC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{HJ}$. B. aus Monomethylharnstoff u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Dickes Öl, das im Vakuum über H_2SO_4 nach längerer Zeit erstarrt, aber sehr hygroskopisch ist u. an der Luft wieder zerfließt. — *1-Methyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ (I.). B. Möglichst konz. Lsgg. äquimolekularer Mengen Pseudothioäthylmethylharnstoffhydrojodid und Na-Salz des Formyllessigsäureäthylesters in k. W. werden gemischt, mit der äquimolekularen Menge wss. KOH versetzt und nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einige Stdn. lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Pyrimidin wird dann mit Ä. extrahiert. Gedrungene Prismen (aus A.), F. 79—80°, sl. in h. A. und Ä., wl. in k. W. Ist in verd. HCl l. und wird aus der sauren Lsg. durch Phosphorwolframsäure gefällt. — *1-Methyl-2,6-dioxy-5-nitropyrimidin* (*1-Methyluracil*), $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ (II.), mkr. Prismen, F. 174—175° ohne Aufbrausen, sl. in k. W. u. A., unl. in Bzl. Bei Einw. der äquimolekularen Menge Brom in Eg. entsteht *1-Methyl-2,6-dioxy-5-brompyrimidin*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}$. Gut entwickelte Prismen (aus 95%igem A.), F. 228—229°, l. in h., unl. in k. W. — *1-Äthyl-2,6-dioxy-5-nitropyrimidin* (*1-Äthyluracil*), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, entsteht aus *1-Äthyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin* beim Digerieren mit konz. HCl. Blättrige Prismen (aus Bzl.), F. 173—174°. Das Diäthylmercapto-5-nitropyrimidin wurde durch Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und KOH auf 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin

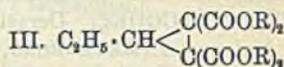
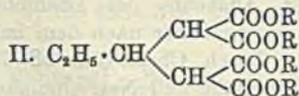
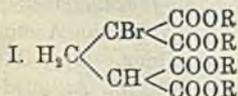
pyrimidin (WHEELER u. MERRIAM, Amer. Chem. Journ. 29. 478; C. 1903. I. 1308) als Öl erhalten, das nicht weiter gereinigt wurde. — *Na-Salz des α -Phenoxy- β -oxyacrylsäureäthylesters*, $\text{NaOCH} : \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, entsteht, wenn äquimolekulare Mengen Phenoxyessigsäureäthylester u. Ameisensäureäthylester der äquimolekularen Menge Natriumäthylat in wasserfreiem Ä. zugesetzt werden, und das Gemisch über Nacht stehen gelassen wird. Farbloses, kristallinisches Salz. Der freie Ester wird als dickes Öl erhalten, wenn die wss. Lsg. des Salzes mit H_2SO_4 versetzt wird. Dieses Öl zers. sich auch bei der Dest. unter vermindertem Druck. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entsteht das *Hydrazon des Formylphenoxyessigsäureäthylesters*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN} : \text{CHCH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, gelbe Prismen (aus 95%ig. A.), F. 219—221° unter starkem Aufbrausen. — *2-Äthylmercapto-5-phenoxy-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (IV.), Prismen (aus A.), F. 159°. (Amer. Chem. Journ. 37. 628—37. Juni. [15/2.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEX.

A. Kötz, Zur Kenntnis tricarboxyclischer Verbindungen. Über den Aufbau von Cyclopropan-carbonsäuren. (Ein Beitrag zur Kenntnis des quartären Kohlenstoffatoms.) Mitbearbeitet von A. Kempe und J. Sielisch. (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] 68. 156 u. 174; C. 1903. II. 759 u. 761.) Die Arbeit bringt zunächst eine umfassende historische Zusammenstellung der bisherigen Kenntnisse von den Cyclopropan-carbonsäuren. Im allgemeinen ergibt sich, daß die Stabilität des Dreirings der Cyclopropangruppe durch Einführung von Carboxylgruppen erhöht wird, während durch Einführung von Alkylgruppen die Ringspannung wächst. Es wird nun der Einfluß der Art, Zahl und Stellung der Substituenten auf die Beständigkeit der Cyclopropan-carbonsäuren näher untersucht. Befinden sich die Substituenten an denselben C-Atomen, wie die Carboxylgruppen, so bleibt die große Beständigkeit der Carbonsäuren erhalten. Stehen die Substituenten an carboxylfreien C-Atomen, so wird die Beständigkeit des Dreirings beeinflußt. Die Spaltung derartiger Verbb. findet stets zwischen dem substituierten und einem carboxylhaltigen C-Atom, nicht zwischen zwei carboxylhaltigen C-Atomen statt. Die genannten Spaltungen finden umso leichter statt, je weniger Wasserstoffatome die beiden Ringkohlenstoffe noch aufweisen. Im Anschluß hieran werden die Rkk., die zur Synthese der Cyclopropan-carbonsäuren dienen könnten, ausführlich besprochen. Bezüglich dieser Übersicht muß auf das Original verwiesen werden. Schließlich wird auch der Einfluß von Substituenten auf die Beständigkeit der offenen Trimethylenkette in den ω,ω -Propandi-, -tri- und -tetracarbonsäuren untersucht. Hier zeigt sich, daß der Eintritt einer Alkylgruppe in die β -Stellung, und noch viel stärker der Eintritt zweier Alkylgruppen in die β -Stellung die Trimethylenkette zur Spaltung geneigt macht. Ferner wächst mit der Anzahl der Alkylgruppen in β -Stellung die Geschwindigkeit der B. der Dinatriumverbb. Ein ähnlicher Einfluß der Substitution zeigt sich bei den Rkk., welche zur B. von Propancarbonsäuren führen, so bei der Addition von Malonester an die Ester der Olefin-carbonsäuren und Olefindicarbonsäuren.

I. Cyclopropan-tetracarbonsäureester-1,1,2,2. (bearbeitet von J. Sielisch). Der aus Formaldehyd und Malonester entstehende Propantetracarbonsäureester-1,1,3,3 (11,1 g) liefert mit Brom (1,7 ccm) unter Eiskühlung *Brom-1-propantetracarbonsäureester-1,1,3,3* (I.), der bei Zimmertemperatur mit dem Zweifachen der berechneten Menge von methylalkoh. NH_3 den schon bekannten *Cyclopropan-tetracarbonsäureester-1,1,2,2* liefert. Blättchen aus Ä. F. 43°.

II. Äthyl-3-propantetracarbonsäureester-1,1,2,2 (bearbeitet von A. Kempe). *Propylidenmalonester*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} : \text{C}(\text{COOR})_2$, entsteht, wenn man 20 g Malonester, 10,9 g Propionaldehyd u. 20 g Essigsäureanhydrid 15—16 Stdn. unter Druck auf 100° erhitzt. Wasserhelle Fl. Kp_{13} . 123°. Wird durch konz. Ammoniak beim Schütteln zum Teil verseift, zum Teil in Propionaldehyd und Malonamid ge-

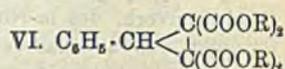
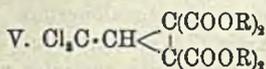
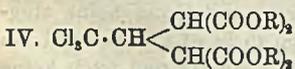
spalten. Dieser Ester (10 g) liefert mit Natriummalonester (8 g Malonester u. 1,14 g Natrium in trockenem Ä.) *Propylidendimalonester*, $C_{17}H_{30}O_8$ (II.). Hellgelbe Fl. Kp_{11} . 195—205°. Läßt man auf die Dinatriumverb. dieses Esters (3,04 g Natriumdraht in trockenem Ä. + 23,7 g Ester) unter Eiskühlung Brom (10,53 g) einwirken, so entsteht *Äthyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2* (III.). Gelbes, dickfl. Öl.



Daneben entsteht *Dicarbintetracarbonsäureester*, $(\text{COOR})_2\text{C}=\text{C}(\text{COOR})_2$. Krystalle vom F. 56°. Destilliert man den Äthyleyclopropanetetracarbonsäureester im Vakuum (12 mm), so tritt Zers. ein, u. man erhält *Dicarbintetracarbonsäureester*, *Äthantetracarbonsäureester*, *Methyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2* (? D. Ref.) u. *Äthyl-3-cyclopropanedicarbonsäureester-1,2*, die nicht rein erhalten wurden. Die *Äthyl-3-cyclopropanedicarbonsäure-1,2* zers. sich beim Erhitzen anscheinend unter B. von Äthylparaconsäure (F. 82—84°). Alkyliert man den Äthyl-2-propanetetracarbonsäureester-1,1,3,3 mit Natrium und Jodäthyl, so entsteht *Triäthyl-1,2,3-propanetetracarbonsäureester-1,1,3,3*, der nicht rein erhalten werden konnte, aber bei der Verseifung anscheinend α, β, γ -*Triäthylglutarsäure* liefert.

III. *Trichlormethyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2* (bearbeitet von G. Kayser). Durch fünfständiges Kochen von 50 g Malonsäureäthylester, 44 g Chloral und 75 g Essigsäureanhydrid entsteht *Trichloräthylidenmalonester*, $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{COOR})_2$. Kp . 160—165°. Verseift man diesen Ester durch Kochen mit 27%iger Salzsäure, so entsteht γ -*Trichlorcrotonsäure*, $C_4H_5O_2Cl_3 = \text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Krystalle aus W. F. 119°. Behandelt man den Trichloräthylidenmalonester mit Natriummalonester, so entsteht *Trichloräthylidendimalonester* (IV.), der wiederum nicht rein erhalten werden konnte, aber bei der Verseifung β -*Trichlormethylglutarsäure*, $C_6H_7O_4Cl_3 = \text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$, lieferte. Blättchen aus Bzl. F. 159°. Behandelt man den Trichloräthylidendimalonester (35 g) in Ä. mit Brom (12,5 g) und schüttelt das Prod. mit sehr verd. Kalilauge, so entsteht, ohne daß bromierte Zwischenprodd. isoliert werden können, *Trichlormethyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2*, $C_{16}H_{21}O_8Cl_3$ (V.). Krystalle aus A. F. 48°. Derselbe Ester entsteht auch aus der Dinatriumverb. des Trichlormethyl-2-propanetetracarbonsäureesters-1,1,3,3 mit Brom.

IV. *Phenyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2* (bearbeitet von J. Sielisch). Aus Natriummalonester u. Benzylidenmalonester wurde β -*Phenylpropanetetracarbonsäureester* dargestellt. Dickfl., gelbes Öl. Kp_{11} . 224—228° ohne Zers. Behandelt man 17 g dieses Esters mit 6,7 g Brom, so entsteht α -*Brom- β -phenylpropanetetracarbonsäureester*, $C_{21}H_{27}O_8Br = (\text{COOR})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CBr}(\text{COOR})_2$, der nicht rein erhalten werden konnte, der aber beim Stehen mit methylalkoh. NH_3 *Phenyl-3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2*, $C_{21}H_{26}O_8$ (VI.), lieferte. Fl. Kp_{11} .



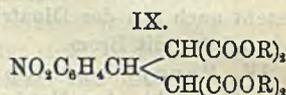
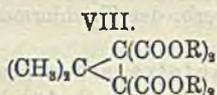
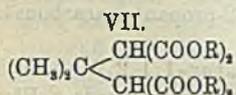
228°. Liefert bei der Verseifung die schon bekannte *Phenyl-3-cyclopropanedicarbonsäure-1,2* vom F. 175°. Die Dinatriumverb. des β -Phenylpropanetetracarbonsäureesters wird durch W. zum größten Teil in Malonester und Benzylidenmalonester gespalten. Bei den Verss., die ebengenannte Dinatriumverb. zu alkylieren, trat ebenfalls Zerfall ein.

V. *Dimethyl-3,3-cyclopropanetetracarbonsäureester-1,1,2,2* (bearbeitet von A. Kempe und J. Sielisch). *Isopropylmalonester* wurde aus 3,6 g Na

in ca. 80 g A., 25 g Malonester und 12,5 g Isopropylchlorid durch 10-stündiges Erhitzen auf 100° unter Druck dargestellt. Kp. 208—214°. 10 g dieses Esters lieferten mit 8 g Brom α -Bromisopropylmalonester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CBr}(\text{COOR})_2$. Farblose Fl. Kp.₁₂. 119—123°. Kp. 215—230°. Erhitzt man diesen Ester 2 Tage lang mit Diäthylanilin auf 170—175°, so entsteht Dimethylacrylsäureester (Kp. 151°), Malonester und in schlechter Ausbeute der gesuchte Isopropylidenmalonester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{COOR})_2$. Derselbe wurde daher nach dem bekannten Verf. aus Aceton u. Malonester (MEYENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 785) gewonnen. Kp.₁₂. 110 bis 112°. Aus Isopropylidenmalonester und Natriummalonester in absol. Ä. wurde durch 3-tägiges Erhitzen auf 60—70° unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 45—55 cm Isopropylidendimalonester, $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (VII.), erhalten. Kp.₁₂. 190—195°. Liefert bei der Verseifung β,β Dimethylglutarsäure. 4,3 g Isopropylidendimalonester lieferten mit 1,9 g Brom α -Brom- β,β -dimethylpropan-tetracarbonsäureester, der nicht rein erhalten wurde, der aber mit methylalkoh. NH_3 Dimethyl-3,3-cyclopropan-tetracarbonsäureester-1,1,2,2 (Dicarbozylcaronsäureester), $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (VIII.), lieferte. Hellgelbes Öl. Kp.₁₀. 188—190°. Bei der Verseifung ergab dieser Ester die beiden stereoisomeren Dimethyl-3,3-cyclopropan-dicarbonsäuren-1,1 (Caronsäuren). Bei dem Versuch, den ringförmigen Ester aus Dinatriumisopropylidendimalonester mit Brom zu erhalten, konnte nur Äthantetracarbonester, $(\text{COOR})_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{COOR})_2$, isoliert werden. Die genannte Dinatriumverb. zerfällt schon mit k. W. in Malonester und Isopropylidenmalonester. Die gleiche Zers. fand auch bei den Alkylierungsverss. statt.

Versuch der Polymerisation des Dimethylacrylsäureesters (bearbeitet von J. Slesisch). Es zeigte sich, daß der genannte Ester bedeutend schwieriger polymerisiert, als Acrylsäureester oder Crotonsäureester. Methylenmalonester ergab mit NH_3 Hexamethylentetramin und Malonamid.

Anhang. Nitrophenylpropan-tetracarbonsäureester (bearbeitet von A. Kempe). *m*-Nitrobenzylidenmalonester, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{COOR})_2$, wurde am besten aus 25 g *m*-Nitrobenzaldehyd, 26,5 g Malonester und 30 Tropfen Piperidin bei 80° erhalten. Rhombische Tafeln aus A. F. 73°. 30 g dieses Esters ergaben mit der berechneten Menge Natriummalonester in Ä. *m*-Nitrobenzylidendimalonester (IX.), der nicht rein erhalten wurde. (In ganz analoger Weise wurde *p*-Nitro-



benzylidendimalonester dargestellt.) Bei der Verseifung mit alkoh. KOH lieferte der *m*-Nitroester *m*-Nitrobenzylidendimalonsäure. Gelbrote, amorphe M., die sich nicht umkristallisieren ließ; all. in W. Ag-Salz, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_10\text{NAg}$. Beim Erhitzen der S. oder bei der Verseifung des Esters mit konz. HCl entsteht β -*m*-Nitrophenylglutarsäure, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_2$. Fast weiße Nadeln aus verd. A. F. 203°. Die Dinatriumverb. des *m*-Nitrobenzylidendimalonesters lieferte mit Brom keine ringförmigen Prodd. Aus dem Ester (7,5 g) wurde mit Brom (5,29 g) anscheinend ein Monobromprod. erhalten, das aber nicht gereinigt werden konnte und auch keine ringförmigen Prodd. lieferte. Bei der Behandlung des *m*-Nitroesters entsteht anscheinend eine Azoxyverb., die nicht rein erhalten werden konnte. Die Reduktion mit Aluminiumamalgam lieferte den *m*-Aminobenzylidendimalonester, der ebenfalls nicht rein zu erhalten war, der aber bei der Verseifung mit Salzsäure β -*m*-Aminophenylglutarsäure ergab. Dieselbe S., $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_2$, entsteht auch durch Reduktion von 6 g Nitrophenylglutarsäure mit 16,03 g SnCl_2 und 25 ccm konz. HCl. Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NCl}$. Krystallwarzen aus W. F. 100—101°. Das

Chlorhydrat liefert beim Diazotieren und Verkochen β -*m*-Oxyphenylglutarsäure, $C_{11}H_{13}O_6 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$, die nicht rein erhalten wurde. Krystalle vom F. 112°. Ganz analog wurde auch β -*p*-Oxyphenylglutarsäure dargestellt. Krystalle aus Ä. + PAe. F. 154—155°. Durch Diazotieren der β -*m*-Aminophenylglutarsäure und Kuppeln mit β -Naphthol wurde 2-Naphthol-1-azophenol-3- β -glutarsäure, $C_{21}H_{18}O_6N_2$, erhalten. Rotes Pulver aus A. F. 208°. Ba-Salz, rot, unl. in W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 433—516. 31/5. [März.] Göttingen.) POSNER.

G. Körner und A. Contardi, *Die vier Dinitroderivate des o-Dibrombenzols*. (Vgl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 580; C. 1907. I. 542.) Dinitrodibrombenzol, $C_6H(Br)^2(Br^4H(NO_2)_2)^{1,3}$, F. 115°. B. nach SCHIFF (Monatshefte f. Chemie 11. 336). Durch langsames Verdampfen der CS_2 -Lsg. trimetrische (ARTINI) Krystalle. a : b : c = 0,7085 : 1 : 0,4961. Beobachtete Formen: [100] [010] [001] [210] [102] [021] [111] [211]. Das Isomere $C_6H(Br)^2(Br^4H(NO_2)_2)^{1,3}$, F. 71° (vgl. SCHIFF, l. c.) bildet monokline (ARTINI) Krystalle. a : b : c = 0,8708 : 1 : 0,5683. $\beta = 89^\circ 32'$. Beobachtete Formen: [100] [010] [001] [110] [101] [201] [011] $\bar{1}$ 11 [111] [121]. — Das Nitrodibrombenzol, $C_6H_3(Br)_2^{2,3}(NO_2)^1$, F. 85,2°, liefert beim Nitrieren mit einem Schwefelsäuresalpetersäuregemisch alle 3 theoretisch möglichen Dinitrodibrombenzole. 75 g des Nitrodibrombenzols werden in 250 g einer Mischung gleicher Mengen HNO_3 , D. 1,54, und H_2SO_4 , D. 1,8, 2 Tage auf dem Wasserbade erhitzt und dann in k. W. gegossen. Das sich beim Abkühlen abscheidende Rk.-Prod. (Ausbeute 25 g) bildet, aus CS_2 oder Essigsäureester umkrystallisiert, monokline (ARTINI), grünliche Krystalle, $C_6H_3Br_2(NO_2)_2$, F. 108—109°. a : b : c = 0,5717 : 1 : 0,6912, $\beta = 63^\circ 41'$. Beobachtete Formen: [100] [010] [001] [110] $\bar{1}$ 02 [011] $\bar{1}$ 11. In den Mutterlaugen hinterblieb nach Verjagen des CS_2 ein erstarrendes Öl, das mit wenig A. bei 60—70° behandelt wurde. Das darin wl. Isomere, $C_6H_3Br_2(NO_2)_2$, (aus CS_2) fast weiße, glänzende, monokline (ARTINI) Krystalle, schm. bei 156,4°. a : b : c = 1,7263 : 1 : 1,4846. Beobachtete Formen: [100] [110] [101] $\bar{1}$ 01. In den alkoh. Mutterlaugen fanden sich noch Krystalle des Dinitrodibrombenzols, $C_6H_3(Br)_2^{4,5}(NO_2)^{1,3}$, F. 71° (s. o.). Da das oben beschriebene Dinitrodibrombenzol, F. 109°, beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 100° vollständig in das von den Vffn. früher (l. c.) beschriebene Nitrodibromanilin, $C_6H_3(Br)_2^{3,3}(NH_2)^1(NO_2)^2$, F. 149°, übergeht, so kommt ihm die Konstitution $C_6H_3(Br)_2^{3,4}(NO_2)^{1,2}$ und seinem Isomeren, F. 156°, daher die Formel $C_6H_3(Br)_2^{2,3}(NO_2)^{1,4}$ zu. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 843 bis 846. 19/5.) ROTH-Cöthen.

Julius Berend Cohen u. Henry James Hodsman, *Der Einfluß der Kernsubstitution auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Seitenkette. III. Oxydation der Nitro- und Chlornitroderivate des Toluols*. Die Oxydation der untersuchten Verbb. mit verd. HNO_3 erfolgt in der früher beschriebenen Weise (Journ. Chem. Soc. London 85. 1622; C. 1905. I. 438). Hierbei wurde gefunden, daß die o-Nitroverbb. am langsamsten, die p-Nitroverbb. am schnellsten oxydiert werden; die m-Verbb. stehen in der Mitte. Eine besondere Stellung in der Gruppe der zehn Chlornitrotoluole nimmt das 4-Chlor-2-nitrotoluol ein, da die Menge der gebildeten S. mit zunehmender Länge der Versuchsdauer abzunehmen scheint. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß die entstehenden o-Nitrosäuren, besonders aber die 4-Chlorverbb. leicht weiter oxydiert werden. Ein Maß für die zweite Oxydation ist in der Menge der gebildeten HCl gegeben. Ein Vergleich der vier Chlornitrotoluole nach den in gleichen Zeiten gebildeten HCl-Mengen läßt vermuten, daß die Oxydierbarkeit des Kernes und der Seitenkette in engem Zusammenhang miteinander stehen. Von den früher untersuchten Dihalogenderivaten des Toluols unterscheiden sich die

Chlornitroverb. insofern, als bei jenen die m-Stellung eines Halogens die Oxydation am meisten verzögert.

Für diese Unters. wurde das 3-Chlor-2-nitrotoluol unter Mitwirkung von H. G. Bennett aus 2,6-Dinitrotoluol neu dargestellt, das zunächst in bekannter Weise in Nitroacetoluid übergeführt wurde. 30 g desselben werden in 30 cem h. Eg. gel. und so lange ohne Abkühlung mit Cl behandelt, bis die Gewichtszunahme dem Eintritt eines Cl entspricht. Beim Abkühlen in einer Kältemischung und weiter durch Zusatz von W. erhält man die Verb. $C_9H_9O_3N_2Cl$, Krystalle aus W., F. 150—152°. Aus dieser entfernt man die Acetylgruppe durch Erhitzen mit HCl und die NH_2 -Gruppe durch Diazotieren in A.; das Prod., auf Ton gereinigt, hat F. 22—23°. Der Konstitutionsbeweis wird durch Ersetzung der NH_2 -Gruppe des Chlornitrotoluidins durch Cl und Darst. des 2,5-Dichlordinitrotoluols, F. 101° (vgl. COHEN, DAKIN, Journ. Chem. Soc. London 79. 1111; C. 1901. II. 807) geführt. Läßt man die Chlorierung zu lange dauern, so erhält man die Verb. $C_9H_8O_3N_2Cl_4$, Krystalle aus A., F. 195—197°, in welcher die beiden Cl wahrscheinlich in 2 und 5 stehen. — Die Darst. des 5-Chlor-2-nitrotoluols nach NOELTING u. STOCKLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 564) wurde etwas modifiziert. 2 Tle. m-Acetyluid werden in 2 Tln. Eg. und 8 Tln. H_2SO_4 gel. und bei 5—10° mit 1 Tl. rauchender HNO_3 langsam versetzt; das Prod. wird in W. gegossen, der Nd. zur Abspaltung des Acetyls mit 50 Vol.-%ig. H_2SO_4 bis zur völligen Lsg. erwärmt u. nach dem Neutralisieren mit Na_2CO_3 das 4-Nitro-m-toluidin mit Wasserdampf abgetrieben; 2-Nitro-m-toluidin, Krystalle aus A., F. 135—138°, bleibt zurück und wird in 5-Chlor-2-nitrotoluol übergeführt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 152. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 970—77. Juni. Leeds. Univ.)

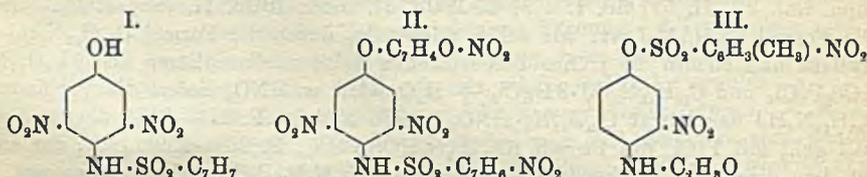
FRANZ.

Frédéric Reverdin, *Nitrierung einiger Derivate des p-Aminophenols*. (Mit Fritz Dinner.) Der Vf. hat in seine Unterss. über die Nitrierung von Derivaten des p-Aminophenols (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3793; C. 1907. I. 104) fortgesetzt. — Das aus N-Toluolsulfonylaminophenol und Acetanhydrid erhaltene 1-O-Acetyl-4-N-toluolsulfonylaminophenol, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5O$, krystallisiert aus Essigsäure u. verd. A. in schwach rosa gefärbten Blättchen vom F. 138—139°; ll. in A. und Eg.; wird durch w. Na_2CO_3 , k. NaOH oder konz. H_2SO_4 verseift. — Das aus N-Toluolsulfonylaminophenol und Benzoylchlorid dargestellte 1-O-Benzoyl-4-N-toluolsulfonylaminophenol, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_7H_5O$, scheidet sich aus verd. Essigsäure in Nadeln vom F. 170° aus; l. in A., Eg., h. Bzl., wl. in Lg.; wird von w. NaOH verseift. — Das von BAMBERGER und RISING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 237; C. 1901. I. 623) dargestellte 1-O-Toluolsulfonyl-4-N-acetylaminophenol, $C_9H_9O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$, wird aus p-Toluolsulfochlorid u. N-Acetyl-4-aminophenol erhalten. — Das aus p-Toluolsulfochlorid und Benzoyl-p-aminophenol gewonnene 1-O-Toluolsulfonyl-4-N-benzoylaminophenol, $C_7H_5O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$, krystallisiert aus Eg. in Nadeln vom F. 218°; zwl. in h. A., ll. in w. Eg.; wl. in Lg. und Bzl.

Bei der Nitrierung des 1-O-Acetyl-4-N-toluolsulfonylaminophenols mittels HNO_3 vom D. 1,52 bei 0° bis —10° entsteht unter Verseifung an der OH-Gruppe das Dinitrotoluolsulfonylaminophenol (I.); Nadeln aus A., F. 157—158°; ll. in h. A., l. in Essigsäure, wl. in Bzl. und Lg.; liefert mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade das 4-Amino-3,5-dinitrophenol-(1). — N-4-Toluolsulfonylaminophenol wird bei der Nitrierung unter gleichen Bedingungen zers. — Das Gleiche ist der Fall bei Einw. von HNO_3 (D. 1,4) + konz. H_2SO_4 auf obiges 1-O-Acetylphenol. — Nitriert man die Acetylverb. in Acetanhydrid durch das Nitriergemisch, so entsteht neben dem 3,5-Dinitro-4-aminophenol-(1), $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2) \cdot OH$, u. 3-Nitro-4-aminophenol-(1), $C_6H_3(NO_2)(NH_2)(OH)$, eine nicht nitrierte Verb., die aus A. in Nadeln

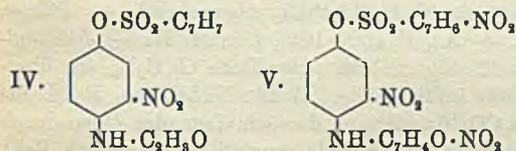
vom F. 145—146° kristallisiert. — Bei der Nitrierung des 1-O-Benzoyl-4-N-toluolsulfonylaminophenols mittels HNO_3 allein wird das *Tetranitroderivat* II. erhalten; gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 189—190°; wl. in Bzl., l. in Aceton, Toluol, h. Essigsäure; gibt beim Verseifen mit konz. H_2SO_4 3,5-Dinitro-4-aminophenol-(1). — Verss., das O-Benzoylphenol auf andere Weise zu nitrieren, führten zu keinem günstigen Resultate.

Aus dem 1-O-Toluolsulfonyl-4-N-acetylaminophenol wird durch HNO_3 allein oder HNO_3 (D. 1,4) + konz. H_2SO_4 die *Verb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_3\text{S}$ (III.) erhalten;



goldgelbe Blättchen aus A., F. 146°; sl. in h. A., l. in Essigsäure u. Bzl., unl. in Lg., unl. in k. Na_2CO_3 -Lsg.; l. in w. NaOH mit violetter Farbe; gibt bei der Verseifung 3-Nitro-4-aminophenol-(1) und Nitrotoluol-p-sulfosäure; wird durch konz. HNO_3 nur schwer weiter nitriert. — Bei der Nitrierung der Toluolsulfonylverb. in Essigsäureanhydrid mittels des Nitriergemisches wird neben geringen Mengen einer Dinitroverb. die *Verb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ (IV.) erhalten; gelbe Blättchen aus A., F. 134°; unl. in k. Na_2CO_3 -Lsg.; l. in w. verd. NaOH; gibt bei der Verseifung Nitroaminophenol. — Die Verwendung von HNO_3 (D. 1,52) an Stelle einer S. vom D. 1,4 führt zu dem gleichen Resultat. — Steigt bei der Nitrierung mittels des Säuregemisches die Temperatur auf 20°, so bilden sich größere Mengen des Dinitroprod. — Bei der Nitrierung mittels Acetylnitrat in Acetanhydrid bei 5—10° wird nur die Mononitroverb. vom F. 134° erhalten.

Bei der Nitrierung des 1-O-Toluolsulfonyl-4-N-benzoylaminophenols mittels HNO_3 (D. 1,52) entsteht die *Verb.* $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}$, die bei der Verseifung mit H_2SO_4 3-Nitro-4-aminophenol-(1), Nitrotoluolsulfosäure und m-Nitrobenzoesäure



liefert u. demnach die *Zus.* V. hat; Krystalle aus Essigsäure, schmilzt zwischen 145 und 150°; wl. in A. und Lg., l. in Aceton und Toluol; l. in w. NaOH mit roter Farbe. In sehr geringer Menge entsteht auch ein im Phenolkern zweifach

nitriertes Prod. — Die Nitrierung mit H_2SO_4 + HNO_3 lieferte dasselbe Ergebnis, die mit HNO_3 + Acetanhydrid gab schlechte Ausbeuten. Mittels Acetylnitrat in Acetanhydrid entsteht ein Gemisch von Prodd., die im Phenolkern einfach u. zweifach nitriert sind. — Aus der obigen Trinitroverb. vom F. 145—150° wird durch HNO_3 bei 25° eine im Phenolkern zweifach nitrierte *Verb.* erhalten. — 3-Nitro-4-aminophenol-(1) gibt mit verd. NaOH eine auch in der Wärme beständige violettrote Färbung, 3,5-Dinitro-4-aminophenol-(1) eine besonders in der Wärme unbeständige Penséefärbung. Die Färbungen wurden zum Nachweis der genannten Verbb. unter den Verseifungsprodd. der ursprünglichen Nitrierungsprodd. angewandt und ermöglichten den Beweis für die Stellung der in den Phenolkern eingetretenen Nitrogruppen.

Anhang. Aus dem Diazoderivat der 2,5-Dinitro-4-aminophenoxyessigsäure-(1) haben REVERDIN und BUCKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2679; C. 1906. II. 1187) durch KJ zwei Jodderivate vom F. 114—115°, bezw. 201—202° erhalten, deren *Zus.*



sich damals nicht feststellen ließ. Die niedrig schm. Verb. ist jetzt als das *2,5-Dinitro-4-jodphenol-(I)*, $C_6H_3J(NO_2)_2(OH)$, und die hochschm. als die *2,5-Dinitro-4-jodphenoxylessigsäure-(I)*, $C_8H_7O_4N_2J \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erkannt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2848—57. 22/6. [31/5.]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 624—33. 20/6. Genf. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

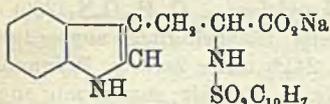
G. Ortoleva, *Über eine neue Verbindung, die man bei Einwirkung von Jod auf Benzalphenylhydrazon in Pyridinlösung erhält*. Den früheren Mitteilungen (Gaz. chim. ital. 33. II. 51; 36. I. 473; C. 1903. II. 1056; 1906. II. 788) ist zuzufügen: Die Formel $C_{18}H_{18}N_3J$ ist, wie schon mitgeteilt, durch die Formel $C_{18}H_{18}N_3HJ$ zu ersetzen und ebenso die früher beschriebenen Salze zu formulieren als: $(C_{18}H_{18}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ und $C_{18}H_{18}N_3HJ \cdot 3HgCl_2 + H_2O$. Mit w. HNO_3 liefert die Verbindung $C_{18}H_{18}N_3HJ$ das Nitrat $C_{18}H_{18}N_3 \cdot HNO_3$, weiße Nadeln, F. 214—215°, das, in konz. HCl gel., mit $PtCl_4$ das Pt-Salz $(C_{18}H_{18}N_3HCl)_2PtCl_4$, F. 238—239°, gibt, das auch aus dem direkt erhältlichen Additionsprod. $C_{18}H_{18}N_3HJPtCl_4$ beim Kochen mit W. entsteht. Mit überschüssigem Br in Eg. liefert das in demselben Lösungsmittel gel. Nitrat das Perbromid $C_{18}H_{18}N_3HBrBr_2$, rote Nadeln, F. 161—162°, aus A. umkrystallisiert, F. 147—148°, wl. in W., darin in der Wärme sich zers. *Pikrat*, $C_{18}H_{18}N_3 \cdot C_6H_5O_2N_3$, aus der sd., wss. Lsg. des Jodhydrats durch Pikrinsäure in wss. Lsg. Gelbe Schuppen (aus W. + A.), F. 185—187°.

Zur Darst. der Verb. $C_{18}H_{18}N_3$ werden zu 9 g $KMnO_4$ in 500 ccm W. 3 g der gepulverten Verb. $C_{18}H_{18}N_3 \cdot HJ$ gefügt und erhitzt (Ausbeute 1,5 g). Aus Bzn. Krystalle, F. 76—78°, bezw. 80—82° (wobei geringe Mengen einer Substanz, F. 155 bis 160°, ungel. bleiben), ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf., Eg., wl. in sd. W., l. in w., konz. H_2SO_4 , daraus durch W. unverändert ausfällbar, l. in w., konz. HNO_3 , daraus sich in Nadeln, F. 64°, abscheidend. Die absolut-alkoh. Lsg. zeigt nach Behandlung mit Na, verd. mit W. und mit HCl angesäuert, mit einem Tropfen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung eine blaugrüne Färbung, nicht die rote der Pyrazole. Salze: $C_{18}H_{18}N_3HCl$, weiße Nadeln, F. 181—182°, mit sd. W. sich zers. $C_{18}H_{18}N_3 \cdot 3HgCl_2 \cdot 2H_2O$, weiße M., F. schwankend 198—200°, 185°, bezw. 145—148°, mit sd. W. sich zers. $(C_{18}H_{18}N_3HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, rötliches Pulver, wl. in k. W., mit sd. sich zers. und bei 180—200° in das gelbe Salz $(C_{18}H_{18}N_3)_2PtCl_6$ übergehend. — *Pikrat*, $C_{18}H_{18}N_3 \cdot C_6H_5O_2N_3$, Krystalle (aus A. + Ä.), F. 160—161°, l. in sd. W. — *Jodäthylverb.* $C_{12}H_9N_3 \cdot C_2H_5J$. B. bei etwa 12-stdg. Erhitzen der Base $C_{12}H_9N_3$ in überschüssigem Jodäthyl im Einschmelzrohr im Salzbad. Weiße Nadelchen, F. 189 bis 190°. — *Benzoylprod.*, $C_{12}H_9N_3 \cdot (C_6H_5COCl)_2$, B. aus der äth. Lsg. der Base durch überschüssiges C_6H_5COCl in Ä. Lange, weiße Nadeln (aus Chlf.-Lsg. durch Bzl.), F. 183—186°. — *Acetylprod.*, $C_{12}H_9N_3 \cdot CH_3COCl$. B. aus den äth. Lsgg. der Komponenten. Weiße Krystalle, F. 183—185°. — Bei der Oxydation von 8 g $C_{18}H_{18}N_3 \cdot HJ$ in saurer Lsg. (50 ccm 50%ig. H_2SO_4) mit 1400 ccm 4%ig. $KMnO_4$ entsteht die Verb. $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (1 g) (aus Chlf. durch Bzn.) Krystalle, F. 114—115°, bezw. 104—105° neben einer Verb., F. 135—138°, bezw. 143—145°. Pt-Salz, dunkelgelb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 874—84. 19/5. [Mai.] Mailand. K. Techn. Inst.)

ROTH-Cöthen.

Emil Aberhalden u. Martin Kempe, *Beitrag zur Kenntnis des Tryptophans und einiger seiner Derivate*. Die Vff. haben aus Tryptophan eine Anzahl von Derivaten dargestellt. Zur Darst. des Tryptophans empfehlen sie, bei der Aufarbeitung der Verdauungsprodd. des Caseins nach HOPKINS u. COLE (Journ. of Physiol. 27. 418) die schließlich aus dem zerlegten Quecksilbersulfatnd. erhaltene Lsg. des Tryptophans nicht unter Zusatz von A. auf dem Wasserbad einzudampfen, sondern unter vermindertem Druck bei etwa 40° einzunengen. Tryptophan färbt sich von

260° (korr.) an leicht gelb und hat F. gegen 280° (korr.); es dreht im Gegensatz zu den bisherigen Angaben rechts; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH = +6,12 u. +6,06°; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH = +5,7 u. +6,3°; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl = +1,31°; gibt beim Kochen mit Zuckerarten u. rauch. HCl eine violette Färbung (vgl. COLE, Journ. of Physiol. 30. 311; C 1904. I. 383), welche der bei der sog. *Liebermannschen Rk. der Eiweißkörper* auftretenden Färbung ähnlich ist (möglicherweise beruht die *LIEBERMANNsche Rk.* auf einer ähnlichen Ursache, d. h. weist sie auf das Vorhandensein von Tryptophan u. Zucker hin); ausgeprägte Violettfärbung geben nur Lävulose, Saccharose u. Raffinose, undeutliche Violettfärbung geben Glucose, Galaktose u. Mannose, Arabinose u. Xylose verursachen schmutziggelbe Färbung. d-Tryptophan gibt in verd. wss. Lsg. beim Kochen mit HNO₃ Gelbfärbung, beim Kochen mit dem *MILLONschen Reagens* Braunrotfärbung. — Kupfersalz, (C₁₁H₁₁O₃N₂)₂Cu; graublaues Pulver, wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in k. verd. Mineralsäuren. — *Methylcster*, C₁₂H₁₄O₃N₂; aus Tryptophan, Methylalkohol und HCl-Gas; man zers. das mit Ä. überschichtete Chlorhydrat mittels NaOH. An einem Ende rechtwinklig abgeschnittene, am anderen Ende zugespitzte Tafeln (aus Ä.), F. 89,5° (korr.), ll. in Methylalkohol, l. in Essigester und Ä., swl. in PAe. — C₁₂H₁₄O₃N₂·HCl; mkr., zu büschelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln (aus Methylalkohol + Essigester), F. gegen 214° unter Zers.; ll. in A. und W., wl. in Essigester u. Ä. — *Phenylisocyanat-d-tryptophan*, C₁₈H₁₇O₃N₃; aus Tryptophan in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH u. Phenylisocyanat. Nadeln (aus Methylalkohol + W.); F. 166° (korr.), ll. in A., Essigester und Aceton, wl. in k. W., färbt sich im zerstreuten Tageslicht rosa, im direkten Sonnenlicht rot; beim Krystallisieren im hellen Tageslicht fällt der F. auf 132° und steigt bei nochmaligem Krystallisieren unter Lichtabschluß wieder auf 166°. — *β-Naphthalinsulfo-d-tryptophannatrium*, C₃₁H₁₇O₄N₂SNa (vergl. nebenstehende Formel); aus Tryptophan in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH und äth. *β-Naphthalinsulfochlorid*. Mkr. Nadeln (aus h. W.), F. 304° (korr.), eignet sich vielleicht zur Isolierung des Tryptophans. — *Salzsaures d-Tryptophanchlorid*, C₁₁H₁₃ON₂Cl₂; aus Tryptophan, Acetylchlorid u. PCl₅. Lockere M., färbt sich bei 172°, sintert bei 208°, F. 228° (korr.) unter Gasentw. u. Zers.; l. in W. unter Erwärmung zu salzsaurem Tryptophan, l. in Methylalkohol zum Methylesterchlorhydrat.



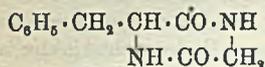
saures d-Tryptophanchlorid, C₁₁H₁₃ON₂Cl₂; aus Tryptophan, Acetylchlorid u. PCl₅. Lockere M., färbt sich bei 172°, sintert bei 208°, F. 228° (korr.) unter Gasentw. u. Zers.; l. in W. unter Erwärmung zu salzsaurem Tryptophan, l. in Methylalkohol zum Methylesterchlorhydrat.

Dauerte die *Verdauung des Caseins* lange, und erfolgte die Verarbeitung sehr langsam, so konnten die Vff. bei der Darst. des Tryptophans bei dem Einengen unter vermindertem Druck ein Nebenprod. von der Zus. C₁₁H₁₃O₃N₂ eines *Oxytryptophans* (?) isolieren. Dieses bildet büschelförmig vereinigte Nadeln (aus h. W.), färbt sich gegen 276° (korr.) gelb, F. 293° (korr.), schwerer l. als Tryptophan; entwickelt beim Erhitzen Indol- oder Skatolgeruch; gibt beim Erhitzen mit konz. HBr einen violetten Farbstoff. Hat man mit konz. HCl erhitzt u. erhitzt den beim Eindampfen bleibenden Rückstand nun für sich oder mit NaOH, so ist kein Indol- oder Skatolgeruch mehr, wohl aber ein Chinolingeruch zu bemerken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 207—18. 20/6. [25/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Emil Fischer und Paul Blank, *Synthese von Polypeptiden XIX. Derivate des Phenylalanins*. (XVIII. s. S. 40.) Die Vff. haben mit Hilfe der *α-Bromhydrozimtsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3062; C. 1904. II. 1207) die Kombination des Phenylalanins mit Glykokoll, Alanin und Leucin dargestellt. Alle Prodd. sind optisch-inaktiv, weil sie ausschließlich aus racemischem Rohmaterial bereitet wurden. Von Phenylalanyl-leucin erhielten die Vff. die beiden stereoisomeren Racemformen, die wie üblich in A und B unterschieden wurden.

Experimenteller Teil. Ausführlicheres siehe Original. — *β-Phenyl-α-brom-*

propionylglycin, $C_{11}H_{12}O_3NBr$ (286) = $C_6H_5CH_2CHBrCO \cdot NHCH_2CO_2H$; aus Glykokoll, gelöst in 1 Mol. $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, u. 1 Mol. Phenylbrompropionylchlorid. Silberglänzende, schuppenartige M. von mkr., breiten, kurzen Prismen oder Tafeln (aus Ä. + PAe.), F. 147° (149° korr.), zu einem gelben Öl; l. in 20 Tln. h. W., fast unl. in PAe., wl. in h. Bzl., zll. in A., Aceton u. w. Ä.; gibt mit wss. NH_3 *inaktives Phenylalanylglycin*, $[C_{11}H_{14}O_3N_2]$ (222) = $C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO \cdot NHCH_2CO_2H$, farblose Tafeln aus W., von unangenehm fadem Geschmack, 100 Tle. h. W. lösen etwa 7 Tle.; wl. in den übrigen Solvenzien. — Cu-Salz; hellblaue Krystalle] und im alkoh. Auszuge befindliches *Cinnamoyllycin* $[C_{11}H_{11}O_3N]$ (205) = $C_6H_5CH : CH \cdot CO \cdot NHCH_2CO_2H$; farblose Nadeln aus h. W., F. 193—194° (korr. 197°) zu einer dunkelbraunen Fl., 100 Tle. h. W. lösen 2 Tle., 100 Tle. h. A. 4 Tle.; ll. in Essigester]. — *Phenylalanylglycinanhydrid*, $C_{11}H_{13}O_3N_2$ (204) (Formel nebenstehend); aus Phenylalanylglycin, absol. A. und HCl-Gas entsteht das krystallinische Hydrochlorid des Dipeptidesters, das mit alkoh. NH_3 in Phenylalanylglycinanhydrid übergeht; sintert unter Bräunung bei



270° und schmilzt bei 273° (korr. 280°) unter teilweiser Zers. zu einem hellbraunen Öl; swl. in W., zll. in h. A.

β-Phenyl-α-brompropionylalanin, $C_{13}H_{14}O_3NBr$ (300) = $C_6H_5CH_2CHBrCO \cdot NHCH(CH_2)CO_2H$; aus rac. Alanin in NaOH und Phenylbrompropionylchlorid. Schmale, anscheinend vierkantige Prismen (aus h. Essigester), bräunt sich bei 180° und schmilzt gegen 189° (korr. 193°) unter Zers. u. Gasentw.; 100 Tle. h. W. lösen 1,5 Tle. Substanz, k. W. 0,5 Tle.; unl. in PAe., wl. in Bzl., ll. in h. Essigester, A. u. Aceton. Ist vielleicht ein Gemisch von zwei isomeren Racemkörpern; gibt mit wässerigem NH_3 von 23% bei 36° *Phenylalanylalanin*, $C_{11}H_{16}O_3N_2$ (236) = $C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO \cdot NHCH(CH_2)CO_2H$; mkr., meist büschelförmig angeordnete Nadeln (aus h. W.), sintert bei 230°, F. 236° (korr. 241°) unter Zers. u. Bräunung; hat faden Geschmack; 100 Tle. h. W. lösen 5,5 Tle. — Cu-Salz; sternförmig angeordnete Nadelchen, l. in W. mit kornblumenblauer Farbe. — *β-Phenyl-α-brompropionylleucin*, $C_{15}H_{20}O_3NBr$ (342) = $C_6H_5CH_2CHBrCO \cdot NHCH(C_4H_9)CO_2H$; aus Leucin in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH u. Phenylbrompropionylchlorid; ist ein Gemisch von Isomeren, die sich mittels Bzl. trennen lassen. Das darin lösliche Isomere B bildet mkr., oft sternförmig gruppierte Nadeln (aus Bzl.), sintert bei 138°, F. 146° (korr. 148°) zu einer hellgelben Fl.; 100 Tle. h. W. lösen 0,5 Tle.; ll. in h. Bzl., Toluol, h. Ä., Essigester und A., fast unl. in PAe. — Verb. A. Schuppen von mkr., sechseitigen, sehr dünnen Blättchen (aus Toluol), sintert bei 155°, F. 163° (korr. 166,5°); 100 Tle. kochendes W. l. 0,25 Tle.; ll. in w. A. u. Ä.; l. in 10 Tln. h. Toluol. — *Phenylalanylleucin*, $C_{15}H_{22}O_3N_2$ (278) = $C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO \cdot NHCH(C_4H_9)CO_2H$; Verb. B. aus *β-Phenyl-α-brompropionylleucin* B u. wss. NH_3 von 25% bei 36° oder besser bei 100°. Mkr., schmale, vierkantige Prismen (aus W.), sintert bei 210°, F. 220° (korr. 224,5°) zu einem hellbraunen Öl; schmeckt stark bitter; ll. in verd. HCl; 100 Tle. h. W. lösen 0,7 Tle., wl. in h. A. — Cu-Salz; Prismen, l. in W. mit kornblumenblauer Farbe. — Verb. A; dargestellt analog der Verb. B; feine Nadeln (aus h. W.), sintert bei 186°, F. 192° (korr. 196°) zu einem hellbraunen Öl; zeigt in der Löslichkeit große Ähnlichkeit mit dem Isomeren. (LIEBIG'S Ann. 354. 1—11. 12/6. [16/4.] Berlin. Chem. Lab. der Univ.)

BLOCH.

Emil Fischer u. Julius Schenkel, *Derivate des inaktiven Valins*. Polypeptide mit der Gruppe Valyl $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO$ lassen sich mittels α -Bromisovaleriansäure herstellen. Die Kuppelung des Chlorids mit Glykokoll, Alanin etc. geht glatt von statten. Der spätere Ersatz des Halogens durch NH_3 erfordert aber höhere Temperatur u. gibt verhältnismäßig geringe Ausbeuten, versagt in einigen

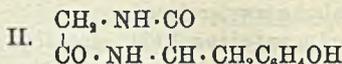
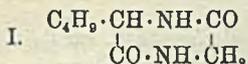
Füllen auch ganz. Bei Kuppelung der Bromisovaleriansäure mit inaktivem Alanin wurden, der Theorie entsprechend, zwei Racemkörper gewonnen, von denen die Vff. den schwerer löslichen als A, den anderen als B bezeichnen. A glauben die Vff. rein gehabt zu haben, von B ist das nicht so sicher. Auch das bei höherer Temperatur dargestellte Valylalaninhydrat u. inaktives Valylanhydrat sind vielleicht Gemische zweier Isomeren.

Experimenteller Teil. Inaktive α -Bromisovaleriansäure; zur Reinigung löst man in dem halben Volumen w. PAe. und läßt durch Abkühlung in einer Eis-Kochsalzmischung krystallisieren. — Chlorid, aus der S. und Thionylchlorid bei 20 bis 60°. Wasserbelle, leicht bewegliche Fl. von starkem, die Schleimhäute reizendem Geruch, Kp_{15} . 59°, krystallisiert in fl. Luft; gibt mit Glykokoll in $\frac{1}{1}$ n. NaOH α -Bromisovalerylglycin, $C_7H_{13}O_3NBr$ (238) = $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NHCH_2CO_2H$; große, glänzende Prismen (aus 10 Tln. h. W.), sintert bei 136°, F. 139—141° (korr.) unter Gasentw. zu einer rotbraunen Fl.; unl. in h. W., ll. in A., Essigester u. Aceton, l. in Chlf. und Bzl., unl. in PAe, gibt mit wss. NH_3 bei 100° *dl*-Valylglycin, $C_7H_{13}O_3N_2$ (174) = $(CH_3)_2CHCH(NH_2)CO \cdot NHCH_2CO_2H$; farblose, fast geschmacklose Prismen (aus W. + A.), F. 245° (korr. 251°) unter Zers. u. Braunfärbung und Übergang in das Anhydrid; l. in 2—3 Tln. W., fast unl. in absol. A., Aceton, Bzl. und Ä., reagiert schwach sauer gegen Lackmus. — Cu-Salz; kleine, sechsseitige Prismen (aus A.). — Als Nebenprod. entsteht wahrscheinlich eine Glycinverb. der Dimethylacrylsäure. — Valylglycinanhydrat, $C_7H_{13}O_3N_2$ (156) = $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH$; lange, dünne Prismen (aus A.), F. 246° (korr. 252°); zll. in h. W., A. und Methylalkohol, wl. in Essigester, Bzl. und Aceton, swl. in Chlf. u. Ä.; wird von k. verd. HCl und verd. Alkalien nicht mehr gelöst als von W.

α -Bromisovalerylalanin, $C_8H_{14}O_3NBr$ (252); aus α -Bromisovalerylchlorid und *dl*-Alanin. Aus sd. W. krystallisiert zuerst Verb. A aus; farblose, flache Nadeln (aus h. W.), F. 165—168° (korr.) unter Zers.; unl. in PAe, wl. in Bzl., l. in A., Ä., Aceton, Essigester u. Chlf. In der Mutterlauge von A ist Verb. B; kleine, meist büschelförmig verwachsene Prismen (aus W.), F. 129—132° (korr.) unter Zers.; l. in etwa 12 Tln. h. W., entsteht in größerer Menge, wenn die Kuppelung ohne Kühlung u. bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. — Valylalanin A, $C_8H_{14}O_3N_2$ (188); aus dem Bromkörper mit der fünffachen Menge von NH_3 (25%ig.) bei 100°. Mkr., rhombenähnliche, fast geschmacklose Blättchen (aus h. W. + A.), zers. sich gegen 240° (korr. 246°) unter Gasentw. und geht dabei zum Teil in das Anhydrid über; l. in 7—8 Tln. k. W., fast unl. in absol. A., Aceton, Ä., Bzl., reagiert schwach sauer gegen Lackmus. — Cu-Salz; blaue, briefcouvertähnliche Prismen. — Valylalaninanhydrat, $C_8H_{14}O_3N_2$ (170); farblose, lockere, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus h. A.), F. 240° (korr. 246°); l. in W., A., Methylalkohol u. Essigester, wl. in Aceton, Bzl. u. Chlf., unl. in Ä. u. PAe. — Inaktives Valinanhydrat, $C_{10}H_{18}O_3N_2$ (198); entsteht beim Schmelzen von racem. Valin; farblose Nadelchen (aus h. A.), F. 303° (korr.); wl. in W., l. in A., swl. in Ä., indifferent gegen SS. u. Alkalien. (LIEBIGS Ann. 354. 12—20. 12/6. [16/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Emil Fischer u. Walter Schrauth, *Aufspaltung von Diketopiperazinen und Dipeptide des Tyrosins*. Wie beim Leucinanhydrat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 559; C. 1906. I. 1263) wird auch beim Valinanhydrat die Aufspaltung gegenüber dem Glycinanhydrat durch die Anwesenheit von Alkyl verlangsamt. Von gemischten Diketopiperazinen untersuchten die Vff. den Vorgang am genauesten bei dem *dl*-Leucylglycinanhydrat (I.). Der Erwartung gemäß entsteht bei der Aufspaltung mit Alkali als Hauptprod. Leucylglycin, $C_9H_{16}CH(NH_2)CO \cdot NH_2CH_2CO_2H$, daneben das isomere Glycylleucin. Ihr Mengenverhältnis betrug etwa 2:1. Beim inaktiven

Leucylalaninanhydrid, das wahrscheinlich ein Gemisch aus zwei stereoisomeren, sehr ähnlichen Racemkörpern vorstellt, war das Resultat ähnlich, die Mengenverhältnisse von Leucylalanin u. Alanylleucin aber etwas anders. Wird Glycyl-l-tyrosinanhydrid (II.) durch 12 stdg. Behandlung mit verd. Alkali bei 35° aufgespalten, so entsteht



als Hauptprod. ein Dipeptid, das die Vff. für l-Tyrosylglycin, $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, halten, als Nebenprod. ein Isomeres, das wahrscheinlich mit dem schon bekannten Glycyl-l-tyrosin identisch ist. Auf ähnliche Art gelingt es, aus dem Tyrosinanhydrid ein II. Prod. zu gewinnen, das höchstwahrscheinlich Tyrosyltyrosin ist. Tyrosinanhydrid läßt sich leichter als aus dem Äthylester aus dem Methyl-ester darstellen; die Vff. konnten sowohl die optisch-aktive wie auch die racemische Form des Anhydrids gewinnen.

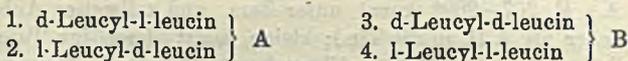
Experimenteller Teil. Ausführliches siehe Original. — *Glycylleucinkupfersulfat* hat die Zus. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{CuSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (374,93). — *Leucinanhydrid* (*Leucinimid*) und *Valinanhydrid* sind sowohl gegen wss. als auch gegen alkoh. Alkali sehr beständig. — *Glycyl-l-tyrosinanhydrid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2$ (220,20) (II.); aus Chloracetyl-l-tyrosinäthylester u. bei 0° gesättigtem alkoh. NH_3 im Eisschrank. Oft fächerförmig verwachsene Nadeln (aus h. W.), F. gegen 295° unter Zers.; swl. in k. W., l. in 50–60 Tln. h. W., unl. in Ä., wl. in h. A., ll. in h. Eg., Alkalien, l. in 50 Tln. wss. NH_3 ; gibt die MILLONsche Rk.; indifferent gegen verd. wss. Mineralsäuren; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in ammoniakal. Lsg. = +125,4°. — *l-Tyrosylglycin*; amorphe, hygroskopische M. — *Salzsaurer Ester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{HCl}$ (302,72), dargestellt mittels A. u. HCl , farblose, oft kugelförmig verwachsene Nadeln (aus A. + Ä.), schmale, lanzettförmig zugespitzte, sehr dünne Platten (aus A.), F. 230–235° (korr.) unter Zers.; sl. in W. u. Methylalkohol, l. in 25–30 Tln. w. A.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = +14,1°, doch ist vielleicht Racemkörper beigemischt. — Der *Ester* läßt sich mit verd. Alkalien bei Bruttemperatur verseifen, gibt stark die MILLONsche Rk. u. wird durch Pankreassaft rasch hydrolysiert. — *Chloroplatinat des l-Tyrosylglycinesters*, $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{N}_4\text{PtCl}_6$ (942,06); mkr., moosähnliche Aggregate von Kryställchen; F. 219–222° (korr. 224–227°) unter starker Zers. u. Schwarzfärbung; wird beim Kochen in saurer Fl. leicht verseift, l. in etwa 80 Tln. W. von gewöhnlicher Temperatur. — *Glycyl-l-tyrosinäthylester*; *HCl-Salz*; mkr., kurze, ziemliche derbe, wetzsteinähnliche Krystalle; der F. lag etwas niedriger als der des isomeren Salzes; ist löslicher in h. A. (1:10), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in wss. 10% ig. Lsg. = +15,1°. — *Chloroplatinat*; kleine, mkr., häufig sechsseitige, vielfach zu kugeligen Aggregaten verwachsene Platten, löslicher in Wasser als das Chloroplatinat des Isomeren; verhält sich beim Erhitzen und Kochen mit W. wie das Isomere.

l-Tyrosinmethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (195,17); farblose Prismen (aus Essigester), F. 134 bis 135° (135–136° korr.), swl. in k. W., zll. in h. W., wl. in Ä., ll. in A. u. Essigester, sl. in Methylalkohol; wl. in h. Bzl., l. in Alkalien, nicht aber in Alkalicarbonaten; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Methylalkohol = +25,75° ($\pm 0,2^\circ$). — Chlorhydrat; farblose Nadeln. — *l-Tyrosinanhydrid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ (326,26); aus dem Methylester beim Erhitzen der methyllkoh. Lsg. auf 100° oder ergiebiger bei 110–120°, wobei jedoch ein Teil racemisiert wird. Fast farblose, feine Nadeln, F. 270–273° (korr. 277 bis 280°) unter Braunfärbung u. Zers.; l. in h. NH_3 u. in Eg., swl. in h. W., fast unl. in Ä. und in k. absol. A., ll. in Alkalien, gibt die MILLONsche Rk.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH = –223,8°. — *Inaktives Tyrosinanhydrid*, ist vielleicht ein Gemisch von den beiden theoretisch möglichen Formen, von Nadeln und ziemlich großen, derben Krystallen; letztere zers. sich gegen 300° (korr.) — *Tyrosyltyrosin*; amorph, sl. in

W., zll. in h. A., gibt stark die MILLONsche Rk.; läßt sich mit Methylalkohol und HCl verestern. (LIEBIGS Ann. 354. 21—38. 12/6. [16/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

Emil Fischer und Arthur H. Koelker, *Isomere Leucylleucine und deren Anhydride*. Von Leucylleucinen ist bisher nur eine aktive Form, das l-Leucyl-l-leucin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2893; C. 1906. II. 1400), und eine racemische Form (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1095; 37. 2486; C. 1902. I. 909; 1904. II. 425) bekannt. Die Vff. haben nun die von der Theorie außerdem vorauszusehenden drei aktiven und eine racemische Verb. darstellen können. Sie spalteten rac. Leucin durch die Formylverb. in die optischen Antipoden, bereiteten aus einem der beiden aktiven Leucine mit Br u. NO die aktive Bromisocaprone Säure, wobei die WALDENsche Umkehrung eintritt, konnten nun die aktive Bromisocaprone Säure nach Belieben mit dem aktiven Leucin verkuppeln und aus der so entstehenden Bromverb. das entsprechende aktive Dipeptid bereiten. Die vier Dipeptide ordnen sich in zwei Paare von optischen Antipoden, welche die Racemkörper vorstellen:



A ist das früher beschriebene inaktive Leucylleucin. Bei der Herst. des inaktiven Bromisocaprone Säure entsteht als Nebenprod. ein Isomeres, das mit NH_3 das zweite racemische Leucylleucin B liefert. Aus d-Leucyl-d-leucin entsteht analog wie beim l-Leucyl-l-leucin über den Ester ein stark aktives Anhydrid, die beiden anderen Dipeptide liefern dasselbe gänzlich inaktive trans-Leucinanhydrid. — Bei der Kombination der inaktiven Bromisocaprone Säure mit l-Leucin entstehen zwei isomere Bromverb., die keine optischen Antipoden sind.

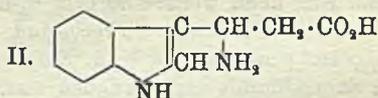
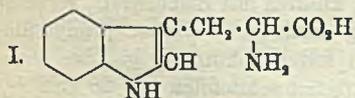
Experimenteller Teil. Zur Herst. der Bromverb. wandten die Vff. allgemein folgende Methode an: Sie kochten 15,9 g aktiver Formylverb. ($^{10}/_{100}$ Mol) mit 70 ccm HBr von 20%, eine Stunde unter Rückfluß, dampften dann die Fl. unter 15—20 mm Druck zur Trockene ein, nahmen den Rückstand mit wenig k. W. auf, setzten nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlsg. $^{2}/_{1}$ -n. NaOH bis zur schwach alkal. Rk., dann weitere 50 ccm $^{2}/_{1}$ -n. NaOH zu, kühlten mit Eiskochsalz, versetzten in kleinen Portionen abwechselnd mit 23,5 g aktivem Bromisocaprone Säurechlorid ($^{11}/_{100}$ Mol.) und 70 ccm $^{2}/_{1}$ -n. NaOH ($^{14}/_{100}$ Mol.) unter Schütteln, bis der Geruch des Säurechlorids verschwunden war, u. übersättigten schließlich mit 28 ccm $^{2}/_{1}$ -n. HCl. Entstandene Bromisocaprone Säure entfernten sie durch Waschen mit PAc. — Zur Umwandlung in die Dipeptide ließen die Vff. die Lsg. der Bromverb. in der fünffachen Menge von wss. NH_3 (25%) 7 Tage bei 25° stehen, verdampften die Lsg. unter geringem Druck, dampften den Rückstand zur Entfernung des W. mehrmals mit A. ein und verarbeiteten ihn weiter. — Zur Umwandlung in Anhydrid suspendierten sie 2 g Dipeptid in 20 ccm trockenem Methylalkohol, sättigten unter mäßiger Kühlung mit HCl-Gas, verdampften wiederholt unter geringem Druck, lösten den Rückstand (salzsauren Dipeptidester) in wenig Methylalkohol, gossen unter guter Kühlung in 20 Vol. Methylalkohol, der bei 0° mit NH_3 gesättigt war, ließen 12 bis 15 Stunden stehen und erhielten den Rest des nicht ausgefallenen Anhydrids durch Verdampfen der Mutterlauge.

l- α -Bromisocaprone Säure, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{NBr}$ (308,14), dünne Säulen (aus h. W.), F. 127° (korr. 128°), ll. in A. u. Ä., l. in h. Bzl., swl. in W.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Essigester: = $-34,97^\circ (\pm 0,1^\circ)$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in $^{1}/_{2}$ -n. NaOH = $-52,40 (\pm 0,2^\circ)$ u. $-53,22^\circ (\pm 0,1^\circ)$; das Drehungsvermögen in alkal. Lsg. verringert sich allmählich wegen Zers. der Substanz. — *d-Leucyl-l-leucin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_2$ (244,2), feine, zu Büscheln vereinigte, trocken hygroscopische Nadeln (aus h. A.), F. 285° (korr.), unter Gelbfärbung und teilweiser Verwandlung in das Anhydrid. Löslichkeit siehe beim optischen Anti-

poden; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl = $-67,97^\circ$ ($\pm 0,1^\circ$). — *trans*-Leucinanhydrid, $C_{12}H_{22}O_2N_2$ (226,2); Krystalle (aus 70–80 Tln. h. A.), F. 287–289° (korr.), swl. in W.; zll. in Eg. — *d*- α -Bromisocapronyl-*d*-leucin; Darst. u. Eigenschaften wie beim Antipoden; $[\alpha]_D^{20}$ in Essigester = $+34,70^\circ$ ($\pm 0,1^\circ$); $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH = $+52,46^\circ$ ($\pm 0,1^\circ$) u. $+53,03^\circ$ ($\pm 0,2^\circ$). — *l*-Leucyl-*d*-leucin; l. in 95 Tln. W. von 25°, in 40 Tln. h. W.; ll. in h. Methylalkohol, l. in A., $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl = $+68,95^\circ$ ($\pm 0,1^\circ$). — *l*- α -Bromisocapronyl-*d*-leucin; kleine, oktaederähnliche Formen (aus h. W. oder Ä.), $[\alpha]_D^{20}$ in Essigester = $-15,82^\circ$ ($\pm 0,1^\circ$). — *d*-Leucyl-*d*-leucin; l. in 54 Tln. W. von 25°; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH = $+13,16^\circ$ ($\pm 0,2^\circ$). — *d* Leucinanhydrid; $[\alpha]_D^{20}$ in Eg. = $+48,67^\circ$ ($\pm 0,3^\circ$) u. $+46,02^\circ$, wahrscheinlich hat auch das *l*-Leucinanhydrid nicht die Werte $-42,5$ u. $-42,87$, sondern diesen höheren Wert der Drehung. — *Inaktives* α -Bromisocapronylleucin B; ist löslicher in Ä. als A; mkr., lange, dünne, schief abgeschnittene, manchmal büschelförmig verwachsene Säulen; F. 115–116° (korr.); ll. in A., Aceton, Essigester, l. in $3\frac{1}{2}$ Volumenteilen h. Ä.; *Verb.* A bildet schiefe, vierseitige Tafeln. — *Inaktives* Leucylleucin B; mkr. Blättchen (aus h. A.), F. 267–268° (korr.) unter Zers. und teilweiser Anhydridbildung; ist in W. löslicher als A (l. in 50 Tln.); kleine, meist vierseitige Tafeln (aus h. W. oder Methylalkohol). — HCl-Salz u. Nitrat krystallisieren in kleinen Prismen. — Cu-Salz, krystallinisch. — Ein Gemisch aus gleichen Teilen *d*-Leucyl-*d*-leucin und *l*-Leucyl-*l*-leucin gibt ein Präparat, das diesem Racemkörper in der Form ähnlich ist. — Aus α -Bromisocapronsäure und *l*-Leucin entsteht ein Gemisch von *d*- α -Bromisocapronyl-*l*-leucin u. *l*- α -Bromisocapronyl-*l*-leucin. — Die Vf. geben auch die ziemlich gleichmäßig verlaufende Kurve für die Hydrolyse des *d*-Leucyl-*l*-leucins durch 10%ig. HCl an. (LIEBIGS Ann. 354. 39–54. 12/6. [27/4.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

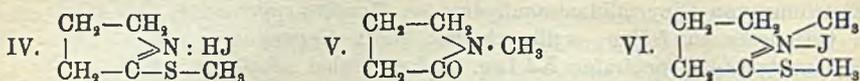
BLOCH.

Emil Abderhalden u. Martin Kempe, *Synthese von Polypeptiden. XX. Derivate des Tryptophans* (XIX. vgl. die vorst. Reff.). Von den nach ELLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1801; 38. 2885; C. 1904. I. 1610; 1905. II. 1256) für das Tryptophan verbleibenden Konstitutionsformeln I. und II. spricht vieles für I., da hier NH_2 in



α -Stellung zum Carboxyl steht, eine Stellung, wie man sie bei allen bis jetzt als Spaltprodd. der Proteine aufgefundenen Aminosäuren antrifft. Die Vf. haben nach den Methoden EMIL FISCHERS Polypeptide des Tryptophans dargestellt. Die Polypeptide mit *dl*-Alanin u. *dl*-Leucin erhielten sie nur im amorphen Zustand, offenbar, weil es ihnen nicht glückte, die in annähernd gleichen Mengen entstandenen isomeren Verbb. voneinander zu trennen. Darauf verwandten sie optisch einheitliche Komponenten. Zur Darstellung des Glycinpeptids wandten sie Tryptophanchlorid (vgl. S. 457) an. — Alle dargestellten Polypeptide geben die Reaktionen des Tryptophans mit Ausnahme der Violettfärbung mit Br-, resp. Cl-Wasser. Diese Rk. kommt nur dem freien Tryptophan zu, sie fehlt auch den Proteinen und wird bei den Peptiden erst positiv, wenn aus ihnen durch Einw. von Pankreassaft Tryptophan freigeworden ist. Man kann diese Rk. dazu verwenden, den Gang der Hydrolyse der Peptide unter der Einw. peptolytischer Fermente zu verfolgen. — Die wss., schwach schwefelsaure Lsg. aller dieser Polypeptide geben mit einer wss. Phosphorwolframsäurelsg. 1 : 1 einen gelbbraunen, meist amorphen Nd., der sich im überschüssigen Fällungsmittel löst; die Lsg. wird hierbei braun. Mit $HgSO_4$ fallen alle diese Polypeptide aus einer 5%igen, schwefelsauren Lsg. aus. Nur

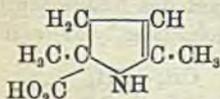
Thiopyrrolidon, das auch durch Behandeln von Methylpseudothiopyrrolidon mit HJ in Ä. entsteht, besitzt wegen seiner sauren Rk. wahrscheinlich Formel IV. — Das durch abermalige Addition von CH₃J an Methylpseudothiopyrrolidon entstehende Jodmethylat VI. liefert durch Einw. von Alkalien eine sehr unbeständige Base, die sich spontan in 1-Methylpyrrolidon (V.) und Methylmercaptan zers.



Thiopyrrolidon, C₄H₇NS. Nadeln aus Xylol; F. 116°; sl. in Chlf., Aceton, Essigester, Eg.; ll. in A., w. W., h. Bzl. und Xylol; wl. in CS₂; swl. in Lg. Bei längerem Erwärmen der wss. Lsg. tritt S-Abscheidung ein. — *Pseudothiopyrrolidonmethyläther* (III.), stark lichtbrechende Fl. von unangenehm Geruch nach Mercaptan und Pyrrolidin. Kp₇₆₅. 170°; ll. in Ä., Bzl., Chlf. und verd. Säuren; wl. in W. Letztere Lsg. reagiert stark alkalisch. — *Jodmethylat des Thiopyrrolidons*, C₅H₁₀NJS, verfilzte Nadeln von unangenehm Geruch; F. 139°; sl. in W. u. w. A. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Sehr hygroskopisch; färbt sich an der Luft gelb. — Die Reduktion des Methylpseudothiopyrrolidons zu *Pyrrolidin* und *Methylmercaptan* wurde durch Zink u. Essigsäure oder auf elektrolytischem Wege in schwefelsaurer Lsg. bewirkt. In beiden Fällen wurde das entweichende Gas in Hg-Cyanidlsg. geleitet und das entstandene Hg-Mercaptid analysiert. Die im Rückstand verbleibende Pyrrolidinbase identifizierten Vff. durch Kp. und Analyse. — Die Oxydation mit 3%ig. KMnO₄-Lsg. in W. ergab *methansulfosaures Kalium*, CH₃O₃SK, faserige Krystalle aus absol. A. — *Methylpseudothiopyrrolidonjodmethylat* (VI.). Verfilzte Nadeln von unangenehm Geruch; F. 122°; sl. in W. und A.; unl. in Ä., Bzl. und Chlf.; sehr hygroskopisch. Bei der Einw. von KOH treten als Spaltungsprod. Methylmercaptan und Methylpyrrolidon auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2842—48. 22/6. [3/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

N. Zelinsky und N. Schlesinger, *Synthese einer Pyrrolincarbonsäure*. (Vorläufige Mitteilung.) Nach ZELINSKY u. STADNIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1722; C. 1906. II. 41) reagieren Ketone und Aldehyde unter bestimmten Bedingungen leicht mit KCN und NH₄Cl; die Vff. haben dieses Darstellungsverf. von α-Aminosäuren auch auf Diketone (vgl. auch folgendes Ref.) übertragen. — Man erwärmt Acetonylaceton mit einer wss. Lsg. von KCN u. NH₄Cl unter Druck auf 60°, sättigt die Lsg. mit HCl, kocht die mit W. verd. Lsg., dampft ein u. zieht den Rückstand mit A. aus. Den alkoh. Auszug behandelt man nach der Entfernung des A. nacheinander mit Ag₂O u. H₂S und fällt aus der Lsg. die Aminosäure mittels Cu(OH)₂. Das *Cu-Salz*, Cu(C₇H₁₀O₂N)₂, wird aus A. in hellblauen Krystallen erhalten, ist sl. in W., l. in A., unl. in Ä. und gibt bei der Dest. mit Natronkalk eine braune Fl., die die Pyrrolrk. zeigt. Das Salz leitet sich vermutlich von der α,α'-*Dimethylpyrrolin-α-carbonsäure* (s. Formel) ab. — Durch Einleiten von H₂S in die saure Lsg. des Cu-Salzes wird das HCl-Salz der S. in Nadeln erhalten. — Läßt man zu einer wss. Lsg. von NH₄Cl und Acetonylaceton eine gekühlte Lsg. von KCN hinzutropfen, so erhält man durch Ausäthern und Dest. des Rückstandes der äth. Lsg. unter vermindertem



Druck ein Gemenge des *Monoaminoketonitrils*, CH₃·C(CN)(NH₂)·CH₂·CH₂·CO·CH₃, und seines der Enolform entsprechenden Anhydrids. — Das Aminoketonitril in dem rohen Öl wurde durch das Verhalten gegen salzsaures Semicarbazid nachgewiesen, mit dem es ein in W. und A. swl. *Semicarbazon*, C₉H₁₆ON₅ (Krystalle aus W.), liefert. Das obige Gemenge erhält man auch beim Überschichten von KCN

und NH_4Cl mit Lg., Schütteln mit Acetylaceton und W. und Ausäthern des ausgeschiedenen Öles. — Beim Erhitzen des rohen Aminonitrils mit HCl entsteht die oben erwähnte Pyrolincarbonsäure, die durch ihr Cu -Salz identifiziert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2886—88. 22/6. [10/6.] Moskau. Organ. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

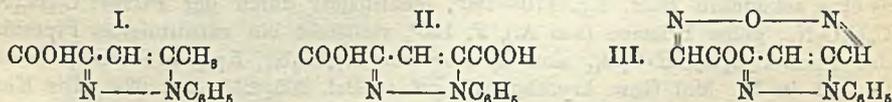
N. Zelinsky und N. Schlesinger, *Über 1,4-Diaminohexahydroterephthalsäure*. (Vergl. auch vorstehendes Referat.) Durch Hinzufügen einer wss. KCN -Lsg. zu 1,4-Cyclohexandion und NH_4Cl in W. wird das *Dinitril der 1,4-Diaminohexahydroterephthalsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CN})_2(\text{NH}_2)_2$, erhalten; Schuppen, zers. sich bei 193° , ohne zu schm.; unl. in organischen Lösungsmitteln, werden durch k. W. zersetzt. — Durch Verseifen des Dinitrils mit konz. H_2SO_4 wird die *1,4-Diaminohexahydroterephthalsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{NH}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, in Form ihres H_2SO_4 -Salzes gewonnen. Die freie S. ist ein unl. Krystallpulver, bleibt beim Erhitzen oberhalb 295° unverändert; fast unl. in Eg., ll. in Mineralsäuren, Ätzalkalien und NH_3 ; aus letzterem läßt es sich bequem umkrystallisieren. — $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Nadeln aus verd. H_2SO_4 . — Aus den Mutterlaugen der umkrystallisierten Diaminosäure ließ sich in sehr geringer Menge eine in W. ll. und durch salzsaures Semicarbazid fällbare S. gewinnen, in der die dem 1,4-Cyclohexandion entsprechende Ketoaminosäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, vorliegen könnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2888—90. 22/6. [10/6.] Moskau. Organ. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

N. Zelinsky u. N. Schlesinger, *Über 1,4-Dioxyhexahydroterephthalsäure*. Die Darst. einer Diaminosäure aus 1,4-Cyclohexandion (s. vorstehendes Referat) machte die Gewinnung der entsprechenden Dioxysäure erwünscht. — Das *Dioxynitril*, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{CN})_2$, wurde aus Cyclohexandiol, KCN in W. und konz. HCl erhalten; Krystalle aus h. W., schm. bei 152 — 154° unter Zers, wl. in k. W., A. und Ä. — Durch Verseifen des Dinitrils mit konz. H_2SO_4 wurde die *1,4-Dioxyhexahydroterephthalsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, gewonnen; Nadeln aus h. W., schm. bei 122° unter teilweiser Zers. und Sublimation, wl. in k. W. und A., reichlicher beim Erwärmen. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Prismen aus h. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2890—91. 22/6. [10/6.] Moskau. Organ. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

V. Castellana, *Über die Umwandlung der Pyrrole in Pyrazolderivate*. Das vom Vf. früher (Gaz. chim. ital. 36. II. 48; C. 1906. II. 1126) beschriebene Keton $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ liefert mit KMnO_4 in alkal. Lsg., je nach den Umständen, entweder das *1-Phenyl-3-carboxyl-5-methylpyrazol* (Formel I.) von CLAISEN u. ROOSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1889), bezw. das *1-Phenyl-3,5-dicarboxylpyrazol* von BALBIANO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1449). Bei Einw. äquimolekularer Mengen von Amylnitrit auf das Keton in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht eine *Monoisonitrosoverb.*, die mit KOH und Jod nicht mehr CHJ_3 gibt, während 2 Moleküle



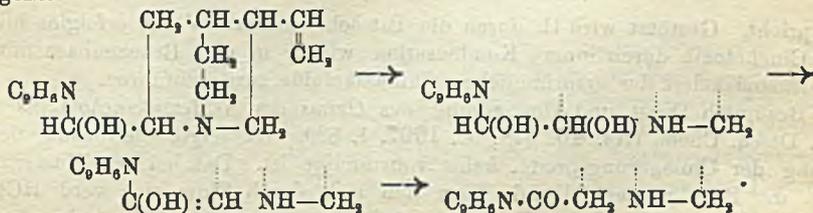
Nitrit mit 1 Mol. Keton anscheinend das *Anhydrid* einer *Diisonitrosoverb.* wohl der Formel III. liefert. Die vorliegenden Unters. bestätigen die für das Keton und sein Oxim angenommenen Formeln. Die Einw. von Hydroxylamin auf Benzolazo- α, α' -dimethylpyrrol verläuft im Grunde wie die auf Isonitrosopyrrole, indem zunächst das Hydroxylamin den Pyrrolkern hydrolysiert, dann aber entsteht, weil im vorliegenden Falle durch die Ggw. der Phenylhydrazongruppe die B. eines stabilen Pyrazolringes ermöglicht ist, ein solcher statt der erwarteten Di-(Tri)-Oxime oder

Hydrazoxime. Die mitgeteilte Rk. stellt die erste direkte Überführung eines Pyrrols in Pyrazol dar.

Experimenteller Teil. *Oxim des 1-Phenyl-3-acetyl-5-methylpyrazols*, $C_{11}H_{13}ON_3$. Die schon früher (l. c.) beschriebene Verb., F. 175°, erhält man zweckmäßig bei 3-stünd. Kochen der alkoh. Lsg. des Benzolazo- α,α' -dimethylpyrrols mit 6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 8 g NaOH am Rückflußkühler. Zur Darst. des ebenfalls bereits beschriebenen entsprechenden *Ketons*, $C_{11}H_{13}ON_2$, F. 90°, werden 5 g des Oxims in 100 ccm 25%ig. H_2SO_4 etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Keton, ll. in Ä., A. und Bzl., wl. in PAe., gibt die KNORRSche Pyrazolrk. und in methylalkoh., acetonfreier Lsg. mit Jod und KOH CHJ_3 . In mit etwas KOH alkal. gemachtem W. liefert das Keton auf allmählichen Zusatz einer kalt gesättigten $KMnO_4$ -Lsg. das bereits bekannte *1-Phenyl-3-carboxyl-5-methylpyrazol*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, weiße Nadeln, F. 106°, während es, in 5 ccm KOH, D. 1,3, auf einmaligen Zusatz einer w. Lsg. von 18,42 g $KMnO_4$ in 150 ccm W. unter Rühren u. Erwärmen das ebenfalls bereits beschriebene *1-Phenyl-3,5-dicarboxylpyrazol*, $C_{11}H_8O_4N_2$, Nadeln, F. 256°, bildet, identifiziert noch durch seinen *Dimethylester*, $C_{13}H_{12}O_4N_2$, F. 127 bis 128° (vgl. CLAISEN, LIEBIGS Ann. 278. 287). Bei Zusatz von 2 g des Ketons und 1,17 g Amylnitrit zur alkoh. Lsg. von 0,23 g Na entsteht die *Monoisonitroverb.* des *Ketons*, $C_{12}H_{11}O_2N_3$, kleine, fast weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 172°, während aus 0,46 g Na in absolutem A., 2 g Keton und 2,34 g Amylnitrit die entsprechende *Diisonitroverb.* $C_{13}H_9O_2N_4$, feine Nadeln (aus Bzl.), F. 175°, l. in Alkalien, daraus durch CO_2 ausfällbar, erhalten wurden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 767—75. 5/5. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTR-Cöthen.

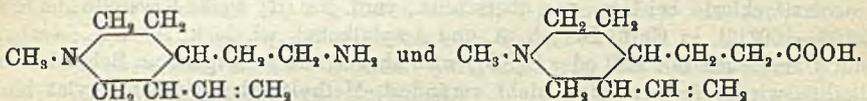
M. Padoa, *Katalytische Wirkungen von fein verteilten Metallen auf Stickstoffverbindungen*. In Fortführung früherer Verss. (vgl. Vf. u. CARUGHI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 113; C. 1906. II. 1011) hat Vf. in der früher (l. c.) beschriebenen Weise zunächst *Pyridin* mit H zusammen über reduziertes Nickel bei verschiedenen Temperaturen (180—250°) geleitet und dabei nur Spuren von sekundären Basen [*Piperidin* (?)] und von nichtbasischen *pyrrolartigen Verbb.* (Fichten-spanrk.) erhalten. In der gleichen Weise behandelt, ergab *Piperidin* ebenfalls geringe Mengen von einer ähnlichen Pyrrolverb. neben (infolge Reduktion) *Pyridin*. Vf. hat daun noch den Einfluß höheren Druckes auf diese Rk. feststellen wollen und zu diesem Zweck in ein oben und unten fein ausgezogenes Glasrohr ein mit 5 g *Piperidin* etwa zur Hälfte gefülltes zugeschm. Rohr mit einer Öffnung in der Mitte gebracht, sodann darauf ein zweites Reagensrohr mit 2—3 g reduziertem Nickel gestellt, das große Glasrohr mit H gefüllt, um die Ggw. von Luft u. etwaige Oxydation des Nickels auszuschließen, das Glasrohr zugeschm. und 16 Stunden bei etwa 270—280° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich großer Druck [NH_3 , H und CH_4 (?)], ferner ließ sich nachweisen *Pyridin*, sowie 2 komplexe Basen a) eine sekundäre *Base*, Kp. 170—190°, identifiziert durch das *Pikrat*, $C_{10}H_{21}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Prismen (aus A.), F. 125°, vielleicht ein substituiertes *Piperidin* der Formel $C_6H_9NH \cdot C_6H_{11}$ und b) eine *Base* $C_{14}H_{23}N_3$, Kp.₁₈. 175—180°, dichtetes Öl, unl. in W., Mol.-Gew. kryoskopisch gef. in Bzl. 205, 215, ber. 224. Die Konstitution entspricht vielleicht der Formel $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10}N$. — *Pikrat*, $C_{14}H_{23}N_3(C_6H_5O_7N_3)_2$, glänzende Schuppen (aus W. oder A.), F. 192—193°. Chloraurat, Krystalle (aus A.), F. 176—177°, Chloroplatinat, gegen 200° sich schwärzend u. bei 230° unter Zers. schm. — In 2 Anmerkungen weist Vf. auf die während der Drucklegung seiner Arbeit erschienenen Unterss. von SABATIER und MAILHE, sowie andererseits von IPATIEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1270. 1281) hin, doch hofft er, seine Unterss. ungestört fortsetzen zu können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 818—22. 5/5. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTR-Cöthen.

G. Rohde und A. Antonaz, *Beiträge zur Kenntnis der Chinaalkaloide*. Die von ROHDE und SCHWAB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 317; C. 1905. I. 541) bei Einw. molekularer Mengen von *Natriumäthylat* und *Amylnitrit* auf eine absolut alkoh. Lsg. von *Methylchinotoxin* als Nebenprod. beobachteten gelblichen Nadelchen haben sich als das Na-Salz der *Chininsäure* (gelbliche, glänzende Blättchen oder Nadelchen) herausgestellt. Methylchinotoxin erleidet also bei der angegebenen Art der Isonitrosierung eine partielle Spaltung infolge der oxydierenden Wirkung des Amylnitrits; doch wird es erst nach Überführung in seine Na-Verbindung der Spaltung fähig. Der Angriffspunkt für die oxydierende Wrkg. des Amylnitrits ist also offenbar die bei der Salzbildung nach $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \cdot\text{C}(\text{OH})\text{:CH}\cdot$ sich ausbildende Doppelbindung. Quantitativ u. nicht als Nebenrk. verläuft diese Zers. bei Einw. von 2 Mol. Nitrobenzol auf eine absolut alkoh. Lsg. des Na-Salzes des Methylchinotoxins, die aus Methylchinotoxin und alkoh. Natriumäthylat hergestellt wird. Auch aus Chinotoxin und Cinchotoxin wird auf diese Weise das chininsäure Natrium in fast theoretischer Menge gewonnen. Als weitere Prodd. bei dieser Rk. mit Chinotoxin fanden die Vff. Azoxybenzol, oxalsaures Anilin, sekundäre Basen u. eine Base, von der es nicht gelang, sie in eine für die weitere Unters. geeignete Form zu bringen; aus Methylchinotoxin entstand nur ein Harz, Nitroschinotoxin u. das *Benzolsulfamid des Cinchotoxins*, $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ (aus Cinchotoxin in äth. Lsg. u. Benzolsulfochlorid bei Ggw. von überschüss., verd. NaOH; weiße Krystalle aus h. A., F. 108—109°, ll. in Chlf., Bzl., h. A. und Amylalkohol, wl. in k. A. u. Ä.; verharzt beim Übergießen mit HCl oder H_2SO_4 , wird aber bei darauffolgendem Behandeln mit Alkalien wieder fest) wurden nicht verändert, Methylcinchotoxinjodmethylat bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls unangegriffen, wird aber bei höherer Temperatur in nicht aufgeklärter Weise verändert. Auch Isonitrosomethylchinotoxin bleibt unangegriffen, und das ließ die Vff. auf den Gedanken kommen, daß die Isonitrosogruppe die für dieselbe angenommene Mittelstellung zwischen den beiden Hälften der Toxinbasen gar nicht einnimmt, sondern dem Chinolinkern benachbart ist (vgl. auch RABE u. RITTER, LIEBIGS Ann. 350. 180; C. 1907. I. 173, u. KOENIGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 648; C. 1907. I. 899). Da die Isonitrosogruppe dann die α -Stellung zum Carbonyl einnimmt, so ist eine Spaltung unter den angegebenen Bedingungen nicht möglich, und es wird auch verständlich, warum aus der 2. Hälfte kein Merochinen entsteht, nach welchem die Vff. vergeblich suchten. Das erklärt auch, warum auch bei überschüssigem Amylnitrit aus Methylchinotoxin, wie aus Monoisonitrosomethylchinotoxin keine Diisonitrosoverb. erhalten wird. Zur Erklärung der *B. von Lepidin bei der Spaltung von Cinchonin* mittels Phosphorsäure käme dann außer der Atomverschiebung nach RABE und RITTER noch die Annahme in Betracht, daß die B. des Cinchonins und Lepidins verläuft, daß aber das Cinchonin kein tertiärer, sondern ein sekundärer Alkohol ist, der etwa im Sinne nachfolgenden Schemas in Cinchotoxin übergeht:

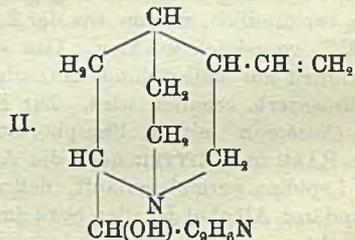
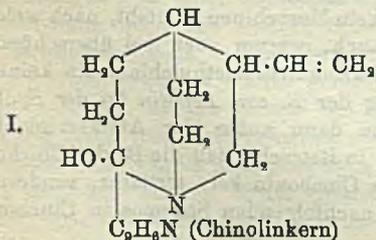


Es werden darüber und über die Einw. von Natriumäthylat und Nitrobenzol auf Verb. $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot$ Studien angestellt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2329—38. 8/6. [22/4.] München. Organ.-Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Wilhelm Koenigs, *Über die Oxime des N-Methylcinchotoxins und N-Methylcinchotintoxins und deren Umlagerung durch die Beckmannsche Reaktion.* (II. Mitteilung von K. Bernhart und J. Ibele.) Nachdem bei der BECKMANNschen Umlagerung genannter Basen das Auftreten von Cinchoninsäure und p-Aminochinolin beobachtet worden war (KOENIGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 648; C. 1907. I. 899), ist es nunmehr gelungen, auch die aus der zweiten Hälfte der Toxine stammenden, am Piperidinkern N-methylierten, der Cinchoninsäure entsprechenden Aminoverbb. — *N-Methyl-β-vinyl*-(bezw. -äthyl)-*γ-aminoäthylpiperidin* — zu isolieren. Dabei wurde gleichzeitig die Ausbeute an Cinchoninsäure beträchtlich erhöht. Die noch fehlenden, dem *γ*-Aminochinolin entsprechenden, N-methylierten Piperidinderivate mit einem Carboxyl, vom Vf. *N-Methylhomomerochinen* und *N-Methylhomocincholipon* genannt, wurden gleichfalls mit Sicherheit nachgewiesen, wenn auch ihre Isolierung nicht gelang. — Die Unters. wurde auch auf das Oxim des N-Methylcinchotintoxins ausgedehnt wegen der naheliegenden Befürchtung eines störenden, komplizierenden Einflusses der Vinylgruppe des Cinchotoxins bei der Einw. von Hydroxylamin. Indessen scheint die Rk. bei beiden Basen in normaler Weise zu verlaufen. — Den zwei neuen, durch Umlagerung und Spaltung aus dem Oxim des N-Methylcinchotoxins dargestellten Basen dürfte folgende Konstitution zuzuschreiben sein:



Die Basen aus Cinchotintoxin enthalten dann statt der Vinyl- die Äthylgruppe. Die Richtigkeit dieser Formeln ist zwar nicht direkt bewiesen, aber sehr wahrscheinlich mit Rücksicht auf Bildungsweise, Zusammensetzung und Eigenschaften der betreffenden Körper, sowie in Anbetracht der Unterss. RABES und seiner Mitarbeiter (RABE, LIEBIGS Ann. 250. 188; RABE, RITTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2770; C. 1905. II. 1186). — Vf. hält die Cinchotoxinformel RABES für ausreichend begründet, während dessen Cinchoninformel (I.) nicht bewiesen erscheint, da auch die vom Vf. angegebene Formel (II.) den bisher bekannt gewordenen Erfahrungen



entspricht. Gestützt wird II. durch die Tatsache, daß alle Verss. erfolglos blieben, das Cinchotoxin durch innere Kondensation wieder in eine Brückenbase mit dem Kohlenstoffskelett der ursprünglichen Chinaalkaloide zurückzuführen.

Bezüglich Darst. und Umlagerung des *Oxims des N-Methylcinchotoxins* vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 648; C. 1907. I. 899. Es zeigte sich, daß die Zerlegung der Umlagerungsprodd. keine vollständige ist. Das bei der Wasserdampfdest. der Base zurückbleibende Harz ließ sich durch Einw. von verd. HCl oder H₂SO₄ noch weiter spalten. Demnach dürfte das verwendete N-Methylcinchotoxin-oxim ein Gemisch zweier stereoisomerer Oxime sein, die bei der BECKMANNschen Rk. sich in verschiedener Weise umlagern. — Durch zweckentsprechendes Arbeiten ließen sich folgende Prodd. isolieren: *Salzsaures p-Aminochinolin*, entsteht sowohl

bei der Spaltung des umgelagerten Oxims des Methylcinchotoxins wie des N-Methylcinchotintoxins. Krystalle aus A.; wl. in verd. HCl. Die freie Base, aus Ä. umkrystallisiert, schm. bei 154—155°. — *N-Methyl-β-vinyl-γ-aminoäthylpiperidin*, $C_{10}H_{20}N_2$; farbloses, schwach basisch riechendes Öl; Kp_{735} , ca. 234°; zll. in W. Die Lsg. in verd. H_2SO_4 entfärbt sofort $KMnO_4$. — Salzsäures Salz, krystallisiert nicht; ll. in W. und A. — $C_{10}H_{20}N_2(AuCl_4H)_2 + H_2O$, krystallinisch; F. unscharf ca. 102°; ll. in A.; verliert bei 100° das Krystallwasser. — Platinsalz, krystallinisch; zers. sich bei 240°; zll. in W.; swl. in A. — Neutrales Oxalat, $C_{12}H_{22}O_4N_2 + H_2O$, Nadelchen oder Wäzchen aus W. durch A.; F. unscharf ca. 190° unter Aufschäumen; all. in W. und Methylalkohol; swl. in A.; fast unl. in Aceton, Essigester und Chlf. Verliert bei 110° das Krystallwasser. — Neutrales Tartrat, Krystallpulver; swl. in A. — Pikrat, konzentrisch angeordnete Nadelchen oder rhombische Täfelchen. — Die sowohl aus dem Oxim des N-Methylcinchotoxins, wie des N-Methylcinchotintoxins erhaltene *Cinchoninsäure*, $C_{10}H_8O_2N$, wurde gereinigt über das Cu-Salz; Krystalle aus W.; F. 251—252°. — *N-Methylhomomerochinen*, $C_{11}H_{19}O_2N$, das vierte Spaltungsstück des Oxims des N-Methylcinchotoxins wurde in Form seiner Ester charakterisiert: *Äthylester*, Nadelchen aus Bzl. (noch Cl-haltig!); F. ca. 110°; erstarrt wieder bei weiterem Erhitzen und schmilzt dann bei ca. 170°. — *Methylester*, gelbliches Öl; auch das HCl-Salz krystallisiert nicht. Das Au-Salz dagegen, $C_{12}H_{21}O_2N \cdot AuCl_4$, wurde krystallinisch erhalten aus wenig absol. A. auf Zusatz von sehr verd. HCl; F. unscharf ca. 122°; zersetzt sich schon während des Trocknens bei 100°.

Jodmethylat des Cinchotins, $C_{20}H_{37}ON_2J$, aus Cinchotin und CH_3J in Chlf. + absol. A. Krystalle aus W.; F. 270° unter Zers. — *N-Methylcinchotintoxin*, durch 72-stünd. Kochen von Cinchotinjodmethylat mit Eg., NaOH und W. Krystalle aus Ä.; F. 74—76°. Die schwefelsaure Lsg. ist beständig gegen $KMnO_4$. — *Oxim des N-Methylcinchotintoxins*, $C_{20}H_{37}ON_3$, schm. unscharf von ca. 65—80°. — Durch Umagerung und Spaltung dieses Oxims mit verd. HCl entstehen neben *γ-Aminochinolin* und *Cinchoninsäure*: 1. *N-Methyl-β-äthyl-γ-aminoäthylpiperidin*, $C_{10}H_{22}N_2$, besitzt ähnliche Eigenschaften wie die entsprechende Base aus N-Methylcinchotoxin, ist jedoch als gesättigte Verb. gegen $KMnO_4$ beständig. — $C_{10}H_{22}N_2(AuCl_4H)_2 + H_2O$, Nadelchen aus h. verd. HCl; F. 133—135° unter vorheriger Sinterung. — Pt-Salz, gelbrote, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus h. verd. HCl; F. 250° unter Zers. — Neutrales Oxalat, $C_{12}H_{24}O_4N_2 + H_2O$, Nadelchen oder Prismen aus W. + A.; F. unscharf ca. 180—192° unter Zers. Verliert bei 110° das Krystallwasser u. ist dann stark hygroskopisch. — 2. *N-Methylhomocincholoipon*, $C_{11}H_{21}O_2N$. Das Hydrochlorid bildet ein farbloses, nicht krystallisierendes Harz. — Goldsalz, $C_{11}H_{21}O_2N \cdot AuCl_4$, krystallinisch; F. unscharf ca. 120°. — *Äthylester* und dessen Hydrochlorid sind harzig. — Das Au-Salz des Äthylesters, $C_{13}H_{25}O_2N \cdot AuCl_4$, bildet ein gelbes Krystallpulver; F. sehr unscharf 80—100°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2873—82. 22/6. [4/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

J. v. Braun, *Piperazin und 1,5-Dihalogenpentane*. Durch Einw. von Pentamethylendibromid, $Br \cdot (CH_2)_5 \cdot Br$, oder $J \cdot (CH_2)_5 \cdot J$, auf sekundäre Basen R_2NH bilden sich ausschließlich Piperidinderivate, keine bitertiären Pentamethylendiaminverbindungen. — Kürzlich erhielt Vf. in Gemeinschaft mit C. Müller u. E. Beschke (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4347; C. 1907. I. 350) das Bispiperidiniumbromid, $C_5H_{10} \langle N(Br) \langle C_5H_{10} \rangle N(Br) \rangle$, aus Dibrompentan und Piperidin. Analog reagiert Piperazin, $HN \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle NH$, mit 1,5-Dihalogenderivaten unter B. von bisquartären Verb.: $CH_3 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(Br) \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(Br) \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CH_3$, die man bisher nur

aus Äthylendipiperidin, $C_8H_{10}:N(CH_2)_2N:C_8H_{10}$, u. Äthylendihalogeniden darstellen konnte. — *Diäthylendipiperidiniumjodid*, $C_{14}H_{18}N_2J_2$, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 991 bereits von ASCHAN kurz beschrieben, fast rein weiß; F. gegen 300° . — Weniger schnell u. vollständig verläuft die Rk. bei der Darst. von *Diäthylendipiperidiniumbromid*, das durch sein Pikrat identifiziert wurde. Letztere Verb. war bereits 1871 von BRÜHL, kürzlich auch von KNORR, HÖRLEIN und ROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3136; C. 1905. II. 1356) dargestellt worden. — Da Dibrompentan auf Bistrimethylenimin, $NH\langle\begin{smallmatrix} (CH_2)_3 \\ (CH_2)_3 \end{smallmatrix}\rangle NH$, in derselben Weise wirken wird, wie auf Piperazin, so ist hier die Möglichkeit gegeben zur Entscheidung der Frage, ob die *Alkylierung des γ -Brompropylpiperidins*, $Br\cdot(CH_2)_3N:C_8H_{10}$, monomolekular verläuft, wie GABRIEL und STELZNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2388), bzw. GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2875; C. 1906. II. 1268) annehmen, oder dimolekular, eine Anschauung, die KNORR, HÖRLEIN und KNEISEL vertreten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1429; C. 1906. I. 1666). Ist letztere Auffassung richtig, so muß sich das Umwandlungsprod. von Brompropylpiperidin identisch erweisen mit dem Reaktionsprod. aus Dibrompentan und Bistrimethylenimin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2935—37. 22/6. [10/6.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

V. Scaffidi, *Über die Gleichgewichte zwischen Eiweißkörpern und Elektrolyten*. V. Mitteilung. *Vervollständigung der Gleichgewichtsoberfläche beim System: Globulin, Magnesiumsulfat, Wasser*. Vf. stellte Unterss. der Gleichgewichtsoberfläche im System Globulin, Magnesiumsulfat und W. (vgl. GALEOTTI, Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 473; C. 1906. II. 1272) an, die sich auf die Temperaturzonen beziehen, welche die Gefrier-, bzw. die Koagulationspunkte der verschiedenen Lsgg. der genannten Substanzen umfassen. Konstruiert wurden: die Isotherme bei 55° , die Isotherme bei 70° , die Koagulationskurve des Globulins, die Gefrierkurve der flüssigen Phasen. Bezüglich der in Tabellen und Figuren niedergelegten Daten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 42—53. 20/6. 29/4. Neapel. Inst. f. allgem. Pathol. der Kgl. Univ.) RONA.

M. Van Herwerden, *Beitrag zur Kenntnis der Labwirkung auf Casein*. Wie die Unterss. des Vfs. zeigen, auf deren Einzelheiten nicht näher eingegangen werden kann, wirkt das Labenzym in solcher Weise auf das Caseinmolekül ein, daß aus diesem andere Moleküle mit sehr labilem Gleichgewicht entstehen. Diese zerfallen selber während der Enzymwrkg. unaufhörlich in Moleküle von anderer Konstruktion. So werden aus dem ursprünglichen Hauptspaltungsprod., dem *Paracasein A*, immer Moleküle des *Paracaseins B* und der Substanz C gebildet, bis schließlich das *Paracasein A* selbst vollkommen verschwunden ist, während es bei kurzdauerndem Einflusse des Enzyms als Hauptprod. betrachtet werden darf. Die Kennzeichen, durch welche das *Paracasein A* sich vom *Casein* unterscheidet, sind die folgenden. Lösliche Kalksalze, welche bei *Casein* erst im Überschuß angewendet, eine Fällung geben, verursachen in einer Lsg. von *Paracasein A* sogleich einen käseartigen Nd., welcher, was die Konsistenz betrifft, durchaus abweicht von dem feinflockigen Präcipitat der *Caseinkalkverb.* Die Fällungsgrenze gegenüber Ammoniumsulfat liegt niedriger als für *Casein*. In einer ca. 2%ig. *Caseinlsg.* verursacht 15%ige Sättigung mit Ammoniumsulfat nur Opalescenz, während nach der Labwrkg. schon direkt eine Fällung auftritt. Bei 30%ig. Sättigung ist das *Paracasein A* vollkommen gefällt. Der Phosphorgehalt des *Paracaseins* ist geringer (unter 0,2%). — Das *Paracasein B* (P-Gehalt ebenfalls weniger als 0,2%) bekommt man durch Behandlung des Filtrates des mit Calciumchlorid gefällten *Paracaseins A* mit verd. Essigsäure; unterscheidet sich von letzterem hauptsächlich durch seine Unfähigkeit, von Calcium-

chlorid gefällt zu werden. — Die *Substanz C* wurde aus dem Filtrat von Paracasein B nach 60%ig. Sättigung mit Ammoniumsulfat gefällt; unterscheidet sich von den oben erwähnten Eiweißkörpern außer durch einzelne negative Eigenschaften (cf. Tabelle im Original) durch die Fällung mit Tanninessigsäure. — Erst bei sehr langdauernder Labwrkg. tritt neben den genannten Substanzen eine primäre Albumose hinzu. — Weiterhin hat es sich ergeben, daß dem Casein eine sehr leicht abspaltbare Substanz, die vollkommen mit der „Substanz C“ übereinstimmt, anhaftet. Siebenmal nach der HAMMARSTENSCHEN Methode gefälltes Casein enthält noch diese Substanz; sie ist also wohl keine Verunreinigung, sondern ein abgespaltenes Fragment des Caseinmoleküls. Lsg. des Caseinats ohne Labzusatz auf Körpertemperatur erwärmt, zeigt eine evidente Zunahme dieses Spaltungsprod. — In Übereinstimmung mit SCHMIDT-NIELSEN fand Vf., daß freie H-Ionen zur Koagulation der Milch oder einer kalkreichen Caseinatlg. nicht notwendig sind. Was die OH-Ionen betrifft, so steht nur eine bleibende Rotfärbung mit Phenolphthalein der Koagulation im Wege. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 184—206. 20/6. [24/5.] Utrecht. Physiol. Lab.) RONA.

J. Seemann, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Leim. I.* Um die Einw. der salpetrigen S. auf die Eiweißkörper, speziell auf Gelatine zu studieren, wurden 125 g beste Handelsgelatine, in 1 l W. gel., mit einer wss. Lsg. von 260 g Bariumnitrit versetzt und nach dem Abkühlen zweimal 200 ccm H_2SO_4 (D. 1,21) hinzugefügt. Nach 4—6 Tagen (die zu dieser Behandlung nötig sind) wird gelbliche, vom Bariumsulfat abfiltrierte Lsg. nach Zusatz von weiteren 200 ccm H_2SO_4 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei *Blausäure* entweicht. Wahrscheinlich steht letztere zum Arginin in Beziehung. Aus der mit Ä. erschöpften Reaktionsfl. ließ sich reiner Schwefel (F. 114°), aus 1250 g Handelsgelatine etwas weniger als 1 g, gewinnen. Brenztraubensäure konnte nicht aufgefunden werden (was mit der von FRIEDMANN begründeten Cysteinformel übereinstimmt), hingegen Oxalsäure; ferner Milchsäure und Essigsäure. (Ztschr. f. Biologie 49. 494—502. Gießen. Physiol. Inst.) RONA.

Physiologische Chemie.

N. Passerini, *Über ein Kohlehydrat, das sich in den Früchten der Ulmen findet.* In den frischen Ulmenfrüchten findet sich eine dichte, farblose bis braune Fl., D^{21}_D 1,06553, $[\alpha]_D^{21} = +46,4^\circ$, die etwa 84,8% W., 14,54% organische u. flüchtige Substanzen und 0,66% Asche enthält. Die wss. Fl. enthält 14—20% einer gummiartigen, mit A. fällbaren Substanz, bei 230—240° sich erweichend u. bei 250—255° sich aufblähend unter Zers., all. in W., swl. in 98%ig. A. (100 ccm derselben lösen kaum 0,002 g), swl. in Ä., Chlf., ganz unl. in PAe. Die Analyse ergab eine mittlere Zus. in % von C 43,45, H 6,81 und O 49,74; die gummiartige Substanz entsprach also der Formel $C_6H_{10}O_6$. Sie liefert mit HNO_3 Weinsäure neben Oxalsäure, gibt mit W. anscheinend Pseudolsgg. und gehört anscheinend zur Gruppe der Dextrine. Im Mittel wurde $[\alpha]_D^{20,4} = +191,8^\circ$ bei Natriumlicht im 10 cm-Rohr gefunden. Vom gewöhnlichen Dextrin unterscheidet sich die neue gummiartige Substanz durch ihre Fällbarkeit mit basischem Bleiacetat, doch sind zur Aufklärung der Natur der neuen Verb. weitere Unterss. erforderlich. (Gaz. chim. ital. 37. I. 386—91. 6/5. 1907. [Dez. 1906.] Landw. Inst. SCANDICCI, Florenz.) ROTH-Göthen.

O. Neumann, *Der Einfluß des Eiweißgehaltes und der Kornschwere einer Gerste auf Malz- und Extraktausbeuten.* (Webschr. f. Brauerei 24. 331—36. 22/6. — C. 1907. I. 1503.) MEISENHEIMER.

Werner Magnus und Hans Friedenthal, *Über die Spezifität der Verwandtschaftsreaktion der Pflanzen*. Preßsäfte von Pilzen, in die Blutbahn von Kaninchen eingeführt, verändern das Blutserum so, daß es mit geringen Mengen des zur Vorbehandlung dienenden oder aus verwandten Arten hergestellten Saftes Präcipitine erzeugt (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 601). Wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, reagieren dabei auch höhere pflanzliche Eiweißstoffe ebenso spezifisch, wie tierische. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 242—47. 26/6. [21/5.] Berlin. Botan. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochsch. u. Nicolassee bei Berlin, Privatlab.) MEISENH.

Roure-Bertrand Fils, *Chemische Untersuchungen über die Vegetation der Riechstoffe produzierenden Pflanzen. Weitere Untersuchungen über die aufeinander folgenden Zustände der Pflanzenstoffe*. Um die im Laufe der Unterr. über die B., Entstehung und Zirkulation der pflanzlichen Riechstoffe erhaltenen Resultate noch weiter zu verallgemeinern, wurden Studien über die relative Löslichkeit derjenigen Stoffe unternommen, aus welchen sich die einzelnen Organe in den verschiedenen Epochen des Pflanzenlebens zusammensetzen. Die Verss. wurden wiederum mit dem Basilicum begonnen und weiterhin mit der n. Pflanze auch etiolierte u. solche Stauden verglichen, deren Blütenstände in dem Maße, wie sie erschienen, sofort wieder entfernt wurden.

Über die aufeinander folgenden Zustände der Pflanzensubstanz im Verlaufe der n. Entw. einer einjährigen Pflanze. In den verschiedenen Vegetationsstadien der Basilicumpflanze wurden zunächst die Organe einer oder mehrerer Stauden abgetrennt und gewogen; dann wurde das Material bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und sodann verascht. Ferner wurden je 10 g der Trockensubstanz im Soxhletapp. mit W. erschöpft, der wss. Auszug wurde alsdann eingedampft, der Rückstand bei 105° getrocknet, hierauf gewogen und verascht und die Asche ebenfalls gewogen. Auf diese Weise wurde die Menge an l. Substanz, bezw. an l. Asche ermittelt und aus der Differenz die Menge an l. organischer Substanz ermittelt. Auf dem gleichen Wege wurde die Menge an Asche und organischer Materie in der unl. Substanz bestimmt. Aus diesen Zahlen lassen sich die folgenden Schlußfolgerungen ableiten.

Vor dem Beginn der Blütezeit ist das Blatt dasjenige Organ der Pflanze, welches in seiner Trockensubstanz die größte Menge an organischer Substanz enthält. Bei dem jungen Pflänzchen ist dieses Organ weniger reich an l. Mineralsubstanz, als der Stengel, bald aber kehrt sich letzteres Verhältnis um. Im Beginn der Blütezeit bemerkt man in der Trockensubstanz der Wurzeln, Stengel u. Blätter eine Verminderung im Gehalt an l. organischen Stoffen u. an gesamter l. Substanz. Die sich neu bildenden Blütenstände sind zu jener Zeit bei weitem derjenige Teil der Pflanze, dessen Trockensubstanz am reichsten an l. organischen Prodd. ist. Das Gegenteil hiervon gilt dann für die anorganischen Substanzen. Bald darauf aber beginnt der Gehalt an l. organischer Substanz sich im Blatt zu vermehren, um dort schließlich, wie in den früheren Stadien, eine obere Grenze zu erreichen, die höher liegt, als bei den anderen Organen. Im Gegensatz hierzu vermindert sich der Gehalt an organischer Substanz in den Blütenständen sehr rasch. Im Blatt schwankt die Menge der l. Stoffe nicht merklich, abgesehen von der Zeit, in welcher die ersten Blütenstände auftreten; um diesen Zeitpunkt herum findet eine starke Verminderung statt. Die Wurzel und der Stengel bestehen stets aus den am wenigsten l. Stoffen; dies gilt im besonderen auch für die organische Substanz.

In bezug auf die Veränderungen, welche die Löslichkeit der organischen Substanz erfährt, ergibt sich folgendes. In der Wurzel hält die langsame Herabsetzung der Löslichkeit lange Zeit an, die Löslichkeit vermehrt sich aber sofort wieder, so-

bald die Befruchtung beendet ist. Im Stengel ist eine ständige Verminderung in der Löslichkeit der organischen Substanz zu beobachten. Diese Erscheinung entspricht der Umwandlung der l. Kohlehydrate in holzartige Stoffe. Die Löslichkeit der im Blatt vorhandenen organischen Stoffe nimmt langsam zu bis zum Erscheinen der ersten Blütenstände; zu diesem Zeitpunkt erfährt sie jedoch eine plötzliche und sehr starke Verminderung, die im Zusammenhang steht einerseits mit der B. der Blütenstände, andererseits mit der sich geltend machenden stärkeren Entw. der Stengel. Die sich in diesem Stadium abspielenden Vorgänge bestehen darin, daß die l. organische Substanz, deren Synthese sich im Blatt vollzogen hat, nunmehr in den Stengel einwandert, in welchem sie z. T. direkt an Ort und Stelle für den Aufbau der holzartigen Bestandteile verwendet wird, während der Rest sich zu den in der B. begriffenen Organen hinbegibt. Diese Wanderung wird durch den Verlust an W. im Stengel merklich erleichtert, während die in der Entstehung befindlichen Blütenstände sehr reich an W. sind. Nach der B. der Blütenstände nimmt auch die Löslichkeit der im Blatt vorhandenen organischen Stoffe ganz plötzlich zu, während sie sich in der vorausgegangenen Periode verringert hatte. In den jungen Blütenständen findet sich eine all. organische Materie, die sogar noch weit löslicher ist, als diejenige im Blatt. Bald aber beginnt auch deren Löslichkeit rasch abzunehmen, und zwar bis zum Ende der Vegetationsperiode hin. Diese rasche Verminderung erklärt sich aus der Tatsache, daß der chemische Abbau das Mol.-Gew. der Substanzen verringert, um hierdurch die für die Befruchtung erforderliche Energie frei zu machen; das osmotische Gleichgewicht macht alsdann die Ggw. eines geringeren Gewichtes gel. Substanz notwendig, da das Mol.-Gew. der letzteren ein weniger hohes wird.

In bezug auf die Löslichkeit der anorganischen Bestandteile zeigt sich in der Wurzel nach einer anfänglichen Vergrößerung zur Zeit der Blüte wie auch während der Befruchtung eine Verringerung der Löslichkeit, aber schließlich tritt wiederum eine Vermehrung hervor. Die Löslichkeit der im Stengel vorhandenen Mineralstoffe nimmt bis zur Blütezeit ab, um dann bis zur Beendigung der Vegetation wieder zuzunehmen. In den Blättern und den Blütenständen sind die Veränderungen keine merklichen. Die organischen Substanzen sind in reichlicheren Mengen vorhanden, als die anorganischen. Auch die Löslichkeit der gesamten Trockensubstanz variiert bei den einzelnen Organen im Laufe der Vegetation in demselben Sinne, wie die der organischen Substanzen.

Über die verschiedenen Zustände der organischen Substanz bei der etiolierten Pflanze. In bezug auf die Trockensubstanz und das W. nehmen, während bei den Kontrollpflanzen die Blütenstände überwiegen, bei den etiolierten Stauden die Blätter prozentual die erste Stelle ein, genau so, wie dies bei den normal entwickelten Pflanzen in einem früheren Stadium der Fall ist. Die etiolierte Pflanze ist viel wasserreicher, als die im vollen Sonnenlicht aufwachsende. Hinsichtlich der Löslichkeit der organischen Substanz weist die Trockensubstanz der etiolierten Pflanze fortdauernd einen größeren Gehalt an l. Prodd. auf, und zwar sowohl an anorganischen, wie an organischen. Die Verminderung, die in der Löslichkeit der organischen Substanz und der gesamten Trockensubstanz bei der Wurzel und dem Stengel der Kontrollpflanzen zutage tritt, ist eine Folgeerscheinung der Blüte und der Befruchtung. Aus diesem Grunde läßt sie sich bei der etiolierten Pflanze nicht nachweisen, vielmehr bemerkt man bei den Pflanzen der letzteren Kategorie sogar eine Vermehrung der Löslichkeit.

Über die verschiedenen Zustände der Substanz bei den systematisch ihrer Blütenstände beraubten Pflanzen. In bezug auf Trockensubstanz und W. ergibt sich folgendes. Die Unterdrückung der Blütenstände hat ein beträchtliches Wachstum der Stengel und eine Zunahme des Gewichtes der ganzen Pflanze, insbesondere

der Blätter und Stengel zur Folge, und zwar ist das Gewicht von Blatt + Stengel fast auf das Doppelte gestiegen. Hinsichtlich der Löslichkeit der vegetabilischen Substanz erkennt man, daß die Veränderungen der Löslichkeit bei den Kontrollpflanzen, wie auch bei den systematisch ihrer Blütenstände beraubten Pflanzen sich in demselben Sinne vollziehen. Immerhin erhält sich in den Stengeln der letzteren Art von Pflanzen eine etwas leichter l. organische Substanz. Die Wurzel, deren organische Substanz bei den Kontrollpflanzen nach der Befruchtung löslicher geworden war, erfreut sich bei der systematisch ihrer Blütenstände beraubten Pflanze dieser Anreicherung an l. Stoffen nicht. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] 5. 6—29. April.) DÜSTERBEHN.

E. Schulze, *Zur Frage der Bildungsweise des Asparagins und des Glutamins in den Keimpflanzen.* Vf. gibt eine kurze Zusammenstellung der für die Frage nach der Bildungsweise des Asparagins in den Keimpflanzen unternommenen Arbeiten und deren Resultate. Bezüglich der SACHSEschen Asparaginbestimmungsmethode bemerkt Vf., daß man sich auf dieselbe nicht unbedingt verlassen kann, und empfiehlt, die damit erhaltenen Resultate dadurch zu kontrollieren, daß man feststellt, wieviel Asparagin aus den für jene Best. verwendeten Extrakten durch Krystallisierung zur Abscheidung gebracht werden können. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 213—16. 28/5. [25/4.] Zürich. Agrik.-chem. Inst. d. Polytechn.) BRAHM.

Oskar Gros, *Über das Auftreten der Lackfarbe in Blutkörperchensuspensionen unter dem Einfluß der Wärme.* Die Verss. zeigen (über die angewandte Methode cf. Original), daß die Zeit, in welcher Blutmischungen bei 59° lackfarben werden, abhängig ist von der Konzentration der Mischfl., von deren Blutgehalt und in hohem Grade von ihrem Gehalte an H- und OH-Ionen. — H-Ionen verringern auch in sehr geringer Konzentration die Geschwindigkeit des Lackfarbenwerdens; umgekehrt verhalten sich die OH-Ionen. — Die Zeit, in der das Lackfarbenwerden erfolgt, nimmt ab, wenn die Temperatur steigt, sie wächst, wenn die Temperatur sinkt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 64—78. 26/6. Leipzig. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

Franz Ameseder, *Über den „Cetylalkohol“ aus Dermoidcystenfett.* Die untersuchte, aus Dermoidcystenfett gewonnene, bislang für Cetylalkohol angesehene Substanz (vgl. E. LUDWIG, Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 38) ist nach Unterss. des Vfs. ein primärer, gesättigter Alkohol von der Formel $C_{30}H_{62}O$, der zu der Arachinsäure gehörende Alkohol. Dieser *Eikosylalkohol* schm. bei 70°, sein Essigsäureester bei 44°, K_p , ca. 220°, hat einen Essigsäuregehalt von 17,3%. Bei der Oxydation (mittels Chromsäure) wurde *Arachinsäure* (F. 73°) nachgewiesen. Nach diesen Befunden entspricht LINSERS „Dermocerin“ keiner reinen Substanz. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 121—28. 20/6. [6/5.] Prag. Dtsch. med.-chem. Univ.-Lab.) RONA.

Helene Kaznelson, *Scheinfütterungsversuche am erwachsenen Menschen.* Die Scheinfütterungsverss. an einem Menschen mit Ösophagus- und Magenfistel ergaben Resultate, die mit denen von PAWLOW an Tieren gewonnenen in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen. Als die hauptsächlichsten Befunde ergaben sich die folgenden. Die verschiedensten Reize, Geschmacks- oder Geruchs-, sind befähigt, entweder bei ruhender Magenschleimhaut eine Sekretion zu bewirken oder eine bereits eingeleitete schwache Sekretion vorübergehend zu steigern. Der rein mechanische Kauakt kann keine Sekretion zustande bringen. — Die Dauer der Latenzperiode liegt bei 5 Minuten. — Die Dauer der Saftbildung übertrifft wesentlich die Dauer der Scheinfütterung. — Der Magensaft ist mit einem fettspaltenden

Ferment versehen. — Die Gefrierpunkte des Magensaftes liegen innerhalb enger Grenzen in der Nähe des Gefrierpunktes des menschlichen Blutes. — Die Acidität des nativen Saftes ist beim erwachsenen Menschen relativ konstant. — Die Quantität des menschlichen Saftes ist großen Schwankungen unterworfen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 327—52. 25/6. Berlin. Exper.-biolog. Abt. des K. patholog. Inst. der Univ.)
RONA.

W. Völtz, *Über die Bedeutung des in der Melasse enthaltenen Amidgemisches für die tierische Ernährung.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 681—91. — C. 1907. II. 79.)
BLOCH.

S. Kostytschew, *Über anaerobe Atmung ohne Alkoholbildung.* Vf. konnte durch eingehende Verss. nachweisen, daß bei der anaeroben Atmung von *Agaricus campestris* keine Spur Äthylalkohol gebildet wird. Zum Nachweis von Äthylalkohol darf nach Ansicht des Vfs. die Jodoformprobe nur mit größter Vorsicht benutzt werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 188—91. 28/5. [15/4.] St. Petersburg. Botan. Inst. der Univ.)
BRAHM.

S. Kostytschew, *Zur Frage der Wasserstoffbildung bei der Atmung der Pilze.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 436; C. 1907. I. 283) teilt Vf. die Resultate von Verss. mit, die mit Schimmelpilzen (*Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*) und einem Basidiomyceten (*Agaricus [Psalliota] campestris*) ausgeführt wurden. Vf. konnte nachweisen, daß die Schimmelpilze bei Manniternährung und Sauerstoffzutritt keinen Wasserstoff auscheiden, und daß die normale und die anaerobe Atmung der mit Mannit ernährten Schimmelpilze ohne Wasserstoffbildung erfolgt und mit der Alkoholgärung nichts zu tun hat. Die bei der anaeroben Atmung von *Agaricus campestris* von MÜNTZ festgestellte Wasserstoffbildung führt Vf. auf Grund seiner Unterss. auf eine Tätigkeit von Bakterien zurück. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 178—88. 28/5. [15/4.] St. Petersburg. Botan. Inst. der Univ.)
BRAHM.

Ernst Heilner, *Zur Physiologie der Wasserwirkung im Organismus.* Wie die Unterss. des Vf. zeigen, übt das Wasser, wenn es in abundanter Menge dem (hungrigen) Organismus zugeführt wird, eine spezifisch-dynamische Wrkg. im steigendem Sinne auf den Stoffumsatz im Körper aus, und zwar so, daß in erster Linie nicht das W. selbst, sondern Eiweiß u. Fett u. vielleicht zu Beginn des Hungers, solange noch Reservekohlehydrate da sind, auch diese in erhöhter Menge zersetzt werden. Wird das W. mit anderen Nahrungsstoffen, also nicht abundant gegeben, so zeigt es die spezifisch-dynamische Wrkg. nicht. (Ztschr. f. Biologie 49. 373—91. Juni. München. Physiol. Inst.)
RONA.

Emil Starkenstein, *Über die Wirkung des Hydroxykaffeins und anderer Methylharnsäuren.* Vf. faßt die Resultate seiner Unterss. in folgenden Punkten zusammen. Harnsäure wirkt beim Kaninchen diuretisch u. in größeren Gaben leicht schädigend auf die Nieren. — 3- und 7-Monomethylharnstoff sind Erregungsgifte für das zentrale Nervensystem und haben vorübergehend Anurie, später Polyurie und den Tod zur Folge. — 1,3-Dimethylharnsäure wirkt leicht diuretisch ohne Schädigung des Organismus. — 1,3,4-Trimethylharnsäure (Hydroxykaffein) ruft eine bedeutende Diurese hervor u. schädigt auch bei Verabreichung der nötigen großen Einzelgaben den Organismus nicht. — Ein unbedingter Parallelismus zwischen Nerv-Muskelwrkg. und Diurese besteht in der Puringruppe nicht. — Ferner zeigen die Unterss., daß das Hydrokaffein aus dem Tierkörper unverändert ausgeschieden

wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 27—47. 26/6. Prag. Pharmak. Inst. der deutschen Univ.)

RONA:

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Marino und G. Sericano, *Über die verschiedenen hydrolytischen Wirkungen eines einzigen Enzyms*. Verschiedene Beobachtungen führen zu der Annahme, daß ein einziges Enzym gleichzeitig mehrere hydrolytische Wirkungen hervorbringen kann, die man bisher verschiedenen Enzymen zuschrieb. Die Vff. suchen zunächst, die *Invertase* frei von Maltase darzustellen. 20 kg frische Bierhefe werden gewaschen, etwas ausgepreßt, mit W. angerührt, unter Rühren in die neunfache Menge 95%ig. A. gegossen, der Nd. gepreßt und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Die trockene Substanz (200 g) wird mit Glaspulver und mit thymolgesättigtem W. angerührt und nach der Digestion stark ausgepreßt; die Fl. im Vakuum auf die Hälfte eingedampft und in die fünffache Menge 96%igen A. gegossen, der Nd. filtriert und getrocknet. Nach dem Lösen in wenig W. und Filtrieren wird acht Tage unter häufigem Wechsel des thymolhaltigen Wassers dialysiert. Dann wird wieder im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ des Volumens konz., in A. gegossen und der Nd. getrocknet, bis man eine vollständig wasserlös. Substanz erhält (5 g), die α -Methylglucosid nicht mehr zersetzt. Die Maltase ist in 90%ig. A. besser l. als die Invertase. Die reinweiße, leichte und ll. Invertase hydrolysiert Rohrzucker, aber weder α -Methylglucosid noch Maltose, noch Milchzucker oder Salicin, ist also frei von Invertin und von Maltase. Mit Amygdalin entsteht nach wenigen Stunden eine Lsg., welche FEHLINGsche Lsg. reduziert, ohne die HCN-Rk. zu geben; Benzaldehyd entsteht im Verlauf einiger Tage in geringer Menge. Nach 8 Tagen läßt sich ein mit dem E. FISCHERSchen identisches *Amygdonitrilglucosid* extrahieren, wie man es durch die Einw. von Maltase auf das Amygdalin erhält. Die reine Invertase hat also die Fähigkeit, aus dem Amygdalin eine einzige Glucosegruppe abzuspalten. Das Disaccharid im Amygdalin muß also von der gewöhnlichen Maltose verschieden sein. Da ein und dasselbe Enzym in verschieden konstituierten Disacchariden Hydrolyse hervorrufen kann, ist die Existenz spezieller Enzyme, wie Trehalase, Melibiase, Melzitase, Gentiobiase, sehr wenig wahrscheinlich. Reversible Rkk. sind bei Enzymen bisher noch nie mit Sicherheit konstatiert worden, wenn die Enzyme wirklich wohl definiert waren. (Gaz. chim. ital. 37. I. 45—51. 12/2. 1907. [Aug. 1906.] Genua. Lab. f. pharm. Chem. a. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Ritter, *Über Kugelhefe und Riesenzellen bei einigen Mucoraceen*. Die B. von Kugelhefe läßt sich künstlich nachahmen, wenn man *Mucor racemosus* in einer Lsg. von 1% Pepton, 0,1% Kaliumphosphat, 0,05% $MgSO_4$, 0,5% Citronensäure u. 9,25% NaCl züchtet (vgl. KLEBS, Die Bedingungen der Fortpflanzung bei einigen Algen und Pilzen, 1896). Die Kombination von Citronensäure und anorganischen Salzlagg. ruft sehr starke Giftwrgg. hervor. — *Mucor racemosus* bildet in einer Lsg. von 3% Traubenzucker, 1% Ammoniumcitrat und 6% Citronensäure Riesenzellen von gewaltigen Dimensionen bis 800 μ , *Mucor spinosus* solche von 650 μ Länge und 400 μ Breite besonders gut in zuckerhaltigen Lsgg. mit anorganischen Ammoniumsalzen als Stickstoffquelle u. geringen Mengen organischen SS. oder minimalen Zusätzen von HCl oder HNO_3 (0,005-n.) Offenbar sind die H-Ionen direkt an der B. der Riesenzellen beteiligt, doch bildet *Mucor racemosus* solche auf bestimmten Nährlagg. auch ohne Säurezusatz. Bringt man die Riesenzellen in Lsgg., die entweder keine S. oder ein organisches Ammoniumsalz, bezw. Pepton enthalten, so keimen sie wieder zu Mycelfäden aus. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 255—65. 26/6. [29/5.] Nowo-Alexandria. Inst. f. Land- u. Forstwirtschaft.) MEISENHEIMER.

H. Will, *Beiträge zur Kenntnis der Sproßpilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vorkommen.* (III. Mitteilung.) Kurze Übersicht über die morphologischen und physiologischen Eigenschaften 15 bereits früher (Ztschr. f. ges. Brauwesen 26. 265; 29. 241; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 1; C. 1903. I. 1429; 1906. I. 1625; II. 1658) beschriebener Arten nicht Sporen bildender Sproßpilze. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 329—35. 14/6. 347 bis 352. 21/6. 357—59. 28/6. 370—72. 6/7. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.)
MEISENHEIMER.

Hugo Kühn, *Über Wachstumserscheinungen von Aspergillus und Penicillium auf verschiedenen Nährböden.* Beide Schimmelpilze entwickeln sich noch, wenn auch langsam, auf 40% Glycerin haltenden Nährsgg.; geringer Zusatz von S. begünstigt das Wachstum. Das Gewebe der Kartoffel wird von Aspergillus sehr stark, von Penicillium weniger, von Rosapilz kaum angegriffen. Auf Citronen, namentlich auf dem Fruchtfleisch, gedeihen die beiden erstgenannten Arten sehr gut; die davon befallenen Früchte besitzen ein sehr starkes Aroma. Auf Butter entwickeln sich beide Pilze bei Ggw. einer Glycerin oder Hühnereiweiß enthaltenden Nährsg. unter Erzeugung eines eigenartigen Geruches. Cera flava und Paraffin wird von Penicillium nicht, nur ersteres von Aspergillus angegriffen. Liquor Kalii arsenicosi ist ein schlechtes Nährmedium für beide Pilze. (Pharmaz. Ztg. 52. 487—88. 12/6.)
MEISENHEIMER.

Hugo Kühn. *Zur Kenntnis der auf Feigen vorkommenden Bakterien.* Von Smyrnafeigen wurden 2 Bakterienarten isoliert, die auf Bouillongelatine intensiven Leimgeruch entwickelten. Die eine bestand aus leichtbeweglichen u. nicht sporenbildenden, dünnen Stäbchen, die andere, ebenfalls bewegliche, aber plumpere Stäbchen, bildete im hängenden Tropfen binnen 6 Tage Sporen. (Pharmaz. Ztg. 52. 512. 19/6.)
MEISENHEIMER.

Robert Lauterborn, *Eine neue Gattung der Schwefelbakterien (Thioploca Schmidlei nov. gen. nov. spec.)* Die neue Bakterie findet sich im Untersee des Bodensees in 15—20 m Tiefe im Schlick. Die beweglichen, zu Bündeln vereinigten Fäden von *beeggiatoa*-artigem Habitus enthalten reichlich Schwefel u. sind von weit abstehenden, farblosen, bis 160 μ dicken und mehrere cm langen Gallertschläuchen umhüllt. Die einzelnen Zellen sind 5—9 μ dick, 1—1 $\frac{1}{2}$ mal so lang. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 238—42. 26/6. [19/5.] Ludwigshafen a. Rhein—Heidelberg.)
MEISENHEIMER.

A. v. Adelloff, *Etwas über die Lebensdauer der Milchsäurebakterien.* Milchsäurebakterienkulturen auf Gelatine, 13 Monate lang im zerstreuten Tageslicht in luftdicht verschlossener Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt, besaßen noch die Fähigkeit, Milch zu säuern und zum Gerinnen zu bringen: Bei 85° pasteurisierte Milch, mit den Kulturen geimpft, gerann nach 20 Stunden und ergab ein festes Koagulum ohne Molken mit schwach saurem Geschmack u. gutem Aroma. (Milch-wirtschaftl. Zentralblatt 3. 233—35. Juni.)
MEISENHEIMER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kotzin, *Über kondensierte und konservierte Milch.* Kondensierte Milch wird entweder unter Zusatz von 10—12% Rohrzucker (Schweizer Milch) oder ohne solchen Zusatz (amerikanisches Verf.) durch Eindampfen von Milch im Vakuum auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ ihres Volumens hergestellt. Nach dem Verf. von SCHERF-DRENKHAN wird eine sterilisierte konzentrierte Milch von großer Haltbarkeit hergestellt. Das Eindampfen geschieht hiernach nur bis zur Hälfte oder bis zu einem Drittel des ursprünglichen

Volumens, und es wird dann die eingedickte Fl. nach dem Einfüllen in hermetisch verschließbare Blechbüchsen bei 120° sterilisiert. Die nach den beiden letzten Verff. hergestellte kondensierte Milch schmeckt etwas nach angebrannter Milch, während die in 4 bis 4,5% W. gelöste Schweizermilch einen angenehmen, aber süßeren Geschmack, als er gewöhnlicher Milch eigen ist, besitzt.

Vf. zeigt dann noch an einigen aus dem „König“ entnommenen Analysenzahlen die schwankende Zus. derartiger Erzeugnisse und bespricht die Unters. derselben auf ihren Gehalt an W., Fett, N, Asche, Milch- und Rohrzucker, Konservierungsmitteln u. Schwermetallen nach den üblichen Verff. (Rev. intern. des falsific. 20. 34—37. März-April. Moskau. Lab. d. Stadt. Übers. GOUREWITSCH.) RÜHLE.

H. C. Sherman, W. N. Berg, L. J. Cohen und W. G. Whitman, *Ammoniak in der Milch und dessen Bildung durch die Proteolyse unter dem Einfluß starker Antiseptica*. Vf. untersuchten eine große Reihe von Milchproben, wie solche in New-York verkauft wird, und fanden einen mittleren Gehalt von 0,0004% vorgelöstes Ammoniak und 0,0003% Spaltungsammoniak. Der Gehalt an Ammoniak ist in abgestandener Milch höher. Ein Zusatz von 3% Chlf. und 0,10% Formaldehyd verlangsamt wohl, aber verhindert die Proteolyse nicht, wodurch die Ammoniakbildung bedingt wird. Je reiner eine Milch ist, desto geringer ist der Einfluß der Antiseptica auf die Ammoniakbildung. (Journ. of Biol. Chem. 3. 171—75. Mai. [12/4.] Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.) BRAHM.

Julius Mayer, *Französische Weine in Deutschland*. Das geringe Herbstsertragnis des vergangenen Jahres hat eine beträchtliche Einfuhr ausländischer, insbesondere französischer Weißweine im Gefolge gehabt. Vf. hat 93 Proben solcher Weine, die ihm sämtlich als „naturrein“ bezeichnet worden waren, untersucht und stellt die dabei erhaltenen Ergebnisse in einer Tabelle zusammen. Die Zahlen zeigen, und der Geschmack der Weine bestätigt es, daß die meisten dieser zur rationellen Weinverbesserung bestimmten Prodd. selbst der Verbesserung dringend bedürftig sind, trotzdem sie aus einem von der Natur begünstigten Weinbaugebiete stammen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 229—31. 30/6. [17/6.] Landau i. Pf.) RÜHLE.

E. Rousseaux, *Einfluß des Gefrierens und Wiederauftauens des Weines auf seine Zusammensetzung*. Vf. hat durch Verss. festgestellt, daß ein Naturwein von n. Zus. durch Gefrieren und Wiederauftauen nicht derart in seiner Zus. verändert wird, daß er in den Verdacht kommen könne, einen Zusatz von A. erhalten zu haben. Anders ist dies bei gezuckerten und bei gespriteten (mouillierten) Weinen, deren von der normalen abweichende Zus. nach dem Gefrieren leicht in erhöhtem Maße hervortritt. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 240—42. 15/6. Stat. agron. de l'Yonne.) RÜHLE.

Emile Kohn-Abrest, *Über giftige Gemüse*. Nach einem kurzen Überblick über Giftwirkungen verschiedener Pflanzenteile, insbesondere solcher, die HCN zu entwickeln vermögen, geht Vf. etwas näher auf das V., die Zubereitung zum Genuß und die Verarbeitungsweisen des Maniok ein, dessen Wurzel in den heißen Gegenden Südamerikas seit langem von den Eingeborenen zu Cassawabrot und zu Tapioka verarbeitet wird. (Rev. intern. des falsific. 20. 25—26. Jan.-Febr.) RÜHLE.

Pierre Fauvel, *Einige Versuche über den Nährwert verschiedener Brotsorten*. Um sich ein Urteil über die vermeintlichen Vorzüge „ganzen Brotes“ bilden zu können, hat Vf. wiederholt Verdauungsversuche mit 3 Sorten Brot an sich selbst angestellt. Er benutzte dazu Weißbrot aus bestem Mehle, ferner Kommisbrot und ganzes Brot, d. i. Brot aus Mehl ganzer Körner, also einschließlich der fein

gemahlene Kleie, und Zusatz von etwa $\frac{1}{6}$ Roggen. Dieses Brot entspricht etwa dem Grahambrot. Die Vorzüge des „ganzen Brotes“ werden gefunden in seinem gegenüber dem Weißbrote höheren Gehalte an N-Substanz und im Vergleiche mit den beiden anderen Arten Brot an P_2O_5 , es wird dabei aber übersehen, daß diesem höheren Gehalte an N-Substanz und P_2O_5 auch eine höhere Aufnahmefähigkeit des Körpers hierfür entsprechen muß, wenn er einen Vorzug des Brotes bedingen soll.

Die Verdauungsverss. wurden derart angestellt, daß Vf. je eine Woche lang täglich 400 g einer der 3 genannten Brotarten genoß, neben einer sonstigen, sich während der 3 Versuchswochen nach Art und Menge gleichbleibenden Nahrung. Es wurde dann die täglich ausgeschiedene Menge Harn, dessen Acidität, Gehalt an Harnstoff, Xanthinstoffen, Harnsäure und P_2O_5 bestimmt. Die Best. der Xanthinstoffe geschah nach dem Verf. von HAYCRAFT DENIGÈS und der Harnsäure nach FOLIN u. SHAFFER. Die Ergebnisse dieser Verss. sind, daß das „ganze Brot“ hinsichtlich seines Nährwertes hinter den beiden anderen Brotarten zurücksteht, u. daß das Kommissbrot das Weißbrot übertrifft, ohne dabei die Unzuträglichkeiten „ganzen Brotes“ zu zeigen.

Der hohe therapeutische Wert „ganzen Brotes“ wird durch diese Ergebnisse nicht geschmälert; nur darf seine Eignung, Verstopfungen des Verdauungsweges zu beheben, keinen Grund abgeben, es nun auch als nahrhafter als anderes Brot hinzustellen. (Rev. intern. des falsific. 20. 19—20. Jan.-Febr. Angers.) RÜHLE.

A. Nestler, Über sogenannten capsaicinfreien Paprika. Bei Entscheidung der Frage, auf welche Weise Paprika die ihm eigentümliche Schärfe verloren haben kann, ist zu berücksichtigen, 1., daß aus n. Früchten vor dem Mahlen die Fruchtscheidewände, die Träger der Capsaicindrüsen, entfernt worden sein können, — 2., daß Zuchtformen, die kein oder sehr wenig Capsaicin enthalten, vorliegen, — 3., daß n. Paprika zum Zwecke der Gewinnung des Capsaicins extrahiert worden ist. Im ersteren Falle könnte es sich um Rosenpaprika handeln, der in Ungarn nur aus den äußeren Membranen der Früchte hergestellt wird und trotzdem noch genügend Schärfe besitzt. In einem solchen Erzeugnis sind dann u. Mk. die Fragmente der Samen und Fruchtscheidewände nicht zu erkennen. Zu 2. ist zu bemerken, daß „milde“ Paprikasorten (Speise- und Einlegepaprika) seit längerer Zeit gezüchtet werden; sie besitzen aber noch immer eine bedeutende, sofort merkbare Schärfe. Eine Art, die ein ganz geschmackloses Pulver gäbe, ist bis heute noch nicht bekannt geworden.

Dem Vf. hat nun ein gepulverter Paprika vorgelegen, der, nach seinen äußeren Eigenschaften zu urteilen, nicht verdächtig war, aber wegen seiner Geschmacklosigkeit völlig frei von Capsaicin zu sein schien, während er, wie Vf. nachgewiesen hat, nur capsaicinarm war. Da er außerdem die Fragmente von Samen und Fruchtscheidewänden u. Mk. erkennen ließ, so entfallen bei seiner Beurteilung die oben unter 1. und 2. angegebenen Möglichkeiten, und es kann nur die dritte in Betracht kommen. Vf. ist der Ansicht, daß es sich hierbei um eine ganz gewöhnliche Verfälschung handelt: vermutlich zur Herst. von Verstärkungssensenzen wird Paprika flüchtig mit A. extrahiert, u. der wieder getrocknete Rückstand wird in den Handel gebracht, um zu weiteren Verfälschungen durch Vermischen mit n. Paprika zu dienen, da er wegen seiner Geschmacklosigkeit nicht direkt als Gewürz verwertbar ist. Ein mkr. u. chemischer Nachweis einer solchen Verfälschung n. Paprikas erscheint umsomehr ausgeschlossen, da man selbst einen flüchtig extrahierten Paprika weder an seinen äußeren Eigenschaften, noch auf mkr. u. chemischem Wege (vgl. auch KÉZIZÁN, S. 90) mit Sicherheit als solchen erkennen kann. Eine Vermischung von Paprika (*Capsicum annum*) mit Cayennepfeffer (*C. fastigiatum*) kann u. Mk.

nachgewiesen werden, da dieser einige Unterschiede im anatomischen Bau gegenüber jenem zeigt, indes ist es auch in einem solchen Falle mkr. und wohl auch chemisch nicht möglich, nachzuweisen, ob hierzu etwa ein extrahierter Paprika-gedient habe. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 739—44. 15/6. Prag. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Federico Millosevich, *Bemerkungen zur Mineralogie Sardiniens. Hämatit von Padria*. Vf. berichtet über ein neues V. von vulkanischem Hämatit, der wie die anderen Hämatite nur verhältnismäßig wenig einfache Formen und Kombinationen aufweist. Die Base {111} herrscht vor, ferner sind die Formen {100} {101} {110}, sowie die Kombinationen {111} {100}; {111} {100} {101}; {111} {100} {110} {101}. Bezüglich der weiteren Beschreibung der Krystallformen sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 884—89. 19/5. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

P. de Wilde, *Über den Ursprung des Petroleums und seiner Derivate*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 23. 558—80. — C. 1907. II. 177.) BLOCH.

Roman Zaloziecki und Joachim Hausmann, *Zur Kenntnis des Torfwachses*. Bei der Dest. von A. durch ein mit Torf gefülltes Rohr wird eine wachsartige M. ausgezogen, die durch Ä. in zwei Körper geteilt werden kann. Das löslichere dunkelgrüne, nach Honigwachs riechende Wachs lieferte bei der Verseifung mit NaOH eine S., F. 184° (bei 145° weich werdend), und einen A., F. 124—130°. Den gleichen A. gab das in Ä. swl. Wachs, während die zugehörige S. über 280° noch nicht schmolz. Die erste S. hat nach Analyse u. Mol.-Gew.-Best. die Formel: $C_{18}H_{36}O_6$, letztere $C_{21}H_{42}O_7$, während die Daten für die Alkohole auf die Formel: $C_{30}H_{40}O_4$ hinweisen. Vf. erörtern weiter die *Erdöltheorie* von POTONÉ, O. N. WITT und STAHL, sowie von KRÄMER u. SPILKER, die auf Grund ihrer Unterss. des Torfwachses die Diatomaceenhypothese aufstellten. Während KRÄMER u. SPILKER ein in Pflanzen gebildetes Urwachs annehmen, glauben Vf. wegen der Ggw. vieler in Pflanzenwachsen nicht nachgewiesener toniger Substanzen eher ein durch Zers. von Pflanzensubstanzen in späterem Stadium entstandenes Prod. im Torfwachs annehmen zu sollen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1141—43. 5/7. 1907. [14/12. 1906.] Landesversuchsanstalt f. Petroleumindustrie. Lemberg.) LÖB.

R. Nasini, F. Anderlini und M. G. Levi, *Über die Radioaktivität der borsaurehaltigen Dampfquellen in Toscana und über die Menge der in ihnen enthaltenen Emanation*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 218—26. — C. 1905. II. 1072.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Nasini und M. G. Levi, *Radioaktivität einzelner vulkanischer Produkte des letzten Vesuvausbruchs (April 1906) und Vergleich mit der Radioaktivität älteren Materials*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 226—33. — C. 1907. I. 296.) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

Kurt Steinbock, *Heizeffektmesser Monopol*. In Ergänzung eines Berichtes von WIGERSMA über App. zur Unters. von Rauchgasen (Chemisch Weekblad 1. 859; C. 1904. II. 622) wird ein neuer automatischer Rauchgasuntersuchungsapparat be-

geschrieben, als dessen Vorzüge unter anderem genannt werden: Vollständige Absorption ohne Zusammenpressung der Gase vor und nach der Absorption, genaue Registrierung, Abfuhr des analysierten Gases, ohne daß es zu dem frischen Gas zurückkehrt, Unempfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen, geringe Zerbrechlichkeit, Abwesenheit von Kautschukverbb., leichte Reinigung, Wegfallen des Einstellens der Absorptionsflüssigkeit. (Chemisch Weekblad 4. 348—51. 25/5. Frankfurt a/M.-Sachsenhausen.)

LEIMBACH.

O. Gasparini, *Über Oxydationen bei quantitativen Analysen mittels Elektrolyse.*

Da die Prodd. der Elektrolyse der HNO_3 sehr stark oxydierende Eigenschaften besitzen, suchte Vf. hierauf ein neues Oxydationsverf. für die Analyse zu begründen. Die App. werden von MARTIN WALLACH Nachf., Cassel, in 4 verschiedenen Formen hergestellt. Ein zylindrisches Gefäß von ca. 1500 ccm mit Halsöffnung (ca. 4,5 cm weit), in die ein mit kugelförmigen Erweiterungen versehenes Kühlrohr eingeschliffen ist (für toxikologische Unterss. und Bodenanalysen); zu beiden Seiten der großen Öffnung befindet sich je ein kleinerer Schliff für die Elektrodendrähte; die Elektrodenbleche (5—6 qcm) werden durch die große Öffnung eingeführt und dann mit den Drähten verbunden (je größer diese, desto schneller die Oxydation). Da bei Wechselstrom Pt in Lsg. geht, muß Gleichstrom (8—10 Volt) verwendet werden.

Bei einer anderen Form (zu 75 und 200 ccm) sind die Elektroden horizontal am Boden eingeschmolzen (die untere ist konvex, damit die dort sich sammelnden Gasblasen beim Aufsteigen die Fl. durchmischen). In die Halsöffnung ist ein gebeltes Rohr mit Hahntrichter (für HNO_3) auf der einen und Kugelrohr auf der anderen Seite eingeschliffen. In das Kugelrohr bringt man W. zur Aufnahme der Dämpfe. (Zur Best. von S in organischen Substanzen, Mineralien, zur Analyse von Wein, Getreide, Düngemitteln.)

Bei einer weiteren Form (für flüchtige Substanzen, wie Thiophen, Senföl, Allylsulfid, Petroleum) ist noch ein zweites Oxydationsgefäß für 10—15 ccm rauchende HNO_3 eingeschaltet. (Chem.-Ztg. 31. 641. 26/6.)

GROSCHUFF.

M. B. Moffatt und H. S. Spiro, *Einfache colorimetrische Bestimmung des Bleies im Trinkwasser.* Vf. wurden durch die Beobachtung von BRADLEY (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 22. 326), daß Hämatoxylin geringe Spuren Cu anzeigt, veranlaßt, auch das Verhalten anderer Metalle zu Hämatoxylin zu prüfen, und fanden dabei, daß auch Bleisalze mit Hämatein blaue Verb. geben. Da Cu und Zink, die ebenfalls blaue Färbungen geben, im Trinkwasser selten vorhanden sind, kann Pb darin infolge der großen Empfindlichkeit (1 Teil Pb in 2000000 Teilen W.) der Rk. colorimetrisch nachgewiesen werden. $\frac{1}{2}$ —1 ccm frisch bereitete Hämateinlsg. ($\frac{1}{2}$ g in 1 l h. W.; mit salzfreiem W. klares Rot) wird zu 100 ccm Trinkwasser gegeben; zum Vergleich dienen genau eingestellte Pb-Lsgg., bzw. salzfreies W. Bei konz. Pb-Lsg. fällt die Hämateinverb. als schwarzblauer, flockiger Nd., der sich leicht filtrieren läßt, ohne das Filtrierpapier anzufärben, und beim Veraschen im Porzellantiegel (Glasur wird angegriffen) metallisches Pb gibt.

Verhalten anderer Salze: Kaliumantimoniat, KSbO_3 , kirschrot, Kaliumdichromat schwarzbraun, Salmiak gelb, Natriumsulfat gelb, Alaun violett, Eisenvitriol schwarz, Ferrocyanalkalium purpurrot, Chromalaun gelbbraun, Magnesiumsulfat gelbrot, Silbernitrat braun, Mercurinitrat gelb, Wismutnitrat violett, Nickelnitrat braun, Zinnchlorür violett; Natriumnitrat, -acetat, -arseniat gaben kein Resultat. (Chem.-Ztg. 31. 639. 26/6. Providence, U. S. A.)

GROSCHUFF.

A. Hubert und F. Alba, *Nachweis des Arsens, Kupfers, Bleies und Zinks in*

Wein. Zur Zerstörung der organischen Substanzen lassen Vff. 100—1000 ccm mit 20 Vol.-% HNO_3 versetzten Wein zu 20—50 ccm sd. H_2SO_4 , die sich in einem schräg stehenden Kjeldahlkolben von 200 ccm Inhalt befindet, Tropfen für Tropfen hinzutreten. Das Erhitzen muß derart geregelt werden, daß nie eine größere Menge Fl. im Kolben vorhanden ist, als der angewandten Menge H_2SO_4 entspricht. Die Zers. der organischen Substanz geht dann ohne Verlust glatt von statten und beansprucht keine besondere Überwachung, selbst nicht bei zuckerreichen Weinen. Ist der Wein zersetzt, was bei 250 ccm höchstens 40 Minuten, bei 1 l etwa 2—3 Stunden dauert, so werden einige Tropfen HNO_3 zugefügt und weiter erhitzt, bis noch 5—10 ccm Fl. verbleiben. Nach dem Erkalten fügt man das gleiche Volumen W. hinzu.

Auf As wird nun wie üblich im MARSH'schen App. geprüft. Cu und Pb werden, wenn vorhanden, elektrolytisch niedergeschlagen, und es wird hierbei der Strom so geleitet, daß die Pt-Spirale zum negativen, die Pt-Schale zum positiven Pole wird. Cu ist dann ohne weiteres an der Spirale zu erkennen, und Pb hat sich als PbO_2 in der Schale niedergeschlagen und ist mittels eines Tropfens einer Lsg. von 0,5 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan in 100 ccm W. + 10 ccm Essigsäure am Eintritt einer blauen Färbung zu erkennen. Auf Zn kann in der nach dem Abscheiden des Cu und Pb verbleibenden Lsg. in üblicher Weise geprüft werden. Es sind nach diesem Verf. noch 0,1 mg As, 0,05 mg Cu, weniger als 0,01 mg Pb und als 1 mg Zn nachzuweisen. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 230 bis 237. 15/6.) RÜHLE.

F. Hart, *Ein kleiner Beitrag zur Chemie der Steinkohlen.* (Forts. von Chem.-Ztg. 30. 1204; C. 1907. I. 190.) Feingepulverte Steinkohle, mit h., absol. A. digeriert, nimmt eine nur schwach gelbliche Farbe an, und es löst sich nur wenig auf. Mit n., alkoh. KOH entsteht eine tiefdunkelbraune Lsg., die nach Zusatz überschüssiger HCl eine braune Substanz (bläht sich beim Erhitzen unter Entweichen eines brennbaren Gases und eines gelblichen Öles stark auf; wl. in h., absol. A., leichter in h., alkoh. KOH, teilweise u. mit dunkelroter Farbe in Chlf.) in dicken Flocken absetzt. Je größer der Gehalt der Kohle an der mit absol. KOH extrahierbaren Substanz, desto stärker auch die Festigkeit der Steinkohle, sich beim Erhitzen im geschlossenen Tiegel aufzublähen. Nach der Behandlung mit alkoh. KOH hat der Rückstand diese Fähigkeit eingebüßt. (Chem.-Ztg. 31. 640. 26/6.)

GROSCHUFF.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Anwendung einiger Reaktionen der Erdalkalien mit Schwermetallen, deren Oxyde in Ammoniak löslich sind, bei der mikrochemischen Analyse.* Vff. macht von der Fähigkeit des Zn, Cd, Co, Cu und Ni, mit Ca salzähnliche, krystallisierende, unl. Verbb. zu bilden, beim Nachweise dieser Metalle Gebrauch. Es werden 50 ccm einer Lsg., die höchstens 1 mg der Substanz enthält, mit 1—2 ccm NH_3 und dann mit 15—20 ccm Kalkwasser versetzt; von einem etwa entstandenen Nd. wird abfiltriert, das Filtrat zum Kochen erhitzt und sofort 1 Tropfen davon auf einen Objektträger gebracht. Nach 1—2 Minuten lassen sich u. Mk. die für jede Verb. charakteristischen Krystalle erkennen. Eine auf der Oberfläche des Tropfens entstandene Trübung von CaCO_3 kann mittels eines Pt-Drahtes entfernt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 237—39. 15/6. Lima. Escuela nacional di agricultura y véterinaria. Lab. de quimica.) RÜHLE.

John Jacob Fox, *Trennung des Cadmiums vom Zink als Sulfid in Gegenwart von Trichloressigsäure.* Eine bequeme Trennungsmethode des Cadmiums vom Zink als Sulfid beruht auf der Verwendung von Trichloressigsäure. Es sollen wenigstens 10 g der S. in 100 ccm Lsg. vorhanden sein, doch können wesentlich höhere Konzentrationen ohne Störung der Fällung angewendet werden, denn 0,005 g Cd in

100 ccm Lsg. werden noch in Ggw. von 30 g S. quantitativ gefällt. Für die vollständige Trennung des Cd vom Zn sind, falls letzteres im Überschuß vorliegt, zwei Fällungen notwendig, da dann Zn in den Nd. geht. Ist die große Menge von Trichloressigsäure bei der Verarbeitung des Filtrats hinderlich, beispielsweise im Gange einer qualitativen Analyse, so nimmt man zuerst in 1%ig. HCl eine partielle Trennung vor, löst den Sulfidniederschlag wieder, neutralisiert, setzt Trichloressigsäure hinzu, verd. u. leitet H₂S ein. Aus 50%ig. Trichloressigsäure fällt CdS erst nach Zusatz von etwas NH₃. (Proceedings Chem. Soc. 23. 147. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 964—67. Juni. Government Lab.) FRANZ.

Edmund Knecht, *Eine empfindliche Reaktion auf Titan*. Bei der Verwendung des Titanchlorids zur Best. von Farbstoffen (KNECHT und HIBBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1549; 38. 3318; C. 1903. II. 145; 1905. II. 1512) veranlaßt, fand Vf., daß Ti in folgender Weise mit großer Empfindlichkeit (0,000 04 g Ti) nachgewiesen werden kann. Das zu prüfende Gemisch (Kiesel- und Titansäure) wird mit wenig verd. HCl (1 : 1) und etwas Zn-Blech erwärmt, u. die Lsg. nach einiger Zeit vorsichtig in eine erwärmte, was. Lsg. von ca. 0,5 g Seignettesalz, welche durch eine geringe Menge Indigolsg. gerade eben blau gefärbt ist, hineingegossen. Die blaue Farbe verschwindet, kommt aber beim Schütteln wieder. Größer ist die Empfindlichkeit (0,000 01 g Ti) bei Verwendung von Methylenblau (am besten ohne Seignettesalz) statt Indigo. (Chem.-Ztg. 31. 639. 26/6. Manchester. Municipal School of Technology.) GROSCHUFF.

J. Fiehe, *Über den Nachweis von Pferdefleisch in Fleisch- und Wurstwaren mittels der Präcipitaktion*. Vf. bespricht zunächst die von ihm bei der Herst. von Pferdeantiserum und bei dessen Prüfung auf Stärke und Brauchbarkeit befolgte Arbeitsweise. Was dann den Nachweis von Pferdefleisch in Wurst- und Fleischwaren angeht, so ist erste Bedingung für das Gelingen der Rk. neben einem hochwertigen, klaren Antiserum die Verwendung völlig klarer Fleischauszüge. Zur Darst. dieser werden nach sorgfältiger Entfernung des Fettes je 1 g des zu untersuchenden Objektes fein zerschnitten und im Reagensglase je nach der gewünschten Konzentration mit 10, 20 oder 40 ccm physiologischer NaCl-Lsg., die 0,5% Carbolsäure enthält, versetzt und 12 Stunden im Eisschrank unter öfterem Schütteln aufbewahrt; hierauf wird durch Filtrierpapier Nr. 602 von SCHLEICHER und SCHÜLL filtriert. Zumeist werden klare Filtrate erzielt; liegt jedoch Fleisch vor, das bereits in Zers. übergegangen ist, so ist es nötig, die Auszüge noch durch ein Kieselgurfilter zu filtrieren. Als Kontrolllsgg. sind noch gleiche Auszüge reinen Rind- und Pferdeleisches, bezw. reiner Rinder- und Pferdewurst herzustellen. Diese Auszüge werden zur Ausführung der Verss. mittels starker Capillaren in Gläschen von 8 cm Länge und 4 mm Breite gebracht. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zuerst das spezifisch schwerere Antiserum in die Röhren zu füllen und dann die Auszüge darüber zu schichten. An der Berührungsstelle beider Fil. tritt dann der grauweiße Eiweißring klar und scharf zutage.

Die Anordnung der vom Vf. ausgeführten Versuchsreihen war die folgende:

Röhrchen Nr. 1	erhielt 3 Tropfen	Wurstauszug	(Untersuchungsobjekt),
" "	2 "	6 "	" "
" "	3 "	3 "	Auszug von reiner Rinderwurst,
" "	4 "	3 "	" " " Pferdewurst,
" "	5 "	3 "	physiologische NaCl-Lsg.

Die Röhrchen Nr. 1, 3, 4 und 5 enthielten bereits 3 Tropfen Antiserum; trat dann in den Röhrchen Nr. 1 und 4 die Rk. unter B. des Eiweißringes ein, so war

der Nachweis des Vorhandenseins von Pferdefleisch in der Wurstmasse erbracht. Handelte es sich um Unters. von Fleisch, so wurden statt der Wurstauszüge solche aus Rind- und Pferdefleisch als Kontrollsgg. verwendet. Schwierigkeiten bereiteten gekochte Würste insofern, als ihre Auszüge infolge der mehr oder minder starken Koagulation des Eiweißes nur geringe Mengen von Eiweiß enthielten, und die Rk. infolgedessen teils ausblieb, teils nicht scharf eintrat.

Die Beobachtung der Rk. ist bei einer Konzentration der Auszüge von 1 : 40 (bei rohem Fleische) und von 1 : 10 oder 1 : 20 (bei Wurstwaren) nach 1 Stunde abzuschließen. Bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln ist Vf. imstande, 10% Pferdefleisch nachzuweisen, wie aus Verss. an bekannten Fleischmischungen hervorging. Bei Unters. gekochter Würste muß mit stärkeren Konzentrationen und mit einer längeren Beobachtungszeit gearbeitet werden. Wegen der Einzelheiten der Verss., wie auch der Unterss. von Handelswaren muß auf die dem Original beigegebenen Tabellen verwiesen werden. Vf. hat vielfach mit Pferdefleisch verfälschte Wurstwaren im Handel angetroffen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 744—51. 15/6. Straßburg. Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie der Univ.)

RÜHLE.

Otto Sachs, *Beitrag zur Beurteilung gelb gefärbter Cocosfette und Cocosfettpräparate*. Cocosnußfette in gelb gefärbtem Zustande erfahren gesetzlich sehr verschiedenartige Beurteilung. Vf. faßt sein Urteil dahin zusammen, daß die gelben, gereinigten Cocosfette, hart und weich, geschmeidig gemacht durch mechanische Knetung, noch als unverfälschte, einheitliche Naturfette aufzufassen sind, die den Gnetzesbestimmungen vom 15. Juni 1897 nicht unterliegen, sofern die Deklaration der Färbung und der Herkunft aus der Cocosnuß richtig gegeben ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 160—62. Juli.)

ROTH-Cöthen.

H. D. Parodi, *Anormale Werte für die Konstanten der ägyptischen Butter und ihre Schwankungen im Laufe des Jahres*. In Ägypten übliche Fälschungen der Butter. An Hand eines ausgedehnten Untersuchungstoffes weist Vf. nach, daß die Werte für die VZ. etwa bei 230 liegen, sie schwanken bei den gegebenen Beispielen zwischen 228 und 238; die Ref. bei 40° (im ZEISS'schen Refraktometer bestimmt) fällt nie unter 41,5; die R.-M.-Zahl ergibt den hohen Mittelwert von 37, sie fällt bei reiner Butter nie unter 32 und schwankt bei den Beispielen zwischen 36,75 und 43,51.

Die Schwankungen, denen diese Werte im Laufe des Jahres unterliegen, werden weniger durch die verschiedenen Rassen des Milchviehs, als durch den Futterwechsel bedingt. Während vom Dezember bis Ende März eine intensive Grünfütterung stattfindet, die hauptsächlichste Futterpflanze während dieser Zeit ist eine Kleeart (*Trifolium Alexandrinum*), wird während der heißen Jahreszeit hauptsächlich Häcksel mit etwas trockenen Bohnen oder Baumwollölkuchen verfüttert. Während dieser von April bis November-Dezember dauernden Periode hat Vf. die niedrigsten R.-M.-Zahlen beobachtet; sie fielen aber trotzdem nie unter 32. Entsprechend verhält sich die VZ. Die Verfälschungen der Butter werden in Ägypten ganz offenkundig und in größtem Umfange betrieben, hauptsächlich werden hierzu Margarine und Cocosfett benutzt. Vf. hat an verfälschter Butter R.-M.-Zahlen, die zwischen 16,3 und 22,81 liegen, gefunden. Zum Schlusse gibt Vf. noch die wichtigsten gesetzlichen Vorschriften für den Handel mit Butter an und einen Überblick über das durch die Verhältnisse bedingte weitläufige Strafverfahren. (Rev. intern. des falsific. 20. 16—19. Jan.-Febr.)

RÜHLE.

Bruylants, *Bestimmung der in Likören enthaltenen Essenzen*. Die Best. der Essenzen wird im Destillate vorgenommen entweder durch Titration der in PAC.

gelösten ätherischen Öle mit Br oder durch direkte Wägung der unter gewissen Bedingungen durch Eindunsten gewonnenen Essenzen. Erstere Best. ist anzuwenden bei Likören, die mit Hilfe einer einzelnen oder mehrerer ähnlichen Essenzen hergestellt werden (z. B. Anisette, Kümmel, Curaçao), letztere bei solchen Likören, die verschiedene, einander unähnliche Essenzen enthalten (z. B. Chartreuse, Benediktiner). Es wird derart verfahren, daß zunächst 200 ccm Likör mit 100 ccm W. versetzt und von diesem Gemisch 200 ccm abdestilliert werden; die Messungen der Volumina sollen bei 15° erfolgen. Nach der Best. des A.-Gehaltes des Destillates wird zur Ausführung des einen oder anderen Verfahrens geschritten.

1. Titrieren mit Br-Wasser. Als solches dient ein titriertes Br-Wasser, das 4 g Br u. 40 g KBr in 1 l enthält. Als Lösungsmittel wird ein „Motocarline“ bezeichneter PAe. (D. 0,680) benutzt; er wird zuvor mit etwa $\frac{1}{5}$ seines Volumens W. geschüttelt, dem so viel Br zugesetzt wurde, daß der PAe. eine gelbliche Färbung durch nicht gebundenes Br annimmt. Man überläßt ihn dann der Ruhe, bis völlige Entfärbung eingetreten ist, u. wäscht ihn von neuem mit W., um den gebildeten HBr zu entfernen. Ferner ist eine Vergleichslösung herzustellen, die den gleichen Gehalt an A. wie der zu untersuchende Likör, und eine bekannte, 1 g in 1 l nicht überschreitende Menge der diesen entsprechenden Essenz besitzt. Man löst zu dem Zwecke die nötige Menge Essenz zunächst in 100 ccm A. von 94% (z. B. bei der Unters. von Anisette von Bordeaux 0,5 g Essenz aus grünem Anis und 0,5 g Essenz aus Badian [Sternanis]), entnimmt davon 20 ccm und verdünnt durch Zusatz von W. und A. in geeignetem Verhältnis auf 200 ccm. Von der so gewonnenen Vergleichslsg. werden nun, wie oben angegeben, nach Zusatz von 100 ccm W. 200 ccm abdestilliert und beide alkoh. Destillate in gleicher Weise weiter untersucht. Je 100 ccm derselben werden in ein mit eingeschlifftem Glasstöpsel versehenes Meßgefäß gefüllt und 15 ccm des vorbehandelten PAe. und so viel W. hinzugefügt, daß die A.-Mischung ungefähr 25%ig wird; es wird wiederholt lebhaft geschüttelt und nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde NaCl (15–20 g) hinzugefügt, wodurch sich die gebildete Emulsion sofort klärt. Der abgeschiedene PAe. wird dann sorgfältig abgossen u. 10 ccm davon in einem mit eingeschlifftem Glasstöpsel versehenen Fläschchen von etwa 50 ccm Inhalt nach Zusatz von 10 ccm W. mit Br-Wasser bekannten Gehaltes titriert bis zur dauernden Gelbfärbung des PAe.

2. Best. durch Wägung. 10 ccm der PAe.-Lsg. der Essenzen werden in einen vorher gewogenen Erlenmeyer von etwa 30 ccm Inhalt übergeführt und in einem mit CaO versehenen Vakuumexsiccator verdunstet. Wenn die in diesem herrschende Temperatur, die infolge des Evakuierens gesunken war, wieder den früheren Stand erreicht hat, wird das Evakuieren eingestellt, nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde trockene Luft eingelassen und der Rückstand gewogen. Das Verf. ist, wie Vf. an Mischungen bekannten Gehaltes nachweist, genügend genau, und die nach den beiden angegebenen Verff. gewonnenen Werte sind einander sehr gleichwertig. Die Umrechnung der Analysenergebnisse auf den Gehalt des untersuchten Likörs an Essenzen ergibt sich von selbst. (Rev. intern. des falsific. 20. 37–40. März bis April.)

RÜHLE.

X. Rocques, *Analyse des Weines*. Vf. gibt eine eingehende Anleitung zur Unters. des Weines. Hervorzuheben hieraus ist, daß die Best. der nichtflüchtigen SS. durch Eintrocknen von 5 ccm Wein im Vakuum über konz. H_2SO_4 u. Titration des in W. wieder gelösten, gewogenen Trockenrückstandes geschieht. Die Menge der flüchtigen SS. ist aus der Differenz zwischen den gesamten und den nichtflüchtigen SS. zu berechnen. Die erhaltenen Ergebnisse werden auf 1 l Wein bezogen. (Rev. intern. des falsific. 20. 11–14. Jan.-Febr.)

RÜHLE.

L. Mathieu, *Über einige Verfahren der Weinanalyse*. Vf. bespricht kurz einige Best. von Weinbestandteilen, die sich teils wegen ihrer schnellen Ausführbarkeit für Massenuntersuchungen eignen, teils durch ihre Genauigkeit auszeichnen. Die Best. der flüchtigen SS. geschieht durch Abdestillieren derselben aus 10 ccm Wein und viermaliges Lösen des Rückstandes in W. u. Abdestillieren der Lsg.; ein Verf. erfordert nicht mehr als 10 Minuten Zeit und liefert für die Zwecke der Praxis genügend genaue Ergebnisse. Glycerin wird bestimmt durch Ausziehen des mit Kalkmilch eingedampften Weines mittels Essigäther, der nur das Glycerin löst. Zur Best. des Trockenrückstandes schlägt Vf. vor, das Eindunsten im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen, um der Zersetzung des Zuckers und der teilweisen Verflüchtigung des Glycerins vorzubeugen. Die Best. der SO_2 wird nach einem Verf. vorgenommen, das auf dem Titrieren der freien SO_2 durch Jod und dem Schützen der gebundenen SO_2 durch Na-Arsenit beruht; schließlich wird nach dem Verf. von HAAS als BaSO_4 gewogen. Aus der Menge der gebundenen SO_2 berechnet sich weiter die Menge der an diese gebundenen Aldehyde als Acetaldehyd. Ferner gibt Vf. noch Anweisungen zur Best. färbender Substanzen, freier Mineralsäuren und von Cu in Wein. (Rev. intern. des falsific. 20. 42—43. März-April. Beaune. Stat. oenolog. de Bourgoigne) RÜHLE.

P. Bauer, *Aus der Praxis eines Brauereichemikers*. Zur „1000-Korngewichtsbest.“ bedient sich Vf. eines im Original abgebildeten, mit Deckel versehenen Zählbrettes, das im wesentlichen aus einer glatten Gummiplatte mit 500 Löchern besteht, in welch' letztere die Gerste sehr leicht bineingleitet; jedes Doppelkorn wird dem Auge sofort sichtbar. Zur Entleerung wird das Brett mit dem Deckel verschlossen und umgestürzt; die Körner fallen aus den Löchern der Gummiplatte heraus u. können leicht zur Wägung gebracht werden. (Wchschr. f. Brauerei 24. 165—66. 30/3. Breslau. Lab. d. Brauerei E. HAASE.) MEISENHEIMER.

O. Neumann, *Tausendkorngewichtsbestimmungen mit dem Zählbrett der Brauerei E. Haase, Breslau*. (Vgl. das voranstehende Ref.) Die Anwendung des Zählbrettes gestattet eine schnelle u., wie durch Vergleich mit der bisher üblichen zeitraubenden Methode des direkten Auszählens mit der Hand (vgl. L. KIESSLING, Ztschr. f. ges. Brauwesen 29. 17; C. 1906. I. 591) festgestellt wird, auch hinreichend zuverlässige Best. des für die Beurteilung der Gerste äußerst wichtigen Tausendkorngewichtes. (Wchschr. f. Brauerei 24. 304—5. 8/6. Berlin. Stickstofflab. d. Vers.- u. Lehranstalt für Brauerei.) MEISENHEIMER.

Carl Bergsten, *Methode zur Bestimmung der Rohmaltose im Bier*. Zu 50 ccm kochender FEHLINGScher Lsg. (= 0,389 g Maltose) wird eine abgemessene Menge von CO_2 möglichst befreites Bier gegeben, 4 Minuten gekocht u. filtriert; das Filtrat wird mit Ferrocyankalium auf Kupfer geprüft. Bei bekanntem wirklichen Extraktgehalt des Bieres lassen sich die annähernd erforderlichen ccm Bier aus einer beigegebenen Tabelle entnehmen; es genügen dann im allgemeinen 2 Verss. zur Erzielung eines befriedigenden Resultates. (Wchschr. f. Brauerei 24. 321—22. 15/6.) MEISENHEIMER.

Alessandro Cecchini, *Über die Oxydation der Harns*. Frisch gelassener Harn besitzt reduzierende Eigenschaften, die er beim Stehen an der Luft verliert. Die Abnahme dieses Reduktionsvermögens ist der Absorption von Luftsauerstoff seitens des Harns und intramolekularen Rkk. im Harn zuzuschreiben. Zur Best. des Reduktionsvermögens fügt man zu 50 ccm einer $\frac{1}{30}$ -n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. in einem 250 ccm-Erlenmeyer 10 ccm 10%ig. H_2SO_4 und 20 ccm destillierten W., erhitzt bis fast zum Kochen, fügt 10 ccm der betreffenden Harns und etwas granulierten

Bimsstein hinzu und kocht etwa 1 Stunde am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen titriert man nach Zusatz von 10 ccm 10%ig. KJ das in Freiheit gesetzte Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Natriumhyposulfitlg. Frisch gelassener Harn verbrauchte stets eine größere Menge $K_2Cr_2O_7$ als ein Harn, der mehrere Stunden der Luft ausgesetzt gewesen war. (Giorn. Farm. Chim. 56. 197—201. 15/5. u. 241—48. 15/6. [April.] Mondovi.)

ROTH-Cöthen.

Edmund Stiasny, *Das Verhalten von Gerbstofflösungen gegen einige anorganische Kolloide*. Vf. berichtet von einigen Beobachtungen über Fällungshinderung bei Gerbstoffreaktionen, bezugnehmend auf die Mitteilung von EARP (Collegium 1907. 88; C. 1907. I. 1359), daß in sehr verdünnten Gerbstofflsgg. kleine Mengen von Cr-Salzen die Gerbstoff-Gelatinefällung verhindern, und daß somit die Leimreaktion zur Prüfung des Hautpulverfiltrates auf Gerbstoff untauglich wäre, sobald mit chromierten Hautpulvern gearbeitet würde. Vf. bemerkt zuvor, daß die Leim-Gerbstofffällung nicht als ein rein chemischer Vorgang, sondern als eine gegenseitige Fällung zweier Kolloide aufzufassen sei, die aus ihrem gelösten Zustand (ihrem Sol, bezw. Hydrosol) in den ungelösten Zustand (das Gel bezw. Hydrogel) übergehen.

Vf. hat die Hydrosole von Eisen- und Thoriumhydroxyd, sowie von Metaphosphorsäure u. Arsensulfid auf ihr Verhalten gegenüber Gerbstoffen untersucht. Hinsichtlich der Darst. dieser Hydrosole muß auf das Original verwiesen werden. Die Konzentration der Gerbstofflsgg. war im allgemeinen $\frac{1}{2}$ —1%ig, die des Hydrosols des Thoriumhydroxyds war 1%ig. Wurde dieses tropfenweise u. in geringer Menge zu jenen hinzugefügt, so erfolgte stets ein Nd., setzte man es aber rasch und in reichlichem Überschusse (etwa das vierfache Volumen der Gerbstofflsg.) zu, so trat keine Fällung ein. Diese klare, in vielen Fällen gelb gefärbte Lsg. wurde durch NaCl-freie Gelatinelsg. nicht gefällt. Nur die Tannin-Thoriumlösung wurde durch Gelatine etwas getrübt. Gallussäure wurde in keinem Falle gefällt. Untersucht wurden Auszüge von Quebracho, Mangrove, Fichten, Eichenrinde, Kastanien, Eichenholz, Malet, Mimosa, Sumach, Lentisk, Valonea, Knoppfern, Myrobalanen, Gambir und Tannin. Eine 10%ige Eisenhydroxydlsg. (Ferrum hydroxydatum dialysat. liquid. VII. MERCK) verhielt sich dem Thoriumhydroxyd fast ganz entsprechend, indes war bei Sumach, Kastanien, Eichenholz, Valonea u. Tannin, selbst bei einem Gehalte dieser Lsgg. von nur 0,2%, die Fällungshinderung bei raschem Zusatze im Überschusse keine vollständige, da Gelatine eine allerdings sehr geringe Fällung gab.

Dem Hydrosol der Metaphosphorsäure kommt dagegen keine Fällung verhindernde Wrkg. zu. Es gibt in 1%ig. Lsg. mit den meisten der untersuchten Gerbstofflsgg. weder bei tropfenweisem, geringem, noch bei raschem Zusatze eines Überschusses einen Nd. Eichenrinde, Malet, Sumach und starke Lsgg. von Gambir zeigen dagegen eine Trübung, und Mangrove und Quebracho bleiben nur in äußerst verd. Lsgg. klar. Solche äußerst verd. Lsgg. aller untersuchten Gerbstofflsgg. zeigen aber eine erhöhte Empfindlichkeit für die Gelatinefällung, so daß Gerbstofflsgg., die durch NaCl-haltige Gelatinelsg. allein höchstens eine schwache Trübung geben, nach Zusatz von etwas Metaphosphorsäure eine starke Trübung erkennen lassen. Das Hydrosol des Arsentrisulfids, erhalten durch Kochen von 5 g Realgar in 500 ccm Kalkwasser, fällt bei reichlichem Zusatze fast alle Gerbstoffe, $\frac{1}{2}$ —1%ige Lösung vorausgesetzt; nur Fichte und in verdünnteren Lsgg. Hemlock, Aleppokiefer, Pino u. Gambir werden nicht gefällt.

Zur Prüfung der EARPschen Behauptung (a. a. O.) hat Vf. auch dialysierte, stark basische Cr-Salzlsgg. untersucht u. gefunden, daß diese, mit Ausnahme von Fichte, mit allen untersuchten Gerbstoffen Trübungen oder Fällungen geben. Bei sehr verd. Gerbstofflsgg. zeigte sich auch hier, wie bei der Metaphosphorsäure, eine

deutliche Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber NaCl-haltiger Gelatinelsg. Eine Schutzwirkung des basischen Chromsalzhydrosols besteht also, wie auch PROCTER (Collegium 1907. 107; C. 1907. I. 1359) erkannt hat, nicht. (Der Gerber 1907. Juli. 8 Seiten. Sep. v. Vf.) RÜHLE.

H. C. Reed, *Eine vergleichende Untersuchung verschiedener Sorten chromierten Hautpulvers*. Vf. hat mit 8 chromierten Hautpulvern und 4 verschiedenen Gerbstoffextrakten vergleichende Nichtgerbstoffbest. ausgeführt. 2 der untersuchten Hautpulver besaßen nicht die Eigenschaft, Gerbstoff zu absorbieren, und es zeigte sich, daß beide stark chromiert u. für W. fast undurchlässig waren. Diese Pulver erleiden beim Aufbewahren einen schrittweisen Verlust an W., und in dem Maße, wie dieser fortschreitet, schwindet ihre Fähigkeit, zu schwellen und Tannin zu absorbieren. Neben der Wrkg. der Chromierung macht sich aber auch die Einw. der Art der mechanischen Herst. der Hautpulver auf ihre Eigenschaft, Tannin niederzuschlagen, geltend. Ein weiches, wolliges Pulver besitzt diese in erhöhterem Maße als ein rauhes und griesbiges, wie die Prüfung der anderen 6 Pulver bestätigt hat. Hinsichtlich der Ergebnisse der Verss. im Einzelnen, der dabei gemachten Beobachtungen und der Angaben über den Wassergehalt u. die sonstigen Eigenschaften der verwendeten Hautpulver sei auf das Original verwiesen, sowie an eine frühere, hierher gehörige Arbeit des Vfs. (Collegium 1906. 437; C. 1907. I. 849) erinnert. Zum Schlusse empfiehlt Vf., bei der Herst. der chromierten u. der nichtchromierten Hautpulver auf deren mechanische Aufbereitung künftig besondere Sorgfalt zu verwenden. (Collegium 1907. 236—40. 29/6.) RÜHLE.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1906*. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 52—56. März. 78—82. April. 107—12. Mai. 133—37. Juni u. 162—65. Juli.) ROTH-Cöthen.

Alfred Pinagel, *Die Bestimmung des Baumwollgehaltes in halbwoollenen Garnen und Geweben*. Die bisher üblichen Verff. zur Trennung von Baumwolle in Wolle lassen an Genauigkeit und Einfachheit, namentlich in bezug auf die Schnelligkeit der Ausführung, zu wünschen übrig. Vf. umgeht diese Mängel, indem er etwa 10 g der von Fett und Appreturmitteln befreiten Probe nach dem Trocknen und Wägen 15 Minuten mit einer 2%ig. NaOH-Lauge unter Ersatz des verdampfenden W. kocht und dann mit angesäuertem und schließlich mit reinem W. auswäscht. Nach Best. des Trockengewichtes der zurückgebliebenen Baumwolle läßt sich der Gehalt der ursprünglichen Probe an Wolle und Baumwolle berechnen, wobei zu berücksichtigen ist, daß Baumwolle beim Kochen mit NaOH-Lauge 3,5%, gewaschene Wolle beim Auslaugen mit W. 1% verliert. Der Normalfeuchtigkeitsgehalt der Wolle beträgt 17%, der Baumwolle 8,5%. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 228—29. 30/6. [23/6.] Aachen. Öffentl. Konditionieranst. Abt. Chem. Lab. f. Textilind.) RÜHLE.

Technische Chemie.

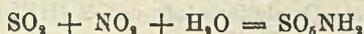
von Roessler, *Über Zusammendrückbarkeit von Preßwasser*. Die Zusammendrückbarkeit von Wasser ist bei hohen Pressungen durchaus nicht zu vernachlässigen (bei 15° zwischen 1 und 800 Atmosphären 43×10^{-8} des ursprünglichen Volumens). Die Arbeitsverluste durch die Kompression des W. übertreffen die Verluste durch elastische Dehnungen. (Stahl u. Eisen 27. 808—9. 5/6.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Raschig, *Der Bleikammerprozeß und die Oxyde des Stickstoffs*. LUNGE u.

BERL (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 807; C. 1906. II. 366) geben nun zu, daß SS. aus der Gruppe der Schwefelstickstoffsäuren im *Kammerprozess der Schwefelsäurefabrikation* die Hauptrolle spielen; sie werden auf die Dauer auch nicht daran festhalten können, daß die Nitrosulfosäure, ihrer Ansicht nach „der Angelpunkt des ganzen Prozesses“, als Nitrosylschwefelsäure, ONOSO_2H , aufzufassen ist. — Der Vf. kritisiert die einzelnen Abschnitte der Abhandlung von LUNGE u. BERL (vgl. I.—VI.), hält seine früheren Anschauungen (Ztschr. f. anorg. Ch. 18. 1281; C. 1905. II. 932) aufrecht, belegt sie mit neuem, experimentellem Material und erweitert sie. — Aus der schwierig zu referierenden Abhandlung sei folgendes wiedergegeben:

I. Absorptionsversuche von Stickstoffperoxyd. LUNGE und BERL machten die Verss. zugestandenermaßen sämtlich mit unreiner Substanz (mit einem N_2O_4 von 2,5—11,5% H_2O), von welchem es unerklärt bleibt, wie es bei gewöhnlicher Temperatur im O- oder N-Strom vollständig zu verflüchtigen ist; reines N_2O_4 liefert in verd. NaOH haarscharf ein Gemisch von 1 Mol. Nitrat mit 1 Mol. Nitrit; damit fällt der Schluß, daß entstehendes Nitrat sich anders verhalte als fertiges und durch NO zu Nitrit reduziert werde. Daß ein Gemisch von NO u. NO_2 (II.) in NaOH nur Nitrit liefert, läßt sich nach obigem nur damit erklären, daß die beiden Körper sofort zu *Salpetrigsäureanhydrid*, N_2O_3 , zusammentreten (vgl. auch S. 494). — Stickoxyd, mit O oder Luft bei Ggw. von W. oxydiert (III.), gibt in 3—4 Sekunden 50% HNO_2 und 50% HNO_3 , genau so, als sei NO_2 entstanden u. werde gelöst.

Die Berechnung von LUNGE und BERL über die Oxydationsgeschwindigkeit von NO mittels Luft (IV.) verliert ihre Grundlage, weil gleiche Volumina NO und O zugrunde gelegt wurden, der Gehalt der Luft aber zu 25 und nicht zu rund 20% O angenommen ward. NO wird durch O- wie durch Luftüberschüsse schon nach $\frac{1}{4}$, bezw. 1 Sek. so weit oxydiert, als sei es vollständig in N_2O_3 übergegangen; dann ist etwa die 100-fache Zeit nötig, um dieses N_2O_3 zu NO_2 zu oxydieren. Neue Verss. mit NO, das im KIPPSchen App. aus Cu und HNO_3 (D. 1,2) dargestellt u. in konz. H_2SO_4 gewaschen wurde, ergaben bei einem Verhältnis von 1 Vol. NO zu 3 Vol. O_2 folgendes: Unter denselben Umständen, wo sich das Erstprodukt (Reaktionsprod. nach $\frac{1}{4}$ Sek.) vollständig und mit der Zus. N_2O_3 in konz. H_2SO_4 löst, entzieht sich, wenn man dasselbe Gasgemisch 25 Sek. sich selbst überlassen hat (Bezeichnung Nachprodukt) ein Teil der Absorption, u. der absorbierte Teil zeigt nicht vollständig die Zus. NO_2 , sondern erscheint etwas O-ärmer. Dasselbe Nachprod. löst sich aber vollständig in schwacher NaOH, und die Zus. dieser Lsg. berechtigt zum Schlusse, daß es doch NO_2 ist. (Konz. H_2SO_4 bleibt also das beste und richtigste Lösungsmittel für N_2O_3 , NaOH für NO_2 .) Noch viel stärker tritt der Unterschied zwischen Erst- und Nachprod. in Erscheinung, wenn man H_2SO_4 von 79% (60° Bc.) als Absorptionsmittel verwendet. — Leitet man das Erstprod. in eine gesättigte wss. Lsg. von SO_2 , kocht dann zur Vertreibung der SO_2 kräftig bis zur Geruchlosigkeit, titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und bestimmt mittels Benzidin die H_2SO_4 , so findet man 98% der vorhandenen Säure als H_2SO_4 ; beim Nachprod. ergeben sich nur 80% der S. als H_2SO_4 , der Rest ist Salpetersäure. Das Erstprod. geht demnach mit W. glatt in *salpetrige Säure* über, die dann mit SO_2 zu Nitrosulfosäure zusammentritt ($\text{HONO} + \text{SO}_2 = \text{NOSO}_2 \cdot \text{OH}$), welche mit H_2O in N_2O und H_2SO_4 zerfällt; das Nachprod. dagegen bildet mit W. halb HNO_2 und halb HNO_3 ; nur letztere Hälfte wirkt auf SO_2 ein, während HNO_2 unangegriffen in der Fl. bleibt und mit Nitronlsg. nachgewiesen werden kann. Eine Einw. von SO_2 auf NO_2 bei Ggw. von W. nach LUNGE u. BERL und der Vorgang:



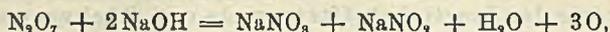
(Sulfonitronsäure) beim Nachprod. treten nicht ein. Das Erstprod. enthält in

Wirklichkeit bei Anwendung von Luft (9 Vol. auf 1 Vol. NO) nicht $N_2O_8 + O_2$, sondern $N_2O_8 + O$, also eine Substanz, welche die Zus. N_2O_4 hat, aber nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen N_2O_4 . Vf. nennt sie *Isostickstofftetraoxyd*. Dieses enthält (als ON_2O_3 , *Oxystickstofftrioxyd*) 1 Atom O in so lockerer Bindung, daß es sich sehr leicht abspaltet, ohne irgend oxydierende Einflüsse auszuüben, außer auf sehr starke Reduktionsmittel wie $SnCl_2$. Salpetrige Säure wird durch dieses sehr leicht abspaltbare O-Atom nicht (oder wenigstens gewöhnlich nicht) oxydiert; daher löst sich das Erstprod. in Alkalien und SS. zu Nitrit, bezw. salpetrige Säure und zu O auf. Und das Nachprodukt ist N_2O_6 , nicht identisch mit dem Salpetersäureanhydrid, sondern ein *Isostickstoffpentoxyd*. Auch dieses spaltet (als *Oxystickstofftetraoxyd*) leicht ein Atom O in ganz indifferenter Form ab, so daß man zu seinem Nachweis sogar einer gewissen Konzentration der $SnCl_2$ -Lsg. bedarf.

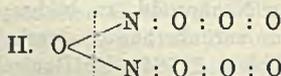
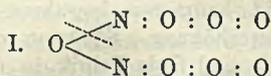
Diese Verb. treten auf, wo man Erst- und Nachprod. aus NO und Luftüberschüssen herstellt, also in allen technischen Fällen, Bleikammer, Salpetersäureregeneration, Herst. von Salpetersäure aus Luft. Die roten Dämpfe, welche man beobachtet, wenn NO-Gas in Luft strömt, sind also zu Anfang und nach der Zeit von 1 Sek. ziemlich quantitativ Isostickstofftetraoxyd u. gehen allmählich (vollständig in 100—200 Sekunden) in Isostickstoffpentoxyd über. Bei großen Überschüssen von Sauerstoff aber (9 Vol. O_2 auf 1 Vol. NO) ist das Erstprodukt NO_3 oder N_2O_8 , *Stickstoffhexoxyd* (oder *Trioxystickstofftrioxyd*), löst sich aber in H_2SO_4 glatt und in NaOH fast glatt zu salpetriger Säure. Und das Nachprodukt, welches sich auch hier in NaOH genau, in H_2SO_4 nicht vollständig hälftig zu Salpetersäure, hälftig zu salpetriger Säure löst, ist N_2O_7 , *Stickstoffheptoxyd*. Nachgewiesen wurden diese Verb. dadurch, daß festgestellt wurde, wieviel O die roten Dämpfe an kalte, salzsaure, möglichst konz. *Zinnchlorür*sg. abgeben, die vor und nach dem Durchleiten der Stickoxyde mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. titriert wurde. Stickoxyd wird von k. $SnCl_2$ -Lsg. nicht im geringsten, erst von w. $SnCl_2$ -Lsg. zu Hydroxylamin reduziert. Die rotgefärbten höheren Oxydationsprod. des NO (N_2O_8 , N_2O_4 u. Dämpfe von dazwischen liegender Zus.) werden durch k. $SnCl_2$ -Lsg. genau bis zur Stickoxydulstufe reduziert; HNO_3 wird nicht angegriffen. Hierbei liefert der Vf. wieder einen Beweis für die Existenz von N_2O_8 im Gaszustand; existierte ein solches nicht, sondern wäre es ein Gemisch von NO mit NO_2 , so würde von einer k. $SnCl_2$ -Lsg. wohl das NO_2 bis zur Stickoxydulstufe reduziert, nicht aber das NO; letzteres kann hier nicht, wie bei der Lsg. eines Gemisches von NO und NO_2 in konz. H_2SO_4 denkbar wäre, die aus NO_2 entstehende Salpetersäure reduziert haben, da Salpetersäure in k. $SnCl_2$ -Lsg. beständig ist und von NO nicht angegriffen wird.

Werden so die höheren Stickoxyde von kalter $SnCl_2$ -Lsg. zur Stickoxydulstufe reduziert, so darf geschlossen werden, daß auch die mit O- oder Luft-Überschuß aus NO erzeugten Verb. die gleiche Reduktion erleiden, und daß die O-Menge, welche sie beim Leiten durch eine $SnCl_2$ -Lsg. abgeben, identisch ist mit dem O, den sie mehr enthalten, als im Stickoxydul vorhanden ist. Die experimentelle Prüfung hat nun ergeben, daß das erste Prod. der Stickoxydoxydation (mit sehr großen O-Überschüssen) *Stickstoffhexoxyd*, N_2O_8 oder einfacher NO_3 ist; dessen Struktur nimmt Vf. so an, $N : O : O : O$, da das Verhalten des O in dieser Verb. noch fast genau so ist, wie das des molekularen O; er benimmt sich wie ein träges Oxydationsmittel. Löst man nämlich NO_3 in H_2SO_4 oder in NaOH auf, so wird zwar so viel von dem O zur inneren Oxydation verwandt, daß aus NO N_2O_8 wird, aber dieses wird (wie von molekularem O) nicht weiter oxydiert. NO_3 ist ein unbeständiges Superoxyd, das sich, wie andere anorganische Superoxyde, in W. unter Abspaltung von O löst, dabei aber nicht die höchste Oxydationsstufe des N (HNO_3), sondern HNO_2 hinterläßt. Beim Lösen des N_2O_8 in H_2SO_4 entweicht auch ein Teil des O als Ozon. Bleibt N_2O_8 147 Sekunden lang mit dem Sauerstoffüberschuß in Berührung, so geht

es in *Stickstoffheptoxyd*, N_2O_7 , über (Nachprod.). Auch dieses spaltet (als *Trioxystickstofftetroxyd*) beim Lösen in Säuren und Alkalien O ab, im ersteren Falle einen kleinen (etwa den 40.) Teil davon als Ozon; es zerfällt beim Zusammentreffen mit W., Alkalien und SS. sofort und löst sich in Alkalien glatt nach der Gleichung:

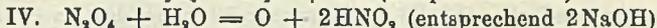
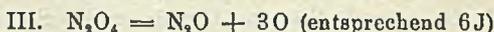


wobei der O wieder ohne wesentliche oxydierende Eigenschaften in Molekülform entwickelt wird. Seinem Verhalten würde am besten das Schema: $O : O : O : O : N - O - N : O : O : O$ entsprechen; es zeigt genau dieselben Lösungserscheinungen wie Stickstofftetroxyd, dem man schon längst Grund hat, die unsymmetrische Konstitution: $O : N - O - NO_2$ zuzuschreiben. Neben dem hauptsächlichlichen Zerfall des N_2O_7 nach I. (halb N_2O_5 u. halb N_2O_3) könne auch ein Zerfall nach II. stattfinden,

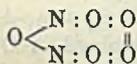


da beim Lösen des N_2O_7 in H_2SO_4 stets etwas mehr N_2O_3 als die Hälfte gefunden wird. N_2O_3 und N_2O_7 sind nur beständig und bilden sich nur bei Ggw. von sehr großen O-Überschüssen, mit weniger O entstehen Gemische von N_2O_5 u. N_2O_7 mit niederen Stickoxyden von wechselnder Zus.

Leitet man *Isostickstofftetroxyd* (Erstprod. aus $NO + \text{Luft}$) in $SnCl_2$ -Lsg., so zers. es sich entsprechend III.; löst man es in $NaOH$ oder H_2SO_4 , so reagiert es nach IV.; nach seinem Verhalten erteilt ihm der Vf. die Konstitutionsformel: $N : O : O : O : O : N$. — *Isostickstoffpentoxyd* gibt beim Zerfall 1 Mol. N_2O_5 , 1 Mol. N_2O_3 und O_3 , kann aber beim Lösen in H_2SO_4 auch teilweise zerfallen in etwas mehr als die Hälfte HNO_2 und etwas weniger HNO_3 . — Das gewöhnliche Stick-



stofftetroxyd, welches man bisher allgemein als aus NO und Luft entstanden ansieht, kommt in Wirklichkeit dabei gar nicht vor; die roten, bei dieser Rk. entstehenden Dämpfe sind *Isostickstoffpentoxyd*. Vf. gibt ihm nebenstehende Konstitutionsformel.



Lösungserscheinungen der höheren Stickstoffoxyde. *Isostickstofftetroxyd*, das sich in H_2SO_4 ganz glatt zu Nitrosulfosäure löst (sich also so verhält, als sei N_2O_3 vorhanden), liefert bei der Lsg. in $NaOH$ neben viel Nitrit auch ein wenig Nitrat. Diese Nitratmenge ist abhängig von der Konzentration der $NaOH$, so zwar, daß aus demselben Gas sehr wenig Nitrat entsteht in starker u. viel Nitrat in schwacher $NaOH$, immer ohne daß dabei N (als NO wie früher angenommen) entweicht. Das erklärt sich dadurch, daß ein Teil des *Isostickstofftetroxyds* sich wie gewöhnliches Stickstofftetroxyd verhält, also sich zu Nitrit + Nitrat löst, indem das locker gebundene O-Atom zur inneren Oxydation verwendet wird. Ist die $NaOH$ dabei konzentriert, so erfolgt durch lokale Temperaturerhöhung schnell Zusammentritt von atomarem zu molekularem O, d. h. zu chemisch inaktivem. Wird die lokale Temperaturerhöhung hintangehalten durch Anwendung von verd. $NaOH$, so wird der Vereinigungsvorgang verzögert, u. der abgespaltene O oxydiert Nitrit zu Nitrat. Will man also bei der *Darst. von nitrosen Gasen durch elektrische Entladung in Luft* möglichst viel Nitrit und möglichst wenig Nitrat gewinnen, so müssen die Gase bald nach der Entetehung (*Isostickstofftetroxyd*) in möglichst starke $NaOH$ geleitet werden, und wenn diese dabei warm wird, so dürfte das nur vorteilhaft sein. Man kann den Gehalt der Lsg. des Erstprod. an Nitrat noch höher treiben, bis der Grenzzustand, wo $N/O = 2$ wird und halb Nitrit und halb

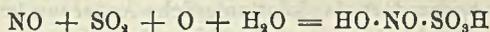
Nitrat entsteht, erreicht ist, indem man das Gas statt in Alkali in reines W. leitet. — Aus *Isostickstoffpentoxyd* erhält man beim Lösen in starker oder verd. NaOH oder in reinem W. genau halb HNO_3 und halb HNO_2 , es spaltet O ab und löst sich als N_2O_4 auf.

Umlagerung des *Isostickstofftetroxyds* und Rückverwandlung der Nachprodukte in Erstprodukte. Findet einmal gebildetes *Isostickstofftetroxyd* ($\text{N/O} = 1$) einen genügenden Überschuß von O oder Luft vor, so geht es in *Isopentoxyd* über; ist aber der Luft- oder O-Überschuß zu gering (man hat auf 4 Vol. NO 15 Vol. Luft nötig), so lagert es sich in der Kälte allmählich zum gewöhnlichen *Stickstofftetroxyd* um, für welches $\text{N/O} = 2$ in NaOH und fast gleich 2 in H_2SO_4 beträgt: $\text{N}:\text{O}:\text{O}:\text{O}:\text{O}:\text{N} \rightarrow \text{O}:\text{N}:\text{O}:\text{N}:\text{O}:\text{O}$. Bei gewöhnlicher Temperatur ist also das Bestreben der höheren *Stickoxyde* dahin gerichtet, Dauerformen vom Typus der Nachprodd. zu bilden; Erstprodd. kann man bewahren und auch aus Nachprodd. zurück erhalten durch Temperaturerhöhung. So kann man nach dem französ. Patent 363643 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in der Hochspannungsflamme aus Luft erhaltenes NO praktisch nur als Nitrit mit Nitrat auffangen; erwärmt man es jedoch kurz vor der Absorption auf Rotglut, so löst es sich zu reinem Nitrit; nach dem Vf. ist das so zu interpretieren, daß das *Isostickstoffpentoxyd* sich beim Erwärmen unter O-Abgabe in *Isostickstofftetroxyd* verwandelt und letzteres oxydiert sich im warmen Zustande trotz Anwesenheit von O nicht zum *Isopentoxyd*. Bei höherer Temperatur, bei Glühhitze, vielleicht auch bei 2000° und mehr, ist also die Dauerform der höheren *Stickoxyde* das Erstprod. (*Isostickstofftetroxyd*). Auch das gewöhnliche *Stickstofftetroxyd* geht beim Erhitzen in *Isostickstofftetroxyd* über. — Wie *Stickstofftetroxyd*, kann man auch *Isostickstofftetroxyd* sich in je 2 Mol. *Stickstoffisodioxyd*, $\text{N}:\text{O}:\text{O}$, von gleichen Eigenschaften wie das *Isostickstofftetroxyd* gespalten denken. *Stickstoffisodioxyd* ist schwächer braun, als das normale *Stickstoffdioxyd*; an der Stelle, wo letzteres das erhitzte Glasrohr passiert, geht die dunkelbraune Färbung des Gases in ein helles Braungelb über. Vf. spricht die Vermutung aus, daß die N-O-Verb., welche sich in der Hochspannungsflamme aus Luft bildet, gar nicht *Stickoxyd* ist, sondern *Stickstoffisodioxyd*, das entstanden ist durch Spaltung von 1 Mol. N in seine Atome und Oxydation des atomaren N. — Beim Lösen von fl. *Stickstofftetroxyd* in O entsteht entweder *Isostickstoffpentoxyd* oder *Stickstoffheptoxyd* oder ein Gemisch der beiden. Die höheren *Stickoxyde* in fl. oder festem Zustande herzustellen, ist bisher nicht gelungen; aus den Gemischen von wenig NO und viel O schlägt sich stets das altbekannte N_2O_4 nieder.

In einem weiteren Abschnitt (vgl. V. bei LUNGE u. BERL) diskutiert der Vf. die Übereinstimmung seiner Theorie mit der AVOGADROSCHEN Regel. Für *Isostickstofftetroxyd* liegen Verss. über die Raumerfüllung nicht vor, seine Annahme steht zu der AVOGADROSCHEN Regel nicht im Widerspruch. Dagegen sprechen neue Verss. wieder für das Bestehen von N_2O_3 im Gaszustande u. gegen die allgemeine Gültigkeit der AVOGADROSCHEN Hypothese. Vf. erklärt im Original, wie er sich das Bestehen des N_2O_3 im Gaszustande, wenigstens für kurze Zeit, denkt.

Bezüglich der Frage der B. von Nitrosulfosäure im Kammerprozeß (VI.) hat Vf. Verss. angestellt, die den großen Unterschied in der Wirkung von Quecksilber u. von SO_2 auf Nitrosulfosäure nachweisen. Die Menge von in konz. H_2SO_4 gelöster Nitrosulfosäure wird bei gewöhnlicher Temperatur beim Verdünnen der H_2SO_4 auf 91% merklich, auf 85% stark verringert, bei Verdünnung auf 79% wird die Menge beinahe, auf 73% ganz zum Verschwinden gebracht, u. in verdünnteren Schwefelsäuren ist Nitrosulfosäure nicht mehr vorhanden. An seine Stelle ist salpetrige S. getreten, die mit SO_2 Nitrosulfosäure bildet, welche durch das blaue Cu-Salz nachgewiesen werden kann. Die Zersetzlichkeit der Nitrosulfosäure u. die

Abspaltung von salpetriger S. daraus nimmt mit der Temperatur zu. Nitrosulfosäure dürfte bei 100—200° auch in 79%ig. H_2SO_4 (60° Bé.) vollkommen verschwunden sein. Daher bleibt Vf. dabei, daß dieselbe H_2SO_4 von 60° Bé., welche im kalten Gay-Lussac salpetrige S. unter Bildung von Nitrosulfosäure aufnimmt, sie im Glovertum bei einer um 100° höheren Temperatur wieder abgibt. Der wichtigste Schluß jedoch ist, daß eine H_2SO_4 von 73% H_2SO_4 (57° Bé.) selbst bei gewöhnlicher Temperatur keine unzers. Nitrosulfosäure mehr enthält, daß sich in ihr demnach bei gewöhnlicher Temperatur u. erst recht nicht bei der Temperatur der Bleikammer Nitrosulfosäure bilden kann. Da die Säurekonzentration in der Kammer nie über 57° Bé. hinauskommt, so ist auch die bloß vorübergehende Entstehung von Nitrosulfosäure in der Kammer, nach LUNGE u. BERL der Angelpunkt des ganzen Prozesses, ausgeschlossen, und jede Bleikammertheorie, die mit diesem Zwischenprod. arbeitet, fällt damit. Der wirksame Katalysator für das SO_2 -O-Gemisch ist nicht Nitrosulfosäure, sondern salpetrige S., und die B. von Nitrosulfosäure ist (vgl. auch LITTMANN, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1187; C. 1906. II. 1143) dem Bleikammerprozeß schädlich. 1 Mol. salpetrige S. tritt mit SO_2 zu Nitrososulfosäure zusammen, welche schleunigst durch ein zweites Mol. salpetrige S. zu Nitrosulfosäure weiter oxydiert wird. Dabei entsteht NO, u. auch die Nitrosulfosäure zerfällt in der schwachen S. der Bleikammer und bei der hohen Temperatur derselben schnell in NO u. H_2SO_4 . Nitrosulfosäure oxydiert sich zu Nitrosulfosäure im Kammerprozeß nur dann, wenn die Kammer zu kalt ist oder zu wenig W., also zu starke H_2SO_4 enthält, oder wenn beides der Fall ist; aber es scheidet sich die entstehende Nitrosulfosäure gleich in Form der *Bleikammerkrystalle*, als ein Zeichen der Störung, aus. — LITTMANNs Bruttogleichung:



ist in die beiden Gleichungen:

1. $ON \cdot OH$ (aus $ON_2O_2 + H_2O = 2HONO + O$) + $SO_2 = ON \cdot SO_2OH$ und
2. $ON \cdot SO_2 \cdot OH + ONOH = NO + HO \cdot NO \cdot SO_2OH$

zu zerlegen.

LUNGE u. BERLs Behauptung, daß, verlief die Rk. nach des Vfs. Schema, sich unbedingt und an vielen Stellen der Kammer Stickoxydul, Hydroxylamin u. Ammoniak auftreten müßten, wird dadurch hinfällig, daß die Kammerensäure entweder salpetrig ist (der gewöhnliche Fall), durch salpetrige S. Hydroxylamin aber zerstört wird zu N_2O , Stickoxydul selbst nach neueren Unterss. tatsächlich spurenweise oder in erheblicher Menge in den Kammergasen vorkommt, Ammoniak aber durch HNO_2 und H_2SO_4 -Lsg. in N übergeht, bei schwefliger Kammerensäure Hydroxylamin durch SO_2 in Aminosulfosäure verwandelt wird, die sich in der stark sauren Fl. vermutlich bald weiter spaltet in NH_3 und H_2SO_4 , Ammoniak aber tatsächlich immer gefunden wird da, wo sich die S. mit erheblichem SO_2 -Gehalt niederschlägt. Die B. von N_2O u. NH_3 sind also nur Nebenrkk. des Bleikammerprozesses. — An Einzelheiten seien noch angeführt: Ein Gemisch von *Stickstoffperoxyd* und *Wasserstoff* explodiert in einer heißen Röhre. Blanke *Eisenspäne*, die unter Überleiten von H zur Rotglut erhitzt waren, behalten ihren Glanz, wenn man über sie *Ammoniumchlorid* sublimieren läßt, werden aber augenblicklich matt u. chlorid- oder chlorürhaltig, wenn man dem H etwas HCl beimischt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 694 bis 722. 26/4. [30/1.] Ludwigshafen a/Rh.) BLOCH.

K. Kubierschky, *Die industrielle Verwertung der Kaliumsalze*. Der Vortrag gibt eine umfassende Übersicht über die historische Entw. der Kaliindustrie namentlich in Deutschland und bespricht deren Aussichten für die Zukunft. (Vortrag gehalten

auf dem III. Deutschen Kalitag in Hildesheim am 5. Mai 1907.) (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1049—60. 21/6. [5/5.*])

POSNER.

J. G. Maschhaupt, *Über Violettfärbung von Glas unter dem Einfluß von Sonnenlicht*. Vf. berichtet über einige Fälle von besonders intensiver Färbung alten Fensterglases und macht in diesem Zusammenhang auf den hohen Mn-, aber auch As-Gehalt des böhmischen Spiegelglases am Ende des 18. Jahrhunderts aufmerksam. (Chemisch Weekblad 4. 347—48. 25/5. [Mai.] Goes.)

LEIMBACH.

H. Wedding u. Fritz Cremer, *Chemische und metallographische Untersuchungen des Hartgusses*. 7 verschiedene, dem Fabrikbetriebe entnommene Proben wurden analytisch, mikrographisch (19 Lichtbilder im Original) und thermisch untersucht. Der Gesamt-C-Gehalt ist in der weißen Härtezone höher als in der Zone des grauen Roheisens. LEDEBURS Vermutung, daß über einen gewissen C-Gehalt hinaus der F. der Fe-C-Legierungen wieder steigen müsse, trifft hier nicht zu, da der C-Gehalt der Härteschicht den der eutektischen Legierung (4,2%) noch nicht erreicht. Bei Roheisenschmelzen mit ca. 3% werden je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit und der dadurch veranlaßten verschiedenen hohen Unterkühlung verschiedene Systeme erhalten. Bei schneller Abkühlung (Unterkühlung um 40—150°) entsteht weißes Roheisen. Die primär ausgeschiedenen Mischkristalle haben einen größeren C-Gehalt als beim grauen Eisen. Demgemäß ist in das Fe-C-Zustandsdiagramm eine neue Linie, die aber keine Gleichgewichtskurve ist, wie die gewöhnliche Kurve für die Zus. der Mischkristalle, da sie von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, einzutragen. Da die letztere bei den großen Schmelzen der Technik in jedem Augenblick sich ändert, so beobachtet man dort eine kontinuierliche Änderung in der Krystallisation. Der Krystallhabitus gleicht dem, der für Krystalle mit großer linearer Krystallisationsgeschwindigkeit aus unterkühlter Schmelze charakteristisch ist. — Das graue Roheisen entsteht nur bei langsamer Abkühlung oder durch Impfung. U. Mk. erscheint es vollkommen gleichartig. Die Feinheit der Graphitänderung scheint verändert zu sein. Das graue Roheisen weist einen flächenreichen Habitus auf. (Stahl u. Eisen 27. 833—38. 12/6. u. 866—70. 17/6.)

GROSCHUFF.

Josef Curin, *Beiträge zu den in Zuckerfabriken gebräuchlichen Betriebstabellen*. Vf. teilt von ihm aufgestellte Tabellen mit, aus denen sich die Ausbeuteprocente aus Füllmassen, die Quotienten verschiedener Säfte und der Rübensaffaktoren, das Reingewicht der Rübe, die für die Rübe zu bezahlenden Beträge und die Menge der auf einer bestimmten Anbaufläche gezüchteten Rüben leicht berechnen lassen. Wegen Details ist das Original einzusehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 31. 552—62. Juni. Legnago. Zuckerfabrik.)

BRAHM.

Emil Bauer, *Fermentative oder chemische Säuerung in der Brennerei*. 1. Die Wrkg. eines gut geleiteten Milchsäureprozesses in der Brennerei setzt sich zusammen aus 2 Momenten. Einerseits begünstigt ein saures Medium das Gedeihen der Hefe u. gewährt ihr Schutz gegen die Entw. schädlicher Bakterien, andererseits spalten die Milchsäurebakterien enzymatisch höhere Eiweißstoffe und führen sie in die für Hefe als Nahrung besonders geeigneten Aminosäuren über. Letztere Wrkg. vermag der Maische zugesetzte Mineralsäure oder fertige Milchsäure nicht auszuüben; daher gestattet der Zusatz von S. kein so vorteilhaftes Arbeiten als der alte Säuerungsprozeß. Ein vom Vf. vor vielen Jahren durch Selbstgärung von Hefe gewonnenes Prod. hat sich als vorzügliches Ernährungsmittel für Hefe erwiesen und unter dem Namen „BAUERScher Extrakt“ Eingang in die Brennereien gefunden. Der Zusatz erwies sich sowohl zur Verarbeitung von Melasse, als von stärkehaltigen Materialien

(Kartoffeln) als sehr günstig; der Milchsäureprozeß wurde dabei zunächst beibehalten, der Hauptvorteil lag in der Ersparnis an Malz. Der hohe Nährwert des Extrakts machte fernerhin die bei dem Milchsäureprozeß durch die Bakterien veranlaßte Lsg. der Proteide entbehrlich; daher mußte sich die dabei gebildete Milchsäure durch Schwefelsäure ersetzen lassen. Verss. im großen Maßstabe mit Kartoffel- u. Maismaisern ergaben ein günstiges Resultat; das Verf. hat sich heute bereits in einigen 100 Brennereien eingebürgert. Man arbeitet in der Weise, daß von der verzuckerten Hauptmaische ein Teil für die Hefe entnommen, mit einer bestimmten, von Material und Konzentration abhängigen Menge Schwefelsäure, darauf mit dem gelösten Extrakt versetzt u. nach erfolgter Kühlung mit der Mutterhefe angestellt wird. Die Vorteile des Extraktverf. mit Schwefelsäurebetrieb beruhen in der Reinheit der Gärung, Verbilligung des Betriebes, Erhöhung der Ausbeute und besseren Qualität der Schlempe.

2. Von sonstigen Verss. zur Umgehung des Milchsäureprozesses hat sich besonders das EFFRONTsche Flußsäureverf. bewährt; es beruht darauf, daß Flußsäure ein sehr starkes Bakteriengift ist, daran gewöhnte Hefe aber nicht schädigt. SO_2 , HCl , Ameisensäure und Formaldehyd haben sich zum Ersatz der Flußsäure ungeeignet erwiesen. Von vielen Seiten hat endlich noch das Verf. BÜCHERLERS Anerkennung gefunden. Dasselbe beruht darauf, daß der Maische Schwefelsäure zugesetzt wird, und zwar in einer Menge, die eben hinreicht, die organischen SS. in Freiheit zu setzen. Als Kriterium dient die Methylviolettrk., welche der Vf. für unzuverlässig erklärt. (Chem.-Ztg. 31. 627—29. 22/6. 653—54. 29/6. Raaber Spiritusfabrik- und Raffinerie-Akt.-Ges.)

MEISENHEIMER.

B. Bergdolt, *Über die Untersuchung einer Schwagerschen Keimtrommel unter gleichzeitiger Beobachtung eines Tennehaufens.* Die Ventilation der Trommel entspricht, wie Temperatur-, Feuchtigkeits- und Kohlensäureverhältnisse erkennen lassen, allen Anforderungen. Das damit gewonnene Keimgut ist einwandfrei. Der Verlust durch Weiche und Atmung betrug in einem Falle in der Trommel 5,23% der Gerstetrockensubstanz gegenüber 8,14% auf der Tenne. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 313—15. 7/6. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.)

MEISENHEIMER.

H. Schjerning, *Vorläufige Mitteilung über die Einwirkung von Eisensalzen auf Würze und Bier.* Es besteht ein beträchtlicher Unterschied in der Wrkg. von Ferro- und von Ferrisalzen auf Würze und Bier: In Würze bildet sich mit Ferrisulfat (1,6 mg Fe zu 25 ccm Würze) sofort ein gut absitzender, ziemlich reichlicher, flockiger Nd., mit der entsprechenden Menge Ferrosalz nur ziemlich langsam eine Trübung oder Abscheidung; manche Würzen scheinen gar keine Rk. zu geben. Mit Bier gibt Ferrisulfat immer und fast sogleich eine Trübung, die sich nach längerem Stehen zusammenballt. Mit Ferrosulfat reagieren nur manche Biere; sie geben in wenigen Stunden flockige Abscheidung. Das verschiedene Verhalten der Biere und Würzen gegen Ferrosulfat steht vielleicht mit der An- oder Abwesenheit bestimmter Proteinstoffe in Zusammenhang. Die früher gefundenen Widersprüche betreffs der Einw. von metallischem Eisen auf Bier dürften durch die angegebenen Tatsachen ihre Erklärung finden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 345—46. 21/6. [Mai.] Kopenhagen.)

MEISENHEIMER.

Giuseppe Lopriore, *Vergleichende Versuche über Wein- und Mostfiltration.* Weinfiltrationen, die gelegentlich der Preisbewerbung zu Catania auf Sizilien 1896 vorgenommen wurden, ergaben die Brauchbarkeit von Leinwand-, Cellulose-, Papier- und besonders von Asbestfiltern. Der Wein verliert dabei keinen seiner wertvollen Bestandteile. Die Mostfiltration vermochte nicht die Gärung zu verhindern; 1 l

filtrierten Mostes enthielt noch mindestens 8 Millionen Hefezellen. Die Frage der Mostfiltration ist also noch ungelöst. (Wchschr. f. Brauerei **24**. 346—48. 29/6.)
Catania.) MEISENHEIMER.

P. Carles, *Die weinsteinhaltigen Nebenprodukte der Weinbereitung*. Vf. empfiehlt, auf die sachgemäße Verwertung der bei der Weinbereitung entstehenden Abfälle, nämlich der Weintrester, der Weinhefen und des Weinstoins, im Interesse des Weinbaues ein größeres Gewicht, als dies bisher geschehen ist, zu legen. (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 242—44. 15/6. Bordeaux.) RÜHLE.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette und Öle für das Jahr 1906*. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 28—31. Febr. 47—50. März. 72—76. April. 100 bis 105. Mai. 128—32. Juni u. 156—60. Juli.) ROTH-Cöthen.

G. Bargellini und A. Mieli, *Über den Einfluß, den ein Salz in verschiedenen Konzentrationen auf die Entfärbungsgeschwindigkeit wässriger Lösungen organischer Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichts ausübt*. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 417—22. — C. 1907. I. 772.) ROTH-Cöthen.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 185042 vom 4/5. 1906. [24/5. 1907].

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat*. Das Verf. zur Darst. von Camphen aus Pinenchlorhydrat ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit wasserfreien, leicht schmelzbaren Metallsalzen der höheren Fettsäuren auf etwa 200° bewirkt.

Von den leicht schmelzbaren Salzen der höheren Fettsäuren werden die Kupfersalze, Mangansalze, Bleisalze und Quecksilbersalze genannt. Um in Gefäßen ohne Druck arbeiten zu können, wird auf das Kochgefäß eine Kolonne aufgesetzt, die als Rückflußkühler dient, und zwar muß diese so groß sein, daß man die Temperatur im Inneren der Reaktionsmasse bis auf 200° steigern kann. Hierbei kann man einen Teil des Camphens abdestillieren; die Hauptmenge wird aber nach vollzogener Umsetzung mit Wasserdampf abdestilliert.

Kl. 12o. Nr. 185151 vom 28/11. 1905. [27/5. 1907].

Leonhard Lederer, Sulzbach (Oberpfalz), *Verfahren zur Gewinnung fester Acetylcellulose aus Lösungen, insbesondere aus flüssigen Acetylierungsgemischen*. Bei der Acetylierung der Cellulose mittels Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhält man in den meisten Fällen die Reaktionsprodd. nicht in fester Form, sondern als Lsgg., aus welchen die Acetate erst abgeschieden werden müssen. Hierfür kann man, selbstverständlich nur sofern die acetylierten Cellulosen darin unl., W., A. oder, um gleichzeitig unverändertes Essigsäureanhydrid und bei der Rk. entstandene, bzw. als Verdünnungsmittel zugesetzte Essigsäure wieder zu gewinnen, auch Bzl. u. dgl. verwenden. Für letzteren Zweck eignet sich, wie gefunden wurde, ganz besonders *Tetrachlorkohlenstoff*, da er keine der nach den verschiedenen Herstellungsverff. gewonnenen *Acetylcellulosen* löst und allgemein zur Abscheidung derselben sich verwenden läßt, unentflammbar ist und durch seinen beträchtlich verschiedenen Kp. gegenüber dem Essigsäureanhydrid und der Essigsäure eine Trennung des daraus bestehenden Gemisches unschwer ermöglicht. Zum Unterschiede von

Tetrachlorkohlenstoff sind Chlf., Tetrachloräthan und Dichlorhydrin ausgezeichnete Lösungsmittel für *Acetylcellulose*.

Kl. 12o. Nr. 185374 vom 19/8. 1905. [24/5. 1907].

Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Neu-Stafsfurt b. Stafsfurt, *Verfahren zur Herstellung eines neutral bleibenden Präparates aus Acetylentetrachlorid*. Die bekannte Eigenschaft des Acetylentetrachlorids, während der Aufbewahrung, zumal bei Zutritt von Licht und Feuchtigkeit, Chlorwasserstoff abzuspalten, beschränkte die Verwendbarkeit dieser Fl. als Lösungsmittel für Harze, Lacke und andere organische Prodd. in hohem Maße, da in sehr vielen Fällen, wie z. B. bei der Lackfabrikation, ein Chlorwasserstoffgehalt schädlich wirkt. Die sich hieraus ergebenden Übelstände lassen sich durch Verwendung eines kurz vor der Benutzung mittels Alkalien entsäuerten Acetylentetrachlorids nicht beseitigen, denn auch in den fertigen Lsgg. scheidet das Lösungsmittel Chlorwasserstoff ab. Das Entstehen von freiem Chlorwasserstoff im *Acetylentetrachlorid* wird nun dadurch verhindert, daß man Körper zusetzt, welche Chlorwasserstoff aufzunehmen imstande sind, und zwar organische Verbb., welche zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen mindestens eine mehrfache Bindung besitzen und hierdurch zu Additionsrkk. befähigt sind. Von diesen ist besonders das *Terpentinöl*, bezw. das darin enthaltene *Pinen* vorteilhaft geeignet.

Kl. 12p. Nr. 185197 vom 17/6. 1902. [14/5. 1907].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, arsensaures Eisen in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten*. Das Verf. zur Darst. von wasserl. *Eisenarseniat* in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten besteht darin, daß man eine wss. ammoniakal. Lsg. von arsensaurem Eisen mit einer wss. Lsg. von Alkali- oder Ammoniumsalzen der nach den Verff. der Patente 129031 und 132322 (C. 1902. I. 687; II. 169) erhältlichen *Protalbin*- und *Lysalbinsäure* oder mit einer Lsg. der nach Pat. 133587 (C. 1902. II. 491) erhältlichen Alkalisalze von *Albumosen* versetzt, den entstandenen Nd. abfiltriert und das Filtrat, zweckmäßig im Vakuum, zur Trockne eindampft. Bei Anwendung von protalbinsaurem Natrium erhält man ein Präparat, das 4,14% Arsen u. 1,35% Eisen enthält; es hat sich bei Tierverss. als ungiftig erwiesen.

Kl. 12p. Nr. 185599 vom 20/5. 1905 [24/5. 1907].

M. K. Hoffmann, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Quecksilberoxydul in kolloidaler Form enthaltenden Lösungen*. Das Verf. betrifft die Darst. von *Quecksilberoxydul* in kolloidaler Form enthaltenden Lsgg. Aus diesen läßt sich im Gegensatz zu Lsgg. von kolloidalem Quecksilberoxyd durch gelindes Erhitzen oder Versetzen mit bekannten Reduktionsmitteln leicht und ohne Verluste kolloidales *Quecksilbermetall* abscheiden. Ferner besitzen solche kolloidale Quecksilberoxydulsgg. therapeutisch wertvolle Eigenschaften. Sie sind sehr lange haltbar, falls sie vor Licht geschützt aufbewahrt werden, u. können unmittelbar für subcutane Einspritzungen auch zum Trinken oder zu Umschlägen, Bädern u. dgl. bei Lucs und ähnlichen Erkrankungen dienen. Der Verfahren besteht darin, daß man auf eine Quecksilberoxydulsalzlsg. ein Alkalisalz der *Lysalbin*- oder *Protalbinsäure* oder analoge Salze anderer Eiweißkörper, eiweißähnlicher Substanzen oder deren Abbauprodd. in Ggw. von Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten einwirken läßt und die so erhältliche Lsg. von kolloidalem Quecksilberoxydul durch Dialyse reinigt.

Kl. 12p. Nr. 185600 vom 20/5. 1905. [27/5. 1907].

M. K. Hoffmann, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Quecksilber in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten*. Das Verf. zur Darst. von *Quecksilber* in kolloi-

daler Form enthaltenden Präparaten ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lsg. von kolloidalem *Quecksilberoxydul*, wie man sie beispielsweise nach dem Verf. des Patentes 185599 (vorstehend) erhält, durch gelindes Erhitzen bei Ggw. von wenig Ätzalkali oder Alkalicarbonaten oder unter Zusatz von bekannten Reduktionsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur reduziert und die so erhältliche Lsg. von kolloidalem Quecksilber dialysiert. Man kann das Verf. auch dahin abändern, daß man eine Lsg. von lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Alkali, bezw. analoge Salze anderer Eiweißkörper, eiweißähnlicher Substanzen oder von deren Abkömmlingen mit Reduktionsmitteln u. Ätzalkali oder Alkalicarbonaten bis zur stark alkal. Rk. vers., alsdann eine wss. Lsg. eines Quecksilberoxydsalzes in kleinen Mengen hinzufügt und die entstandene Lsg. von kolloidalem Quecksilber dialysiert. Die kolloidalen Lsgg. sind recht haltbar. Auch lassen sich daraus mehr oder weniger haltbares, festes, kolloidales Quecksilber, es sei durch weiteres Eindampfen, es sei durch Fällung mit Aceton, A. oder anderen Reagenzien, die Kolloide fällen, gewinnen. Mit Säuren scheidet sich aus der wss. Lsg. Quecksilber ab, das meist nur noch in Natronlauge l. ist.

Bibliographie.

- Ehrhardt, B., Die Kaliindustrie. Hannover 1907. XII. 76 SS. mit 1 Tafel und 25 Figuren. Mark 1,40.
- Escard, J., Le Carbone et son Industrie. Diamant; graphite; charbons; noirs industriels; houille. Paris 1906. gr. in-8. XVIII et 784 pg. av. 129 figures. Mark 22.
- Fink, E., Précis d'Analyse chimique. 2. édition, revue et corrigée. (2 parties.) Partie I: Analyse qualitative. Paris 1906. 8. 178 pg. av. 12 figures. Mark 3.
- Gabba, L., Manuale del Chimico e dell' Industriale. Raccolta di tabelle, di dati fisici e chimici e di processi d'analisi tecnica. 4. edizione, ampliata. Milano 1906. 12. XIX e 534 pg. c. 12 tabelle. Mark 5.
- Neuhauss, R., Lehrbuch der Mikrophotographie. 3., umgearbeitete Auflage. Leipzig 1907. gr. 8. mit 3 Tafeln und 68 Figuren. Mark 9.
- Post, J., Chemisch-technische Analyse. Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe, für Handel und Unterricht. 3., vermehrte und verbesserte Auflage, herausgegeben von B. Neumann. (2 Bände in 8 Heften.) Band I. Heft 2: Leuchtgas; Calciumcarbid u. Acetylen; Erdöl, Teer- und Schmieröle, Asphalt; Fette, fette Öle, Seifen etc., von J. BECKER, J. H. VOGEL u. a. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 181—488. mit 85 Figuren. Mark 7,50.
- Rychnowsky, A., Physikalische Chemie und chemische Technologie. Römerstadt 1906. 8. 20 SS.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. AHRENS. Band 11. Heft 10 und 11: Schmidt, J., Über Chinone und chinoide Verbindungen. Stuttgart 1907. gr. 8. SS. 359—434. Mark 2,40.
- Thiel, A., Chemisches Praktikum für Mediziner. Kurzer Leitfaden für die praktische Einführung in die Grundlehren der Chemie nach neuerer Anschauung nebst analytischen Anwendungen. München 1907. 8. XII u. 126 SS. Leinenband. Mark 1,60.