

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 23.

7. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Borns, *Elektrochemie*. Bericht über den Stand im Jahre 1909. (Chem. Ind. 33. 527—40. September. 578—88. 1/10. 638—47. 15/10. 671—83. 1/11. London.)

BLOCH.

A. Ll. Hughes, *Über die Beweglichkeiten von Ionen, die in Luft von ultraviolettem Licht produziert werden*. Der Vf. stellte Verss. an, um eine Ionisierung der Luft durch ultraviolettes Licht, das durch dünne Quarzplatten hindurchgegangen war, nachzuweisen. Als Lichtquellen dienten der Quecksilberbogen, das Glimmlicht bei der Entladung an einer CaO-Elektrode, u. die Entladung in Wasserstoff. Die Resultate waren negativ. Es war anzunehmen, daß eine Ionisation um so eher stattfinden würde, je kürzer die Wellenlänge des wirkenden Lichtes wäre. Da Fluorit kurzwelligeres Ultraviolet durchläßt als Quarz, so wurde eine farblose, 2 cm dicke Fluoritplatte verwendet. Lichtquelle war die Entladung in einer Vakuumröhre mit Wasserstoff. Die Luft wurde vorher mittels Baumwolle von Staub etc. befreit. Es zeigte sich, daß der durch die Ionisationskammer gehende Luftstrom deutlich leitend war; er enthielt positive u. negative Ionen, letztere im Überschuß. Kontrollexperimente mit einem Luftstrom ohne Licht sowie mit dem Licht ohne Luftstrom ergaben das Fehlen von Leitfähigkeit. Die positiven Teilchen sind nicht etwa positiv geladene Staubteilchen, sondern verdanken ihre Entstehung tatsächlich der Ionisierung der Luft durch das ultraviolette Licht. Die Messung der Beweglichkeiten der Ionen (nach der — modifizierten — RUTHERFORDSchen Methode) ließ erkennen, daß zwischen ihnen und den von X-Strahlen in Luft erzeugten Ionen kein Unterschied besteht. Die *Ionisationsfähigkeit der ultravioletten Strahlen* setzt zwischen λ 1230 und λ 1450 ein und nimmt sehr rasch mit abnehmender Wellenlänge zu. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 483—91. 20/10. [9/5.*] Cambridge. EMMANUEL Coll.)

BUGGE.

A. Jacquerod und M. Tourpaian, *Anwendung des Archimedischen Prinzips zur genauen Bestimmung der Gasdichten*. Ein zylindrischer Glaskörper (ca. 200 ccm Inhalt) ist mittels eines dünnen Platindrahtes vertikal an dem einen Arm eines Wagebalkens aufgehängt. Der „Schwimmer“ bewegt sich in einem Glasgefäß, das oben durch eine Capillare für den Pt-Draht, unten durch eine solche für den Eintritt des Gases abgeschlossen ist. Ein Wasserbad mit Rührer hält das Gefäß auf konstanter Temp. Das gereinigte und getrocknete Gas wird mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 l pro Stunde eingelassen und verdrängt nach einigen Stunden die Luft vollständig. Im Augenblick der Wägung wird der Gasstrom unterbrochen; die Diffusion der äußeren Luft ist hierbei minimal. Oder man läßt das Gas weiterströmen und trägt dem dynamischen Effekt durch eine Korrektur Rechnung. Da die direkte Best. des Gewichts des Schwimmers im Vakuum unmöglich ist, so führt man diese Best. mittels zweier Gase, Sauerstoff und Wasserstoff, deren D. bekannt ist, aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 666—68. [17/10.*].) BUGGE.

R. T. Beatty, *Über eine Dissymmetrie bei der Emission der Kathodenteilchen, die von homogenen Röntgenstrahlungen erzeugt werden.* (Vgl. S. 1118.) Wenn X-Strahlen auf gewisse Metalle treffen, werden homogene Sekundärstrahlen produziert. Bringt man in den Weg einer solchen homogenen Strahlung ein dünnes Metallblättchen, so treten auf beiden Seiten dieses Blättchens *Kathodenstrahlen* auf. Der Vf. untersuchte, welches Verhältnis zwischen den Mengen der nach beiden Seiten austretenden Kathodenstrahlenenergie besteht. Dies Verhältnis wurde für Eisen, Kupfer, Selen, Silber, Zinn u. Aluminium als Radiatoren bestimmt. Es zeigte sich, daß eine Dissymmetrie in dem Betrage der Ein- und Ausfallenergie existiert. Diese Dissymmetrie nimmt zu in dem Maße wie die Strahlung durchdringungskräftiger wird. Für eine gegebene Strahlung ist die Dissymmetrie bei Anwendung von Kupfer- und Silberblättchen identisch. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 492—94. 20/10. [9/5.*] Cambridge. EMMANUEL Coll.) BUGGE.

St. Loria, *Optik des gesamten Spektrums.* Bericht über Fortschritte vom 1. Januar bis 1. Juni 1910 (Lichtdruck, neue Wellenarten, Dispersion, Luminescenz, Magneto- und Elektrooptik. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 3. 69 bis 76. 1/11.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

W. A. B. Wilks, *Die Absorption von Brom durch Kalk.* Der Vf. untersuchte die Einw. von Brom auf gelöschten Kalk, indem er zu je 1 g des letzteren 100 cem einer Lsg. von Brom in Kohlenstofftetrachlorid in bekannter Konzentration zugab u. nach Eintritt des Gleichgewichts die Konzentration der Lsgg. mit KJ ermittelte. Es ergab sich, daß die Konzentration des Br im Kalk für verschiedene Konzentrationen der Lsg. angenähert konstant war. Wahrscheinlich bildet sich daher eine chemische Verb., für die das Verhältnis $\text{Ca(OH)}_2 : \text{Br} = 4,42 : 1$ ist. Bei Anwendung sehr schwacher Br-Lsgg. nimmt die Konzentration des Broms im Kalk mit zunehmender Konzentration in der Lsg. zu. Offenbar handelt es sich in diesem Falle um einen Adsorptionsvorgang. Je trockener der Kalk ist, desto kleiner wird das Verhältnis $\text{Br} : \text{Ca(OH)}_2$. Das resultierende Prod. zeigt rotbraune Farbe. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 526—28. 20/10. [23/5.*].) BUGGE.

G. A. Hemsalech, *Über die relative Dauer der Spektrallinien, die von Magnesiumdampf im elektrischen Funken ausgesandt werden.* (Vgl. S. 542.) Das Spektrum des Magnesiums enthält außer den charakteristischen Funkenlinien drei Gruppen von Bogenlinien: zwei Tripletserien (KAYSER u. RUNGE) u. die sog. „verschwommene Serie“ (RYDBERG). Der Vf. hat die Dauer dieser Linien nach der früher beschriebenen Methode bestimmt; so weit wie möglich wurden Messungen bei zwei verschiedenen Werten der Kapazität vorgenommen, um den Einfluß der letzteren auf die entsprechende Dauer kennen zu lernen. Der Koeffizient der Verlängerung der Dauer beim Übergang von einer schwachen zu einer starken Kapazität ist bei den Triplets u. in der „verschwommenen Serie“ für jede der Linien einer u. derselben Gruppe annähernd der gleiche. So ist der mittlere Koeffizient für die Linien der Triplets 1,44, derjenige für die Linien der „verschwommenen Serie“ 1,66. Die Linien der letzteren Serie sind also gegenüber den Änderungen der Kapazität empfindlicher als diejenigen der Triplets. — Die Funkenlinien haben im Verhältnis zu ihrer Intensität eine viel geringere Dauer wie die Tripletlinien. Der Koeffizient 2,16 für die Linie λ 4481,3 bringt die große Empfindlichkeit gegenüber Kapazitätsänderungen zum Ausdruck. — Die Linien der im Magnesium enthaltenen

Verunreinigungen (Ca, Fe, Mn etc.) weisen eine im Verhältnis zur Intensität anormale Dauer auf; ihre Identifizierung wird dadurch sehr erleichtert; die beiden zwischen H und K gelegenen Al-Linien geben allerdings normale Werte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 668—71. [17/10.*])
BUGGE.

G. Urbain, *Lutetium und Neoytterbium oder Cassiopeium und Aldebaranium. Erwiderung an Herrn Auer v. Welsbach.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 236—42. 12/10. [20/7.] Paris. Sorbonne labor. de chim. minérale. — C. 1910. II. 866.)
BUSCH.

E. Rattenbury Hodges, *Übergang aus dem Ferro- in den Ferrizustand.* Fügt man zu einer schwachen Lsg. von Ferrochlorid, FeCl_2 , etwas KCNS, so tritt eine rosa Färbung auf, die bei Zusatz von 1—2 Tropfen H_2O_2 in Blutrot übergeht. (Chem. News 102. 200. 21/10.)
HENLE.

L. Southern, *Eine Bestimmung des Verhältnisses von Masse und Gewicht für eine radioaktive Substanz.* Nach J. J. THOMSON existiert ein Teil der Masse eines sich bewegenden elektrisch geladenen Körpers im mitbewegten Äther. Dieser Teil ist proportional der potentiellen Energie des elektrischen Systems. Wenn der im Äther befindliche Teil der Masse eines Körpers von großer potentieller Energie das Gewicht des Körpers nicht beeinflusst, so muß das Gewicht einer bestimmten Masse dieses Körpers kleiner sein als dasjenige der gleichen Masse einer Substanz von geringerer potentieller Energie. Ein Beweis dafür, daß z. B. ein Teil der Masse des Radiums von abnormer Art ist, könnte dadurch erbracht werden, daß man nachwies, ob das Verhältnis zwischen Masse und Gewicht für Radium daselbe ist wie für gewöhnliche Substanzen. Dies Verhältnis läßt sich durch Messung der Schwingungszeit eines Pendels ermitteln. Der Vf. hat in dieser Richtung Verss. mit einem Pendel angestellt, dessen Linse aus Uranoxyd bestand. Er findet, daß das Verhältnis zwischen Masse u. Gewicht für Uranoxyd von dem für Bleioxyd nicht nennenswert (um weniger als 1:200000) abweicht. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 325—44. 21/10. [30/6.*] Cambridge. Emm. Coll.)
BUGGE.

Organische Chemie.

Hans Liebermann, *Organische Chemie.* Bericht über Fortschritte im ersten Halbjahr 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 3. 85—104. 1/11.)
BLOCH.

K. A. Hofmann, R. Roth, K. Höbold und A. Metzler, *Beziehung zwischen Konstitution und Verhalten gegen Wasser bei den Ammonium- und Oxoniumperchloraten.* (Vgl. HOFMANN, METZLER u. HÖBOLD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1080; C. 1910. I. 1924.) Die quaternären Ammoniumperchlorate $\text{R}_4\text{NO}_4\text{Cl}$, zu denen auch die Diazoniumsalze, sowie die Salze der Fuchsin- und Methyleneblau-reihe etc. gehören, sind in W. bedeutend schwerer l., als die am N noch H enthaltenden Perchlorate der primären, sekundären und tertiären Amine. Unter den Oxoniumperchloraten sind die sekundären vom Typus $\text{R}_2\text{O}, \text{HO}_2\text{Cl}$ in W. ll., bezw. weitgehend hydrolysierbar, während die tertiären vom Typus $\text{R}_3\text{O} \cdot \text{O}_4\text{Cl}$ wl., bezw. wenig hydrolysierbar sind. Die Affinität von Stickstoff- und Sauerstoffperchloraten zum W. nimmt demnach auffallend ab, wenn der Säurewasserstoff unter Wasser-austritt das Salz-molekül verläßt. — Nach der Anschauung von WERNER über die Aquosalze ist die Überchlorsäure zur B. sehr beständiger Hydrate besonders befähigt, z. B. $\text{ClO}_4\text{H} \cdots \text{OH}_2$, $\text{ClO}_4\text{H} :: (\text{OH}_2)_2$, $\text{ClO}_4\text{H} ::: (\text{OH}_2)_3$, d. h. von ihrem Säurewasserstoff gehen sehr erhebliche Affinitätsbeträge aus, die zur Vereinigung

mit dem W., d. h. zur Lsg. und event. zur Hydrolyse führen. Danach ist zu erwarten, daß bei sonst ähnlicher Konstitution die den Säurewasserstoff noch enthaltenden Perchlorate l., bezw. leichter hydrolysierbar sind als die übrigen.

Experimenteller Teil. I. Ammoniumperchlorate. *Trimethylammoniumperchlorat*, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}\cdot\text{O}_4\text{Cl}$, doppeltbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden; bei 17° lösen sich in 100 ccm W. mehr als 20 g. — *Trimethylaminoxidperchlorat*, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, HO_4Cl , leicht zerfließende, doppeltbrechende, würfelförmliche Kryställchen, sll. in saurer Bk.; verpufft beim Erhitzen oder Schlag mit dem Hammer. — *Äthylendiaminperchlorat*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4$, $2\text{HO}_4\text{Cl}$, Prismen, l. bei 17° in ca. dem gleichen Gewicht W. — Sll. in W. ist auch *Trimethylendiaminperchlorat*. — *Tetramethylammoniumperchlorat*, tetragonale (GROTH), pseudokubische Krystalle, zers. sich oberhalb 300° ; l. in 100 Tln. W. bei 12° 0,341, bei 19° 1,008, bei 25° 1,554 g. — *Tetraäthylammoniumperchlorat*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NO}_4\text{Cl}$, zerfällt oberhalb 300° ; 2,392 g l. in 100 Tln. W. bei 17° . — *Äthyltrimethylammoniumperchlorat*, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{NO}_4\text{Cl}$, rechtwinklig verwachsene Prismen, zerfällt gegen 300° ; 100 Tle. W. lösen bei 17° 11,06 g, bei 20° 11,97 g. — *Bromäthyltrimethylammoniumperchlorat*, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})(\text{CH}_3)_3\text{NO}_4\text{Cl}$, fast rechteckige Tafeln von sehr lebhaften Polarisationsfarben, F. ca. 200° (Zers.); 3,59 g l. in 100 Tln. W. bei 19° . — *Cholinperchlorat* (*Oxyäthyltrimethylammoniumperchlorat*), $(\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH})(\text{CH}_3)_3\text{NO}_4\text{Cl}$, fast rechteckige Platten, aus absol. A., sonst wasserhaltig; 0,89 g l. in 100 Tln. W. bei 20° . Entfärbt nicht Permanganatlsg. — *Neurinperchlorat*, *Vinyltrimethylammoniumperchlorat*, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{NO}_4\text{Cl}$, knochenförmige, kurzprismatische Krystalle; 5,764 g l. in 100 Tln. W. bei 20° ; entfärbt Permanganatlsg. sofort, löslich in 30%ig. H_2O_2 , wird beim Einengen im Vakuum unverändert abgeschieden. — *Betainperchlorat*, *Trimethylglycinperchlorat*, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{CH}_3)_3\text{NO}_4\text{Cl}$, doppeltbrechende Platten, l. in 100 ccm bei 19° 17,73 g; hier macht die Carboxylgruppe ihren Einfluß auf die Löslichkeit geltend.

Diphenyljodoniumperchlorat schließt sich den quaternären Ammoniumperchloraten an; 0,624 g l. in 100 Tln. W. bei $19,6^\circ$. — In 100 ccm W. von 15° sind l. ca. 0,007 g *Malachitgrünperchlorat*, 0,00014 g *Krystallviolettperchlorat*, 0,0007 g *Methylenblauerperchlorat*; die Löslichkeit, die hier auf colorimetrischem Wege annähernd bestimmt wurde, wird durch freie Überchlorsäure noch weiter herabgedrückt. — *Fuchsin*, dessen Salzgruppe $\text{NH}_2\cdot\text{X}$ zwar noch H enthält, entspricht, nach der Stärke der daraus hervorgehenden Basen zu urteilen, den Salzen quaternärer Ammoniumbasen und nicht den Ammoniumsalzen; 0,28 g seines *Perchlorats* sind l. in 100 ccm W. von 15° . Dagegen sind die *Perchlorate* von *Leukofuchsin*, *Leukomethylviolett* und *Leukomethylenblau* ll. — *Fuchsin*tetraerperchlorat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$, $4\text{ClO}_4\text{H}$, B. aus dem Monoperchlorat mit 60%ig. Überchlorsäure und Ä.; dunkelorange- bis kupferfarbenes Krystallpulver, zers. sich gegen 300° ; W. spaltet es in freie Überchlorsäure und das Monoperchlorat. — *p-Phenylendiamin*, *Dimethyl-p-phenylendiamin*, *p-Aminoacetanilid*, *m-Phenylendiamin* geben wl. Diazoniumperchlorate, während von *o-Phenylendiamin*, *o-* und *p-Aminophenol* keine Krystalle erhalten wurden. Das *Bisdiazoniumperchlorat* des *p-Phenylendiamins* übertrifft an Explosivkraft alle bekannten Stoffe.

Die Überchlorsäure eignet sich gut zur Abscheidung nachstehender Alkaloide: *Cinchoninperchlorat*, C_i , $2\text{ClO}_4\text{H}$, Prismen, bleibt bei 12° in Ggw. von 6% freier Überchlorsäure nur zu 0,3 g auf 100 g W. gel. — *Strychninperchlorat*, St , $1\text{ClO}_4\text{H}$, Nadeln, fällt bei 5° in Ggw. von 2% freier Überchlorsäure fast vollkommen aus; ca. 0,22 g l. in 100 ccm W. von 15° . — *Brucinperchlorat*, Br , $1\text{ClO}_4\text{H}$, Platten von rhombischem Umriß, bleibt bei 18° auf 100 ccm 2%ig. Überchlorsäure nur zu ca. 0,15 g gel. — *Morphinperchlorat*, M , $1\text{ClO}_4\text{H}$, Nadeln, l. bei 15° in 100 ccm 4%ig. Überchlorsäure zu ca. 0,44 g. — *Cocainperchlorat*, Co , $1\text{ClO}_4\text{H}$, Nadeln, l. bei 6° in 100 ccm 8%ig. Überchlorsäure zu ca. 0,26 g.

II. Oxoniumperchlorate. *Anisaldehydperchlorat*, farblose Prismen oder Platten von rhombischem Umriß, aus Anisaldehyd in Ä. und 70%ig. Überchlorsäure; zerfließt an der Luft; die Zus. entspricht 2 Anisaldehyd, 1 ClO₄H. — *Chrysochinonperchlorat*, C₁₈H₁₀O₂, ClO₄H, B. ebenso in Tetrachloräthan; dunkelvioletten Prismen, verpufft bei ca. 190°; W. spaltet sofort in freie Überchlorsäure u. Chrysochinon. — *Benzhydrol* gibt mit 70%ig. Überchlorsäure einen rötlichgelben Krystallbrei; das Perchlorat, vermutlich Triphenylcarbinolperchlorat, konnte aber nicht isoliert werden, sondern nur der *Benzhydroläther*, (C₁₅H₁₁)₂O. — *Phenyläther* und *Diphenylenoxyd* geben mit 70%ig. Überchlorsäure u. Br unter CCl₄ die bromierten Äther mit einem Gehalt an Überchlorsäure, der annähernd den Formeln (C₁₂H₆Br₂O)₃, 1 ClO₄H, bezw. (C₁₂H₈Br₂O)₃ 1 ClO₄H entspricht. Durch W. tritt Spaltung ein, ohne daß Br oder HBr frei wird. — *Xanthoxoniumperchlorat*, C₁₃H₉O · ClO₄, B. aus Xanthidrol in Ä. mit 70%ig. Überchlorsäure; citronengelbe Kryställchen, zers. sich gegen 235°; l. in Tetrachloräthan mit gelber Farbe. Wird zwar durch W. schließlich vollkommen hydrolysiert, ist gegen Luftfeuchtigkeit aber ungleich beständiger als das Xanthonperchlorat (vgl. HOFMANN und METZLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 178; C. 1910. I. 646) mit sekundär gebundenem Sauerstoff. — Im Gegensatz zum Dimethyl-p-methoxyppyronoxonium (vgl. v. BAEYER S. 1388) hat das *Dimethylpyronperchlorat* eine so große Affinität zum W., daß es nur als Sirup erhalten werden konnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2624—30. 22/10. [3/10.] München. Chem. Lab. der K. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

C. G. Derick, *Molekulare Umlagerungen von Kohlenstoffverbindungen*. Die bei Kohlenstoffverbindungen vorkommenden Umlagerungen lassen sich einteilen in echte Umlagerungen (ohne Rk.) und Umlagerungen mit Rk. Die ersteren können entweder reversibel (Tautomerie etc.) oder irreversibel sein. Die irreversiblen Umlagerungen führen von labilen zu stabilen Körpern, wobei der Begriff der Stabilität sich nur auf die in Frage stehende Rk. bezieht, die entstehende Verb. braucht nicht in bezug auf ihre Elemente stabil zu sein. Die durch Katalysatoren bewirkten irreversiblen Umlagerungen sind den ohne solche vor sich gehenden gleich zu stellen. — Als Maß für die Stabilität einer Base oder S. schlägt Vf. den log ihrer Ionisationskonst. vor. Da nämlich die irreversiblen Umlagerungen stets zur Verb. mit einem Mindergehalt von freier Energie führen (vgl. Tabelle auf S. 1702), da nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik die freie Ionisationsenergie $A = RT \ln K$ ist, so entstehen bei irreversiblen Umlagerungen SS. und Basen von kleinerer Ionisationskonstante K ; man kann also den log dieser Größe als Maß für die Stabilität gegenüber der Umlagerung benutzen.

Die von FICHTER u. PFISTER (vgl. LIEBIGS Ann. 334. 203; C. 1904. II. 883) aufgestellte Regel, daß die Δ^2 -ungesättigten SS. größere Ionisationskonstanten besitzen als alle ihre Isomeren, scheint allgemeine Anwendung zu finden. Folgende Tabelle gibt Ergänzungen zur Tabelle auf S. 1702:

	K	$\log K \cdot 10^5$
$\Delta^{3,4}$ -Dihydrophthalsäure	$1,5 \cdot 10^{-4}$	2,177
Δ^3 -Hexensäure	$1,74 \cdot 10^{-5}$	1,241
Δ^4 -Hexensäure	$1,91 \cdot 10^{-5}$	1,282
Δ^3 -Pentensäure	$2,09 \cdot 10^{-5}$	1,322

Aus dieser Tatsache ergibt sich, daß alle Δ^2 -ungesättigten SS. zu Umlagerungen befähigt sind, sie können sich also aus $\Delta^{3,4}$ -ungesättigten nur dann bilden, wenn die Geschwindigkeit der Rk. und die Verminderung der freien Ionisationsenergie sehr klein sind. — Vf. bespricht an einer Anzahl von Beispielen die Umlagerungen

Echte (irreversible) Umlagerungen

	Katalysator	Ionisationskonstante bei 25°			
		K		log K · 10 ⁻⁵	
		vorher	nachher	vorher	nachher
$C_6H_5CH : CHCH_2CO_2H \rightarrow C_6H_5CH : CHCO_2H$ <i>D</i> ² -Hexonsäure,	OH—	2,61 · 10 ⁻⁶	1,89 · 10 ⁻⁶	0,123	0,2775
$CH_3CH : CHCH_2CO_2H \rightarrow C_6H_5CH : CHCO_2H$ <i>D</i> ¹ -Pentensäure,	OH—	3,35 · 10 ⁻⁶	1,48 · 10 ⁻⁶	0,526	0,172
$C_6H_5CH : CHCH_2CO_2H \rightarrow C_6H_5CH : CHCO_2H$ <i>D</i> ² -Tetrahydrobenzoesäure,	OH—	3,05 · 10 ⁻⁶	2,21 · 10 ⁻⁶	0,478	0,344
$C_6H_5CH : CHCH_2CO_2H \rightarrow C_6H_5CH : CHCO_2H$ <i>D</i> ² -Dihydrophthalsäure,	OH—	2,46 · 10 ⁻⁴	1,65 · 10 ⁻⁴	1,392	1,218
$C_6H_5CH : CHCH_2CO_2H \rightarrow C_6H_5CH : CHCO_2H$ <i>D</i> ¹ -Tetrahydrophthalsäure,	OH—	5,9 · 10 ⁻⁴	7,6 · 10 ⁻⁵	1,772	0,882
$C_6H_5CH : CHCH_2CO_2H \rightarrow C_6H_5CH : CHCO_2H$ <i>D</i> ² -Dihydro- α -naphthylsäure,	OH—	1,14 · 10 ⁻⁴	8,1 · 10 ⁻⁵	1,058	0,909
$C_6H_5CH : CHCH_2CO_2H \rightarrow C_6H_5CH : CHCO_2H$ <i>D</i> ¹ -Dihydro- β -naphthylsäure,	OH—	5,9 · 10 ⁻⁵	2,9 · 10 ⁻⁶	0,772	0,463
$CH : CHCH_2CH_2CH_2CH_2CHCO_2H \rightarrow CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ <i>D</i> ² -Cycloheptencarbon säure,	OH—	2,7 · 10 ⁻⁶	8,3 · 10 ⁻⁶	(K · 10 ⁶) 1,433	(K · 10 ⁶) 0,919
o-Anilinsulfosäure	Hitze u. H ₂ SO ₄	3,3 · 10 ⁻³	5,81 · 10 ⁻⁴	2,519	1,764
Methylanilin	Hitze	7,4 · 10 ⁻⁶	1,09 · 10 ⁻⁶	(K ₆₀₀ · 10 ⁹) 0,869	(K ₆₀₀ · 10 ⁹) 0,038
Phenylsulfaminsäure	Hitze u. H ₂ SO ₄	1,00 · 10 ⁻¹	3,3 · 10 ⁻³	4,000	2,518
Phenylhydracin	Hitze u. HCl	1,6 · 10 ⁻⁶	3,1 · 10 ⁻¹⁰	(K · 10 ¹⁰) 1,204	(K · 10 ¹⁰) 0,492

mit Rk. Er teilt das gesamte Gebiet der Umlagerungen organischer Verb. nach verschiedenen Gesichtspunkten in 36 Klassen ein, die Einteilung ist an einer schematischen Übersicht veranschaulicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1333 bis 1350. Okt. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) PINNER.

Ludwig Mond, Heinrich Hirtz und Matthewman Dalton Cowap, *Einige neue Metallcarbonyle*. (Ztschr. f. anorg. Ch. **68**. 207—19. 12/10. [26/7.] London. Privatlab. von L. MOND. — C. 1910. I. 2075.) BUSCH.

Yuji Shibata, *Über die Synthese des Tetramethylenhexacarbonsäureäthylesters*. Dieselbe wurde durch Kondensation von Dibrombernsteinsäureäthylester mit Dinatriumäthantetracarbonsäureäthylester in Ä. unter Eiskühlung bewerkstelligt. Ein Kondensationsvers. mit Isodibrombernsteinsäureäthylester, der zu dem Zwecke unternommen wurde, eine mit obigem Hexacarbonsäureester stereoisomere Verb. zu gewinnen, führte zu einem mit dem zuerst gewonnenen völlig identischen Prod. — Der $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ *Tetramethylenhexacarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$ (nebenstehend) bildet tafelförmige Krystalle, die man von den gleichzeitig ausfallenden Nadeln des Äthantetracarbonsäureäthylesters mechanisch, mit Hilfe einer Pinzette trennt; F. 80° ; ll. in Bzl., Chlf., wl. in k. A., Ä., monoklin, $a:b:c = 1,565:1:1,1,542$, $\beta = 131^\circ 32'$. Bei höherer Temp. scheint die Kondensation nicht stattzufinden. Der Ester wird durch Alkali schon bei 0° weitgehend zers. — Neben diesem Ester bildet sich bei der Kondensation ein Öl, das den früher von BISCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2731) erhaltenen *Dicarbintetracarbonsäureäthylester*, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, dargestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2619—22. 22/10. [15/8.] Tokio. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

F. Isaac, *Über die spontane Krystallisation und die Schmelz- und Gefrierpunktskurven von Gemischen zweier Substanzen, die Mischkrystalle bilden und ein Minimum oder einen eutektischen Gefrierpunkt besitzen. — Gemische von Azobenzol und Benzylanilin*. Die Verfasserin bestimmte die Gefrierpunkts- und Schmelzpunktskurven für Gemische von Azobenzol u. Benzylanilin. Die Kurven zeigen ein einem eutektischen Punkt entsprechendes Minimum bei $26,5^\circ$ für ein Gemisch von 19% Azobenzol und 81% Benzylanilin. Die beiden Substanzen bilden nur nach der einen Seite des Eutektikums (Überschuß von Azobenzol) eine Reihe von Mischkrystallen. Zur Kontrolle der Schmelzpunktskurve wurden die Schmelzpunkte von Mischkrystallen verschiedener bekannter Zus. bestimmt. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate bestätigen im allgemeinen die ursprüngliche Schmelzpunktskurve. Als FF. wurden für Azobenzol u. Benzylanilin 66 u. $35,5^\circ$ gefunden. Die Überlöslichkeitskurve (vgl. Journ. Chem. Soc. London **93**. 334; C. 1908. I. 1763) oder die Kurve der spontanen Krystallisation wurde nach 2 Methoden ermittelt: 1. durch Best. der Temp., bei der ein fl. Gemisch von bekannter Zus. spontan im zugeschmolzenen Rohr krystallisiert; 2. durch Best. der Temp., bei der ein bekanntes Flüssigkeitsgemisch seinen höchsten Refraktionsindex erreicht. Nach beiden Methoden wurde gezeigt, daß jedes Gemisch eine bestimmte Temp. spontaner Krystallisation besitzt. Die Überlöslichkeitskurve zeigt ein Minimum für Fl., die annähernd die eutektische Zus. haben; sie läuft der Gefrierpunktskurve ziemlich parallel und kreuzt die Schmelzpunktskurve dreimal. Ferner wurde die Natur der Mischkrystalle, die sich zuerst aus jedem fl. Gemisch im Bereich der Überlöslichkeitskurve ausscheiden, genauer untersucht. Die Zus. dieser Krystalle wurde bestimmt, indem man sie von ihrer Mutterlauge trennte und ihren F. ermittelte. Um die Struktur der festen Gemische zu untersuchen, wurden dünne Schnitte unter

dem Mikroskop beobachtet. Es ergab sich, daß die Struktur von Gemischen, die arm an Azobenzol sind, Veränderungen unterliegt, indem sich nach einigen Monaten neue Krystallnadeln auf den Schnitten bilden. Die Veränderungen sind sehr graduell u. scheinen durch Temp.-Änderungen bedingt zu sein. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **84**. 344—69. 21/10. [30/6.*.]
BUGGE.

Paul Rabe und Julius Hallensleben, *Über die Bildung eines Äthylenoxydes aus der quartären Base des Phenylmethyloxäthylamins*. (Vorläufige Mitteilung.) Während EMDE u. RUNNE (S. 153) annehmen, daß analog der Spaltung der Ammoniumbase des Phenylmethyloxäthylamins bei der Spaltung der Ammoniumbase des Diphenyloxäthylamins (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 884; C. **1910**. I. 1786) primär ein Glykol entsteht, u. aus diesem erst sekundär durch Austritt von W. das Diphenyläthylenoxyd, haben Vff. bei der Wiederholung des Vers. von EMDE u. RUNNE feststellt, daß sich vielmehr auch hier zuerst das 1-Phenyl-2-methyläthylenoxyd,

O

$C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\text{C}} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, bildet; man erhält es, wenn man das Jodmethylat aus Phenylmethyloxäthylamin mit W. und überschüssigem Silberoxyd entjodet, die erhaltene Lsg. erhitzt und in der früher von den Vff. (l. c.) beschriebenen Weise behandelt, neben Trimethylamin; außerdem isolierten Vff. noch das β -Phenylmethylglykol vom F. 92—93°; das Oxyd ist eine farblose Fl., $K_p \cdot 752$ 200°, spezifisch schwerer als W., riecht charakteristisch, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen, wl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2622—23. 22/10. [1 10.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

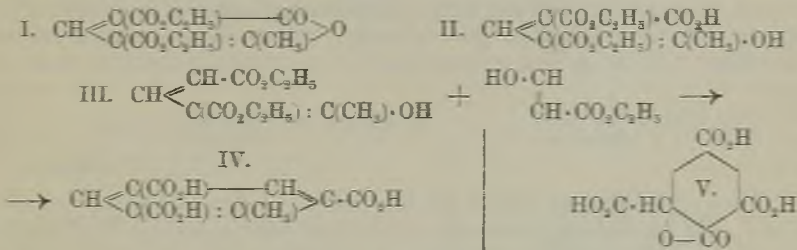
Hannah Bamford und John Lionel Simonsen, *Die Konstitution der Benzoltetracarbonsäuren*. JACOBSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2517) hat der Mellophansäure (BAEYER, LIEBIGS Ann. **166**. 325) die Formel der 1,2,3,5-Benzoltetracarbonsäure gegeben, so daß die Prehnitsäure die 1,2,3,4-Verb. sein mußte, was durch TÖHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 907) bestätigt wurde. Diese Verteilung der Formeln hat sich als unrichtig herausgestellt. Denn die aus Bromesitylen dargestellte Mesitylencarbonsäure (I.) liefert bei der Oxydation Prehnitsäure, die daher 1,2,3,5-Benzoltetracarbonsäure (II.) sein muß. Mellophansäure ist also 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure, was durch ihre

B. bei der Oxydation von 1,4-Dimethylnaphthalin bestätigt wird. — Experimentelles. *Mesitylencarbonsäure* (I.), aus Mesitylenmagnesiumbromid in Ä. und CO_2 , Prismen aus PAe., F. 151—152°, liefert bei 8-stdg. Erhitzen mit verd. HNO_3 (D. 1,15) auf 170—180° *Prehnitsäure*, F. 252° (nach dem Erweichen bei ca. 240°). — *Prehnitsäuretetramethylester*, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 108—109°. — *Saurer Prehnitsäuretriäthylester*, $C_{17}H_{18}O_8$, aus Prehnitsäure und alkoh. H_2SO_4 , Nadeln aus Bzl. + PAe., F. ca. 108—110°. — *Saurer Prehnitsäuredimethylester* (MEYER, SUDBOROUGH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 159), Krystalle aus Aceton + PAe., F. ca. 191°; $Ag_2 \cdot C_{12}H_8O_8$. — *Mellophansäure*, aus 1,4-Dimethylnaphthalin bei 8-stdg. Erhitzen mit 40% ig. HNO_3 auf 170—180°, Krystalle aus Salzsäure, erweicht etwas bei 225° und schm. bei 238° unter B. des Anhydrids, ll. in W., Aceton. — *Mellophansäuremethylester*, $C_{14}H_{14}O_8$, aus dem Ag-Salz und CH_3J in Bzl., Nadeln aus Methylalkohol, F. 133—135°, ll. in Bzl., Essigester, Aceton, wl. in Ä., PAe. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1904—9. Oktober. Manchester. Univ. Madras. The Presidency College.)

FRANZ.

John Lionel Simonsen, *6-Methyl-2-pyron-3,5-dicarbonsäureäthylester und seine Umwandlung in Methyltrimesinsäure*. Das Prod. der alkal. Hydrolyse des 6-Methyl-

2-pyron-3,5-dicarbonsäureesters (I), in dem früher (Journ. Chem. Soc. London 93. 1022; C. 1908. II. 523) die 1-Methyl- $\Delta^{1,3}$ -cyclobutadien-2,4-dicarbonsäure, $C_7H_6O_5$, vermutet wurde, ist höchstwahrscheinlich eine Methylbenzoltricarbonsäure, $C_{11}H_{10}O_5$. Denn die Hydrolyse dürfte analog der des Cumalinsäuremethylesters (V. PECHMANN, LIEBIGS Ann. 264. 293) verlaufen, so daß I. zunächst zum α' -Carboxy- α -acetylglutaconsäureäthylester II. aufgespalten wird, der unter CO_2 -Verlust α -Acetylglutaconsäureäthylester (III.) liefert; der letztere zerfällt zum Teil in Acetessigester und Formyllessigester, zum Teil kondensiert er sich mit diesem Spaltungsprod. zu Methyltrimesinsäure (IV.). Entsprechend dieser Auffassung entsteht diese S. bei der Kondensation von Propiolsäureester mit Acetessigester neben α -Acetylglutaconsäureester n. bei der Hydrolyse des letzteren; auch wird sie zu Prehnitsäure (vgl. vorsteh. Ref.) oxydiert. — Nun hat DOEBNER (LIEBIGS Ann. 311. 136; C. 1900. II. 177) eine Methylbenzoltricarbonsäure beschrieben, die bei der Oxydation die früher für Prehnitsäure gehaltene Mellophansäure liefert. Die S. DOEBNERS kann also nicht die ihr zugeschriebene Konstitution der 1-Methylbenzol-2,3,6-tricarbonsäure haben; sie dürfte vielmehr 1-Methylbenzol-2,3,5-tricarbonsäure sein, die aus der Phthalidtricarbonsäure (V.), dem Kondensationsprod. der Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, mit Glyoxylsäure hervorgehen könnte. Diese Auffassung ist auch aus sterischen Gründen der DOEBNERSCHEN vorzuziehen.

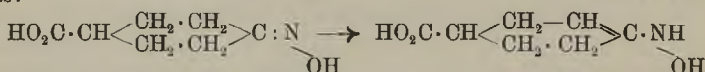


Experimentelles. *Methyltrimesinsäureäthylester*, $C_{15}H_{18}O_6$, aus 7,8 g Acetessigester, 5,9 g Propiolsäureester und 1,3 g Na, in A. gel.; wird durch W. aus dem Gemisch abgeschieden; Krystalle aus PAe., F. 48° , Kp_{12} $210\text{--}220^\circ$. — Beim Ansäuern seiner alkal. Mutterlauge scheidet sich α -Acetylglutaconsäureäthylester, $C_{11}H_{16}O_5$ (III.), Öl, Kp_{12} $158\text{--}160^\circ$, ab; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. intensiv purpurviolett; liefert bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ Glutaconsäure und etwas Methyltrimesinsäure, $C_{11}H_{10}O_5$ (IV.). Nadeln aus W. — $Ag_3 \cdot C_{11}H_{10}O_5$, weißer Nd. — *Methyltrimesinsäuremethylester*, $C_{15}H_{14}O_6$, aus der S. und Methylalkohol beim Sättigen mit HCl, F. 107° , $M_n = 65,47$, $M_f = 3,32$ (I. SMEDLEY), zeigt Exaltation. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1910—17. Okt. Manchester. Univ.) FRANZ.

William Hobson Mills und Alice Mary Bain, *Optisch-aktive Salze der 4-Oximinocyclohexancarbonsäure und die Konfiguration der Oximinogruppe*. Die Möglichkeit zu einer experimentellen Prüfung der Grundlage der HANIZSCH-WERNERSCHEN Hypothese, daß nämlich die Valenzen des dreiwertigen N nicht in einer Ebene liegen, wird von den Oximen asymm. substituierter Ketene, $RO(R') : C : NOH$, dargeboten, denn diese müssen eine oder keine Symmetrieebene haben, je nachdem die Oxingruppe eine ebene oder räumliche Konfiguration hat. Zur Durchführung der Unters. wurde, in Anlehnung an die Unters. von PERKIN, POPE u. WALLACH (Journ. Chem. Soc. London 95. 1769; C. 1910. I. 177), und um eine salzbildende Gruppe zur Erleichterung der Spaltung in die aktiven Komponenten zu Verfügung zu haben, die 4-Oximinocyclohexancarbonsäure (KAY, PERKIN, Journ. Chem. Soc.

London 89. 1640; C. 1907. I. 343) ausgewählt. Diese S. existiert nun wirklich in zwei enantiomorphen Formen, die mit Hilfe von Morphin und Chinin getrennt werden können.

Aus dem auskrystallisierenden Morphinsalz erhält man ein rechtsdrehendes, aus dem Chininsalz ein linksdrehendes NH_4 -Salz. Die Drehung der Salze nimmt aber entsprechend einer monomolekularen Rk. ab mit einer Geschwindigkeit, die um so größer ist, je schwächer die Base des Salzes ist, und die durch überschüssige Base erheblich verkleinert wird. So sinkt die Drehung des Morphinsalzes in ca. 1 Min. auf die Hälfte, während das NH_4 -Salz hierzu 13 Min., das Na-Salz 24 Min. braucht; die Geschwindigkeit der Racemisierung des NH_4 -Salzes in 10%ig. NH_3 beträgt nur $\frac{1}{40}$ der der wss. Lsg. Beim Ansäuern der Salzlsgg. verschwindet das Drehungsvermögen sehr schnell. Die schnelle Racemisierung der Alkaloidsalze erklärt nun auch die eigentümliche Erscheinung, daß man aus ihren Lsgg. nur Salze einer Drehung erhält, so daß der Prozeß eher eine Aktivierung als eine Spaltung zu sein scheint. Da man aus den Lsgg. der aktiven NH_4 -Salze normale Ag-Salze ausfällen kann, die mit NaCl -Lsgg. entsprechend drehende Na-Salzlsgg. liefern, so wird man annehmen können, daß in den aktiven Lsgg. normale Salze der aktiven SS. existieren; hiermit ist indirekt die Existenz der aktiven SS. selbst bewiesen, deren Isolierung wegen der Racemisierung unmöglich ist. Sie bilden einen neuen Typus von Verb., deren optische Aktivität auf asymm. Molekularconfiguration (PERKIN, POPE, WALLACH, l. c.) zurückzuführen ist. Allerdings bliebe die Möglichkeit der Annahme übrig, daß durch eine Umlagerung in ein β -Hydroxylamin im Sinne des Schemas:



ein C asymm. geworden wäre, doch ist diese schon aus dem Grunde sehr unwahrscheinlich, daß das Reduktionsvermögen der aktiven Salze gegenüber FEHLINGScher Lsg. von der Größenordnung desjenigen des Acetoxims und sehr viel kleiner als das des β -Phenylhydroxylamins ist.

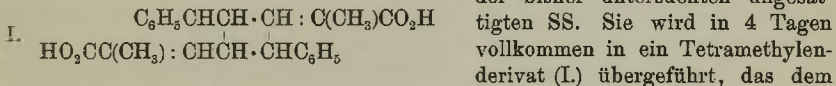
Experimentelles. *Oximinocyclohexan-4-carbonsaures Chinin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{N}_3$, Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ H_2O aus W.; um das Salz möglichst rein zu erhalten, läßt man es langsam aus essigsaurer Lsg. krystallisieren; so erhaltenes Salz gab ein Na-Salz mit $[\text{M}]_D = -91,0^\circ$ ($c = 0,727$ in W.). Beim Krystallisieren aus Essigester wurde in einigen Fällen ein Salz erhalten, das überschüssige d-Säure enthielt. — Ag- $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$, swl. in W. — *d-Oximinocyclohexan-4-carbonsaures Morphin*, Prismen aus A., swl. in Essigester, Chlf., ll. in k. W., gab ein NH_4 -Salz mit $[\text{M}]_D = +64,6^\circ$ ($c = 7,31$ in W.). — Ag- $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$. — Die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung der Salze können durch einen verschiedenen Grad der Hydrolyse allein nicht erklärt werden, da die Verhältnisse dieser Konstanten wesentlich verschieden sind. Vielleicht verläuft aber die Racemisierung über eine Isoxim-

form, $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ >\text{C}-\text{NH} \end{array}$, deren B. dann durch SS. oder Basen beeinflußt werden könnte. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1866—82. Oktober. London. Holloway. Northern Polytechnic Inst.) FRANZ.

Annie Louise Macleod, *Ein Vergleich gewisser, ein konjugiertes System doppelter Bindungen enthaltender Säuren. Der Einfluß von Substituenten in α -Stellung auf die Art der Addition an ein konjugiertes System doppelter Bindungen* ist bisher nur an der Cinnamalmalonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (THEILE, MEISENHEIMER, LIEBIGS Ann. 306. 247; C. 99. II. 54; HINRICHSSEN, LIEBIGS Ann.

336. 200; C. 1904. II. 1728) und an der α -Phenylcinnamalessigsäure, $C_6H_5CH:CHCH:C(C_6H_5)CO_2H$ (REIMER, REYNOLDS, Amer. Chem. Journ. 38. 227; C. 1907. II. 1240) eingehender geprüft worden. Verfasserin hat zum Vergleich die α -Methylcinnamalessigsäure, $C_6H_5CH:CHCH:C(CH_3)CO_2H$, und die α -Cyancinnamalessigsäure, $C_6H_5CH:CHCH:C(CN)CO_2H$, untersucht. Bei der ersteren ist der Substituent positiver, bei der letzteren negativer, als bei jeder der beiden anderen SS. α -Cyancinnamalessigsäureäthylester reagiert leicht sowohl mit aliphatischen, als auch mit aromatischen Mg-Verbb., und gibt in quantitativer Ausbeute das 1,4-Additionsprod. $C_6H_5CH:CHCH(R)C(CN):C(OC_2H_5)OMgBr$. Wird diese Verb. durch W. zers., so geht das entstehende Enol in die Ketoform über, so daß als Endprod. der Ester $C_6H_5CH:CHCH(R)CH(CN)CO_2C_2H_5$ gebildet wird. Daß Mg an C und nicht an den N der CN-Gruppe gebunden ist, geht daraus hervor, daß die Verb. mit überschüssigem Alkyljodid nicht reagiert (vgl. KOHLER, Amer. Chem. Journ. 35. 386; C. 1906. II. 46). Gegen Säurechloride zeigt das Mg-Derivat des α -Cyancinnamalessigesters das gleiche, von dem anderer Mg-Derivate abweichende Verhalten, das KOHLER und REIMER (Amer. Chem. Journ. 33. 333; C. 1905. I. 1389) beim α -Cyanzimtsäureester beobachtet haben. Diese auffallende Rk. ist davon abhängig, daß eine CN- und eine Estergruppe an dasselbe C-Atom gebunden sind, da sie weder beim Benzalmalonester, noch beim α -Phenylcinnamonitril eintritt.

Durch den Einfluß des Sonnenlichtes werden α -Cyan-, α -Phenyl- u. α -Methylcinnamalessigsäure entfärbt. Bei den ersten beiden SS. verläuft die Rk. sehr langsam, so daß kein bestimmtes Prod. isoliert werden konnte. Bei der α -Methylsäure dagegen scheint das Sonnenlicht schneller einzuwirken, als bei irgendeiner anderen



aus Cinnamalmalonsäure entstehenden entspricht. Die dimolekulare Säure löst sich, wie das Prod. aus Cinnamalmalonsäure, in k. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Bei sofortiger Fällung mit W. kann sie unverändert wieder erhalten werden. Bleibt die Lsg. aber über Nacht stehen, so wird beim Fällen die monomolekulare Säure erhalten. Eine ähnliche Spaltung des Doppelmoleküls tritt bei der Dest. unter vermindertem Druck ein.

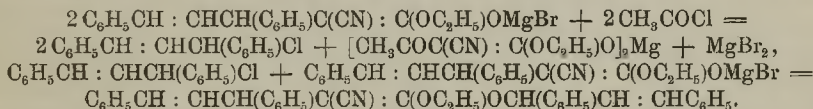
Mit $KHSO_3$ reagieren α -Cyan- und α -Methylcinnamalessigsäure leicht unter B. farbloser Additionsprod. Diese konnten jedoch nicht isoliert werden, da sie langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen in ihre Komponenten zerfallen. Mit Br gibt α -Methylcinnamalessigsäure, je nach den Versuchsbedingungen, ein Di- oder ein Tetrabromid.

Experimentelles. Versuche mit α -Methylcinnamalessigsäure. α -Methylcinnamalessigsäure, $C_{12}H_{14}O_2$, wurde aus Zimtaldehyd, Propionsäureanhydrid u. Natriumpropionat nach PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 31. 406) in einer Ausbeute von 84% der Theorie erhalten. In geringerer Ausbeute (54% der Theorie) entsteht sie aus Zimtaldehyd, Natriumpropionat u. Propionylehlorid durch Erhitzen auf 160°. Die letztere Methode ist trotzdem vorzuziehen, weil reines Propionsäureanhydrid nur schwer erhalten werden kann. Die nach beiden Methoden erhaltene S. ist blaßgelb und wird beim Stehen am Licht weiß. Beide Formen erweichen bei 158° und schm. bei 160—161°. Die gelbe S. krystallisiert aus A. in dicken Prismen, die weiße in flachen, blattförmigen Platten. Durch Impfen mit verschiedenen Krystallen kann man aus derselben Lsg. sowohl die gelbe, wie die weiße Form gleichzeitig zur Ausscheidung bringen. Es ist dies ein für stereoisomere Substanzen ungewöhnliches, aber schon beobachtetes Verhalten (beim Benzaldehyd, KLINGEMANN, LIEBIGS Ann. 275. 60). Bei der Reinigung

über das Na-Salz bleibt die gelbe Säure gelb. Wenn die gelbe Farbe durch eine Verunreinigung verursacht sein sollte, muß diese auch saurer Natur sein. Bei 3-stdg. Kochen mit 3%ig. methylalkoh. HCl gehen beide Formen der S. leicht in denselben *Methylester*, $C_{13}H_{14}O_2$, über. Farblose Nadeln (aus Methylalkohol), F. 87°. Aus dem beim Verseifen des Esters mit alkoh. KOH entstehenden K-Salze (kleine Platten) erhält man beim Ansäuern die weiße, in blattförmigen Platten krystallisierende S. Auch bei Einw. von CH_3J auf die Ag-Salze der gelben und weißen Form konnte nur der eine Methylester (F. 87°) erhalten werden. Bequemer als aus der Säure kann man den α -Methylcinnamalessigsäuremethylester aus einem Gemisch äquimolekularer Mengen Zimtaldehyd u. Brompropionsäuremethylester durch Einw. von Zn in trockenem Bzl. erhalten. Ausbeute 80–90% der Theorie. Daß die aus α -Methylcinnamalessigsäure beim Belichten entstehende Säure $C_{24}H_{24}O_4$ (weiße Prismen, aus A., F. 253–254°, wl. in A.) ein Tetramethylenderivat, d. h. *Diphenyltetramethylenbismethylenpropionsäure* (I) ist, geht daraus hervor, daß sie bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in α -Truxillsäure, Benzoesäure und Oxalsäure übergeht. Beim Kochen mit 3%ig. methylalkoh. HCl entsteht der entsprechende *Methylester* $C_{26}H_{26}O_4$. Die Säure siedet bei 32 mm Druck konstant bei 238°. Das gelbe Destillat ist reine α -Methylcinnamalessigsäure, F. 160–161°. Versetzt man eine Lsg. des α -Methylcinnamalessigsäuremethylesters in CS_2 unter Kühlung mit einer Kältemischung mit Br und beschleunigt die sehr langsam verlaufende Rk. durch Zusatz von etwas J, so entsteht das *Tetrabromid*, $C_{13}H_{14}O_2Br_4$. Sehr kleine, farblose Prismen (aus Chlf. + A.), F. 128°. Bei Abwesenheit von J wird das *Dibromid*, $C_{13}H_{14}O_2Br_2$, gebildet. Kleine, farblose Nadeln (aus Lg. + Ä.), F. 81°. Da die Substanz aus alkoh. KJ-Lsg. in der Kälte J frei macht, ist anzunehmen, daß sich die Br-Atome an benachbarten C-Atomen befinden. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton konnte nur Benzoesäure isoliert werden. Setzt man der Acetonlsg. vor der Oxydation etwas Essigsäure zu, so erhält man in kleiner Menge eine Br-haltige Substanz, die aus alkoh. KJ-Lsg. kein J mehr in Freiheit setzt. Sie bildet Krusten feiner Nadeln (aus Ä.), F. 131°, ll. in Ä., unl. in Sodalslg.

Versuche mit α -Cyancinnamalessigsäure. Die Säure wurde nach FIQUET (Ann. Chim. Phys. [6] 29. 492) aus Zimtaldehyd und Cyanessigsäure in einer Ausbeute von 68% der Theorie erhalten. Der Ester wurde sowohl aus Zimtaldehyd und Cyanessigester durch Kondensation mit $NaOC_2H_5$, als auch direkt aus der Säure durch Erhitzen mit alkoh. HCl dargestellt. Versetzt man eine äth. Lsg. von 2,5 Mol. C_2H_5MgBr langsam mit 1 Mol. festem α -Cyancinnamalessigsäureäthylester, so erhält man nach der Zers. mit HCl α -Cyan- β -äthyl- δ -phenylallylessigsäureäthylester, $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5CH : CHCH(C_2H_5)CH(CN)CO_2C_2H_5$, in quantitativer Ausbeute. Gelbes Öl, Kp.₂₀ 220°. Fügt man zu einer absol. alkoh. Lsg. dieses Esters eine Lsg. der äquimolekularen Menge KOH in möglichst wenig W. u. versetzt nach kurzem Stehen in der Kälte mit Ä., so fällt ein K-Salz aus, dessen Zus. der Formel $K \cdot C_{14}H_{14}O_2N$ entspricht. Die aus diesem K-Salze gewonnene Säure krystallisiert nicht. Bei 2-tägigem Erhitzen mit alkoh. KOH geht sie in β -Äthyl- δ -phenylallylmalonaminsäure, $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5CH : CHCH(C_2H_5)CH(CONH_2)CO_2H$, über. Kleine Prismen (aus Aceton), F. 165°, ll. in Aceton, A., Chlf., wl. in sd. W., swl. in Ä., Lg. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalslg. wird Benzoesäure und eine kleine Menge eines nicht erstarrenden Öles gebildet. Die B. von Benzoesäure zeigt, daß sich die doppelte Bindung in γ, δ -Stellung zur $CONH_2$ -Gruppe befindet. Beim Erhitzen über den F. geht die Malonaminsäure in β -Äthyl- δ -phenylallylacetonid, $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5CH : CHCH(C_2H_5)CH_2CONH_2$, über. Feine Nadeln (aus Ä.), F. 101°. — Bei Einw. von C_2H_5MgBr auf α -Cyancinnamalessigester entsteht analog wie beim C_2H_5MgBr α -Cyan- β, δ -diphenylallylessigsäureäthylester, $C_{20}H_{19}O_2N = C_6H_5CH : CHCH(C_6H_5)CH(CN)CO_2C_2H_5$. Gelbes Öl, Kp.₁₈ 263°. Bei der Oxydation

mit KMnO_4 entsteht die berechnete Menge Benzoesäure. Die doppelte Bindung befindet sich demnach in γ, δ -Stellung zur Carboxylgruppe. Versetzt man die sd. äth. Lsg. des Mg-Derivates aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und α -Cyancinnamalessigester allmählich mit einer äth. Lsg. von $1\frac{1}{2}$ Mol. CH_3COCl auf jedes Atom Mg, gießt nach 3—4 stdg. Kochen in eishaltige HCl und extrahiert mit A., so scheidet sich aus der äth. Lsg. beim Schütteln mit wss. CuSO_4 -Lsg. Kupfercyanacetessigester aus. Aus dem Filtrate erhält man nach der Dest. mit Wasserdampf durch Extraktion des Rückstandes mit Ä. eine aus Chlf. + A. in dicken Prismen krystallisierende Verbindung von der Zus. $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$. Der Reaktionsverlauf entspricht demnach den Gleichungen:

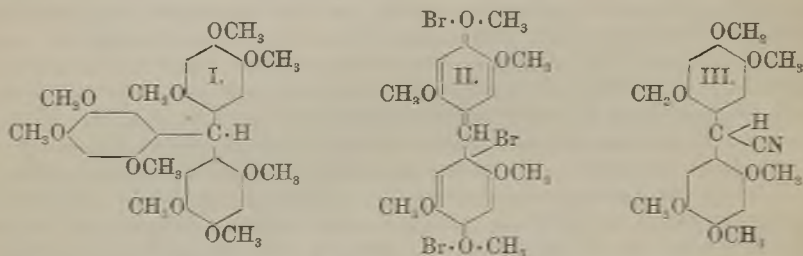


(Amer. Chem. Journ. 44. 331—52. Okt. [Mai.] Bryn Mawr Coll., Chem. Lab.)
ALEXANDER.

L. Tschugajew, *Über einige Derivate des Rechtsantipoden vom natürlichen l-Menthol*. Das von SKWORZOW hergestellte d-Menthol (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 55) $[\alpha]_D = +45,30^\circ$, hält Vf. für völlig rein, da bei Derivaten desselben die gleichen Drehwerte gefunden wurden, wie für diejenigen des natürlichen l-Menthols. Die Darst. wurde jedoch abgeändert: das Ausgangsmaterial, ol. bucco, wurde mehrfach mit 20% KOH-Lsg. behandelt, getrocknet und fraktioniert und die Fraktion, Kp. 190—225°, mit Natrium in alkoh. Lsg. reduziert. Das mit Wasserdampf übertriebene Öl wurde fraktioniert und die Fraktion, Kp. 200—220°, auf bekannte Weise in das Xanthogenalsalz und dieses durch Behandeln mit Jod in das Dixanthogenid übergeführt. Da letzteres schlecht krystallisierte, wurde nach BRAUN u. STECHELE die *Xanthogenanhydridverb.*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OCS})_2\text{S}$, hergestellt; beim Kochen des Dixanthogenids in alkoh. Lsg. mit KCN schied sich das Thioanhydrid in gelblichen Krystallen aus, F. 147,5—148°, u. entsprach dem Thioanhydrid der l-Mentylxanthogensäure; $[\alpha]_D = +46,42$; $[\alpha]_E = +21,17^\circ$; $c = 4,961$; für den l-Antipoden war: $[\alpha]_D = -46,50$, $[\alpha]_E = -21,30$, $c = 5,657$. — Durch Verseifen des Thioanhydrids mit alkoh. Ätzlauge wurde das *d-Menthol*, F. 42°, erhalten; das *Dixanthogenid*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OCS})_2\text{S}_2$, gelbe Nadeln aus Toluol + Essigester; F. 92—92,5°; $[\alpha]_C = +183,4^\circ$, $[\alpha]_D = +226,3$; $c = 2,06$; für das entsprechende l-Dixanthogenid war: $[\alpha]_C = -182,8^\circ$; $[\alpha]_D = -225,1$; $c = 9,404$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 714—18. 10/6. [Mai.] Petersburg. Univ.-Lab.)
FRÖHLICH.

Rudolf Fabinyi und Tibor Széki, *Über eine leichte Umwandlung des Asarylaldehyds in ein Triphenylmethanderivat*. Während die Vf. schon früher (vgl. SZÉKI C. 1909. II. 1329) festgestellt haben, daß der Asarylaldehyd abweichend von den anderen Aldehyden mit Organomagnesiumverb. nicht normal reagiert, haben sie in vorliegender Arbeit gefunden, daß er sich auch in anderen Fällen anormal verhält. Beim Erwärmen mit 25% ig. HCl auf dem Wasserbade gibt er nämlich eine Verb., die nach ihrer Zus. und ihrem Verhalten ein *Nonamethoxytriphenylmethan*, $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_9$ (I), darstellt; weiße Krystalle, aus h. A., F. 184,5°; unl. in verd. Laugen oder SS., sl. in Bzl., Chlf., l. in A., Eg.; l. in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe; färbt sich bei längerem Aufbewahren im CaCl_2 -Exsiccator an der Oberfläche schwach gelb. — In einer Anmerkung weisen Vf. darauf hin, daß man bei Verbrennungen von Verb. mit viel CH_3O -Gruppen eine möglichst gleichmäßige und hohe Temp. erzielen muß, weshalb in diesen Fällen die elektrischen Öfen den Gasöfen vorzuziehen sind. — Bei der Einw. von konz. HNO_3 in Eg. auf das Triphenylmethanderivat entsteht das *1,2,5-Trimethoxy-4-nitrobenzol*.

Bei der Einw. von Br in Bzl. auf das Triphenylmethanderivat wird dieses in ein Hexamethoxydiphenylmethanderivat (II.) und Trimethoxybrombenzol gespalten. Für die Formulierung von II. spricht der Umstand, daß diese Additionsverb. durch W. unter Entfärbung in Asarylaldehyd und Trimethoxybrombenzol zerfällt. Daß in der Verb. I. die drei Phenylreste am Methankohlenstoff so locker sitzen, wird wohl dadurch begründet sein, daß die zum Verknüpfungspunkte in o-Stellung befindlichen Methoxygruppen eine sterische Behinderung veranlassen. — Die Verb. $C_{19}H_{21}O_6Br_3$ (II.) bildet dunkel blauviolette Schuppen; läßt sich einige Tage lang unverändert aufbewahren. — 1,2,5-Trimethoxy-4-brombenzol, $C_9H_{11}O_3Br$, farblose, monokline (J. BODNÁR) Krystalle, aus A., F. 54,5°; dieselbe Verb. entsteht auch aus Asaronensäure in Eisessig mit Br unter Eiskühlung und ebenso aus Oxyhydrochinontrimethyläther. — Ein Bromadditionsprod. des Trimethoxybrombenzols, $C_9H_{11}O_3Br_2$, entsteht bei Einw. von überschüssigem Br auf Monobromoxyhydrochinontrimethyläther in Bzl.; dunkelblaue Krystalle; entwickeln schon nach raschem Trocknen im Vakuum Nebel von HBr; beim Behandeln mit W. bildet sich das Trimethoxybrombenzol unverändert zurück. — Trimethoxydibrombenzol, $C_9H_{10}O_3Br_2$, entsteht aus Trimethoxybrombenzol auf Zusatz von Br in Bzl., bis das anfangs ausgeschiedene Additionsprod. wieder in Lsg. gegangen ist; weiße Nadeln, aus Bzl., F. 61°; wird von konz. H_2SO_4 nur schwach gefärbt.



2,4,5,2',4',5'-Hexamethoxydiphenyl, $C_{18}H_{22}O_6$, B. aus 1,2,5-Trimethoxy-4-brombenzol mit fein verteiltem Cu bei 250—270°, Krystalle, aus Eg., F. 180°; wird beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 schmutziggrün gefärbt; gibt mit Br ein sehr unbeständiges, dunkel grünlichblaues Additionsprod. — 2,4,5,2',4',5'-Hexamethoxydiphenylacetonitril, $C_{20}H_{23}O_6N$ (III.), B. aus dem Additionsprod. des Hexamethoxydiphenylmethans (II.) in Bzl. mit der 10-fachen Menge an fein verteiltem Cyansilber; weiße Blättchen, aus A., F. 155°. — Bei der Einw. von HCl-Gas auf Nonamethoxytriphenylmethan in Bzl. konnte nur ein Additionsprod. erhalten werden; die tiefblaue Krystalle bildende Verb. ist höchstwahrscheinlich ein Oxoniumsalz; es verliert mit W. seine dunkelblaue Farbe und geht in eine weiße, flockige Substanz über, aus A., F. 115 bis 116°; sie zeigt mit konz. H_2SO_4 eine blaue Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2676—84. 22/10. [1/10.] Kolozsvár. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

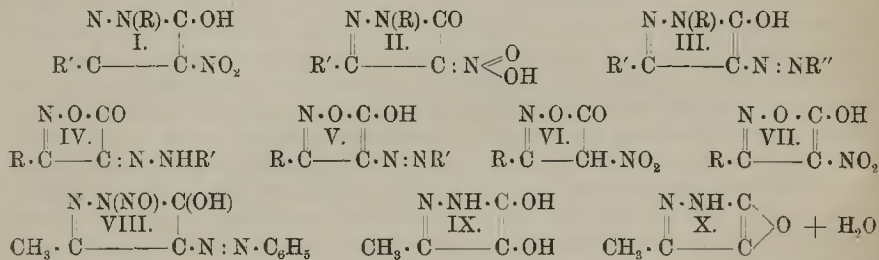
T. Ekecrantz und A. Ahlqvist, Über die Existenz des o-(2,2')-Dinitrobenzoin. (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 878; C. 1908. I. 1546.) Vff. sind zu der Ansicht gelangt, daß die von POPOVICI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2562; 41. 1851; C. 1907. II. 338; 1908. II. 157) aus o-Nitrobenzaldehyd und KCN in A. erhaltene Substanz kein o-(2,2')-Dinitrobenzoin ist. Die fragliche Substanz bildet sich nicht bei einer Temp. über +75°, sondern dann geht die Rk. ausschließlich in der von den Vff. (l. c.) angegebenen Richtung. Bei 40—50° und geeigneten Bedingungen konnten Vff. aus 5 g Aldehyd 0,40 des Prod. erhalten; es schm., aus Aceton und W. umkrystallisiert, bei 168—169° (korr.); seine äußeren

Eigenschaften stimmen im ganzen mit den von POPOVICI angegebenen überein, nur ist es in A. weniger l.; unter Einw. des Sonnenlichtes verändert es sich sehr schnell u. nimmt erst eine gelbe, dann immer dunklere Farbe an, was von POPOVICI nicht erwähnt wird; die Verbrennung muß sehr vorsichtig vorgenommen werden, da sie sonst beinahe explosionsartig vor sich geht; ein Verhalten, das bei Verb. mit so stabiler Molekülkonfiguration wie bei den Benzoinen kaum zu erwarten wäre. Die Zus. entspricht einer Verbindung $C_{14}H_8O_3N_2$, die also zwei H-Atome weniger als das Benzoin enthält. — Bei ihrer Oxydation mit Chromtrioxyd in Eg. oder Natriumdichromat und konz. H_2SO_4 erhielten Vff. die Substanz unverändert zurück. POPOVICI erhielt dabei eine farblose für Dinitrobenzil gehaltene Verb. Daß dieses farblos sein sollte, halten Vff. für unmöglich, da das gewöhnliche Benzil schon stark gelb gefärbt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2606—9. 22/10. [1/8.] Stockholm. Chem. Abt. des pharmazeut. Inst.) BUSCH.

Carl Bülow und Karl Haas, Über die Aufspaltung von Azopyrazolonen mittels konzentrierter Salpetersäure. Nach SCHMACHTENBERG (Dissertation, Tübingen 1908) gibt das 3-Methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon (v. ROTHENBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 790; Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 38; C. 94. I. 893; 95. II. 289), das auch durch Kondensation von Anilinazoacetessigester mit Hydrazin erhalten wird, bei der Einw. von konz. HNO_3 ein Additionsprod. $C_{10}H_{10}ON_4 \cdot 2HNO_3$, aus dem in sekundärer Rk. das 3-Methyl-4-p-nitranilinazo-5-pyrazolon entsteht. Als drittes Reaktionsprod. wurde eine Nitrolsäure, $C_7H_5O_5N_5$, beschrieben. Eine Unstimmigkeit, die sich bei der Unters. des Ag-Salzes der letzteren S. ergeben hatte, veranlaßte die Vff., die Einw. von HNO_3 auf das Methylanilinazopyrazolon von neuem zu studieren. Diese führte unter Abänderung der früheren Versuchsbedingungen zu der fast quantitativen B. von Benzoldiazoniumnitrat und 3-Methyl-4-nitropyrazol-5-hydroxylsäure („3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon“ von BETTY, Gaz. chim. ital. 34. I. 185; C. 1904. I. 1331), welche sich als identisch mit der Nitrolsäure von SCHMACHTENBERG erwies. Letztere Verb. ist entsprechend ihrer sauren Natur nach der allgemeinen Formel I. oder II. zu formulieren; das gleiche gilt für das 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon von KNORR. — Das Verhalten der Methylanilinazopyrazolhydroxylsäure gegen HNO_3 entspricht dem von O. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3201; C. 1905. II. 1332) an echten Azofarbstoffen beobachteten und bestätigt die von BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 203; C. 99. I. 613) verteidigte Ansicht, daß die Kupplungsprod. aus Diazoverbb. u. heterocyclischen Phenolen (1,3-substituierten „5-Pyrazolonen“) echte Orthoazofarbstoffe von der allgemeinen Formel III. sind. — Auch die als Hydrazone (IV.) formulierten Verb. aus Diazoniumsalzen und 3-substituierten Isoxazolen (CLAISEN, ZEDEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 142; C. 91. I. 360) erleiden durch HNO_3 die gleiche Spaltung, wobei allerdings nur das Diazoniumsalz sich quantitativ bestimmen läßt, das zu erwartende 4-Nitroisoxazolon (VI.) von JOVITSCHITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2093; C. 95. II. 865) aber unter den gegebenen Bedingungen vollständig zerstört wird. Demnach kommt den „Isoxazolonkombinationen“ die allgemeine Formel V. zu. — 3-Substituierte „Isoxazolone“ verhalten sich bei Kuppelung mit Diazolsgg. wie aromatische, p-substituierte Phenole, es entstehen o-Oxyzoverbb. — Die JOVITSCHITSCHSche Formel des 3-substituierten „4-Nitro-5-hydroxyisoxazols“ ist also durch Formel VII. zu ersetzen, womit die von JOVITSCHITSCH beobachtete Löslichkeit in sehr verd. Alkalien in Einklang steht.

Experimenteller Teil. (Teilweise mitbearbeitet von Schmachtenberg.) „Azin“ des Anilinazoacetessigesters, $[C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C(N : NC_6H_5) : C(CH_3) \cdot NH -]_2$. Aus Anilinazoacetessigester in Eg. mittels 60%ig. Hydrazinhydrat in Eg. in der Kälte. Rote Nadeln aus Chlf. + Lg., F. 167°; kann auch bei mittlerer Temp. aus Bzl.,

Essigester oder Aceton umkrystallisiert werden. Spaltet sich bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit A. oder Eg. in 3-Methyl-4-anilino-5-pyrazolon und in Anilinoacetessigester. Bei 3-stdg. Kochen mit Eg. erhält man nur das genannte Pyrazolon. Gibt mit Phenylhydrazin in Eg. das „1-Phenyl-3-methyl-4-anilino-5-pyrazolon“, mit Benzhydrazid in Essigsäure das Anilinoacetessigesterbenzoylhydrazon. — „Anilinoacetessigester“ wird zweckmäßig 2-Anilino-3-oxyarylsäureester genannt. — 3-Methyl-4-anilino-5-hydroxypyrazol (Formel III.: R = H, R' = CH₃, R'' = C₆H₅). Bei 3-stdg. Kochen einer alkoh. Lsg. von Anilinoacetessigester mit 50%ig. Hydrazinhydrat. — Na·C₁₀H₉ON₄. Rotgelbe, prismatische Krystalle. — 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxypyrazol (Formel V.: R = CH₃, R' = C₆H₅). Neben Diazobenzolnitrat beim Eintragen von HNO₃ (D. 1,4) in eine ca. 45° w. Lsg. von Methylanilino-5-hydroxypyrazol. Man kühlt, sobald die Temp. auf 50° gestiegen ist, auf 35° ab. Prismen aus Eg., F. 267° (Zers.). Wird beim Kochen mit Eg. oder Essigsäureanhydrid zerstört. Läßt sich in Ggw. von Phenolphthalein titrieren. — NH₄·C₄H₄O₃N₃. Gelbliche Nadeln, zers. sich bei 248°; ll. in W., weniger l. in A., unl. in Ä., Chlf., Lg. — Hydrazinsalz, (C₄H₃O₃N₃)₂N₂H₄ + H₂O. Gelbe Nadeln. — Ba-Salz. Gelbe Prismen. — Zn-Salz. Gelbe Nadeln. — Al-Salz. Gelbe Nadeln. — Ag-Salz. Gelbe, beim Erhitzen verpuffende Blättchen. — Cu-Salz. Grüne Nadeln. — Pb-Salz. Gelbe Krystalle. — Co-Salz. Rote Krystalle.



Die Angabe von v. ROTHENBURG, daß das 3-Phenyl-4-anilino-5-pyrazolon durch salpetrige S. nicht verändert wird, dürfte nicht zutreffen. — 1-Nitroso-3-methyl-4-anilino-5-hydroxypyrazol (VIII.). Aus Methylanilino-5-hydroxypyrazol in Eg. mittels NaNO₂ in W. Gelbe Nadeln aus Chlf. + Ä., zers. sich bei 135°; ll. in Chlf., wl. in Ä., Bzl., W., unl. in Lg.; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. und die umgekehrte BÜLOWSche Rk. Löst sich in k. verd. NaOH unverändert; gibt beim Erwärmen mit NaOH, 15%ig. HCl oder Eg. 3-Methyl-4-anilino-5-hydroxypyrazol, zers. sich beim Kochen mit A. und Aceton. — Die Annahme SCHMACHTENBERGS, daß in dieser Verb. eine p-Nitrosoverb. vorliege, ist hinfällig. — Dieselbe Verb. erhält man, wenn man in eine Lsg. des Azokörpers in Eg. salpetrige S. einleitet und die Operation unterbricht, sobald sich die Nitrosoverb. ausgeschieden hat. Bei längerer Einw. des Salpetersäuregases geht die Nitrosoverb. wieder in Lsg., und es resultieren 2,4-Dinitrophenol, welches SCHMACHTENBERG irrthümlich für p-Nitranilino-5-hydroxypyrazol gehalten hat, und Methylnitrohydroxypyrazol, das aber meist völlig zerstört wird.

Beim Kochen des Methylanilino-5-hydroxypyrazols in konz. HCl mit SnCl₂ erhält man statt des erwarteten 3-Methyl-4-amino-5-hydroxypyrazols infolge der leichten Oxydierbarkeit dieser Base die „homologe Rubazonsäure“ neben Anilin. Die „Rubazonsäure“ wird in guter Ausbeute erhalten, wenn man das Hydroxypyrazol in Eg. mittels Zinkstaub in der Kälte reduziert und die Lsg. in eine h. 5%ige FeCl₃-Lsg. filtriert. Rötliche, goldglänzende Blättchen, F. 238° (Zers.); wl. in Eg., swl. in A., Ä., Bzl., Chlf., sd. W. — Verb. C₄H₆O₆N₂ (IX. oder X.). Bei der Reduktion

des 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxypyrazols neben der „homologen Rubazonsäure“. Krystalle aus W. Schm. bei 145°. Gibt bei 145—150° W. ab; der feste Rückstand der Schmelze zeigt den F. 205—215° und geht beim Umkrystallisieren wieder in die bei 145° schm. Verb. über. — Das 3-Methyl-4-m-xylylidinazo-5-hydrazopyrazol gibt mit rauchender HNO₃ bei höchstens 30° 3-Methyl-4-nitropyrazol und Diazom-xylylidsalz. — 3-Methyl-4-anilinazo-5-isorazolon spaltet mit rauchender HNO₃ bei ca. 40—45° quantitativ Benzoldiazoniumnitrat ab; p-Toluidinazoisozazolon gibt in ähnlicher Weise p-Tolyldiazoniumnitrat. — Bei der Einw. einer auf -18° abgekühlten HNO₃ auf Anilinazoacetessigester erhält man p-Nitroanilinazoacetessigester neben geringen Mengen Diazobenzol. In diesem Falle findet im wesentlichen Nitrierung des Ausgangsmaterials statt, in der Nebenreaktion Diazospaltung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2647—62. 22. 10. [1. 10.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

A. P. Lidow, *Zusammensetzung einiger Öle und Trane*. Die folgende Tabelle enthält die Konstanten von 1. Öl aus dem Samen von *Ulmus campestris* bearbeitet von M. Pavlenko. Der Ölgehalt der Samen betrug bei der Extraktion mit Benzin 26,09%. Das nicht trocknende Öl enthält anscheinend flüchtige, feste Fettsäuren, bezw. II. nicht flüchtige Fettsäuren; 2. von frisch bereitetem *Haifischlebertran* aus Archangel, bearbeitet von G. Titarowski und 3. frisch bereitetem *Robbentran* aus Archangel, bearbeitet von F. Chesnokow.

D. ²⁰	E.	F.	S.-Z.	V.-Z.	Hehner- zahl	Reichert- zahl	Jod- zahl	Gesamt-N im extrahierten Mehle
1. 0,9559	-3,5°	+5,7°	5,57	277,3	75,45%	3,75%	32,2%	4,16%
2. 0,9118(18°)	—	—	12,1	153,3	98,8%	1,2%	127,7%	Acetylzahl 17,2%
3. 0,9294	—	—	9,8	191,9	95,2%	0,0%	119,4%	Acetylzahl 12,0%

(Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 262—63. November. Charkow.) ROTH-Cöthen.

Clemens Grimme, *Über neuere und wenig untersuchte Ölfrüchte*. (Forts. von S. 580.) 1. *Oenocarpus batava* Mart. aus der Familie der Palmen, im tropischen Amerika heimisch, in Brasilien unter dem Namen Patava bekannt. Der Samen ergab mit Äther 34,8% eines hellgelben, schwach trocknenden Öles, Comuöl genannt. Die Konstanten des Öles, sowie der daraus gewonnenen hellgelben, butterartigen Fettsäuren sind in den unten stehenden Tabellen zusammengefaßt. Der Extraktionsrückstand enthält 32,15% Protein. — 2. *Artalea spec.* aus der Familie der Palmen, in Amerika heimisch. Die Früchte, von den Eingeborenen Drupas genannt, enthalten 3—5 essbare Samen. Diese liefern mit Ä. 52,9% eines weißen, festen, krystallinischen Fettes. Die Fettsäuren sind ebenfalls weiß und krystallinisch. Der Extraktionsrückstand enthält 19,2% Protein. — 3. *Virola venezuelensis* Aubl., aus der Familie der Myristicaceen, in Venezuela heimisch. Der Samen, in seiner Heimat Fruto de Cujojo genannt, besteht aus 17% Schalen und 83% Kern. Aus letzterem wurden durch Ä. 74,7% eines gelbbraunen, krystallinischen Fettes extrahiert. Auf den ganzen Samen berechnet, beträgt der Fettgehalt 62%. Die braunen Fettsäuren sind ebenfalls krystallinisch. Der Extraktionsrückstand enthält 33,5% Protein.

4. *Virola guatemalensis* Warb., (*Myristica guatemalensis* Hensl.), aus der Familie der Myristicaceen, in Guatemala heimisch. Der Samen, unter dem Namen African oil nut und Noix de Dragonier im Handel, besteht aus 14,6% Schalen u.

85,4% Kernen. Schale und Kern enthalten 51,8, Kern allein 60,7% eines krystallinischen, hellbraunen Fettes. Die Fettsäuren sind ebenfalls braun u. krystallinisch. Der Extraktionsrückstand enthält 31,7% Protein. — 5. *Pongamia glabra* Vent. (syn. mit *Gadelupa indica* Lam., *G. pinata* L., *Dalbergia arborea* Willd. und *Caju Gadelupa* Rumph.), eine Leguminose, in Indien, Südchina und Nordaustralien heimisch. Das Gewicht der Samen beträgt 1,0—1,25 g im Mittel u. besteht aus 4,5% Schalen und 95,5% Kern. Aus dem Kern erhält man mit Ä. 34,75% eines dunkelgelben bis hellbraunen, butterartigen Öles von bitterem Geschmack (infolge der Ggw. eines harzartigen Bestandteiles). Der Fettgehalt im ganzen Samen beträgt 33,1%. Aus dem Korungöl, Pongamöl, Kanugaöl — Karra genannten Öl wurden braune, feste Fettsäuren abgeschieden. Der Extraktionsrückstand enthält 23,3% Protein. Die Blätter der Pflanze werden von den Eingeborenen therapeutisch benutzt. — 6. *Irvingia gabonensis* Baill. (I. Barteri Hook), aus der Familie der Simarubaceae, in Westafrika heimisch. Der Samen wiegt im Durchschnitt 6 g, wovon die Hälfte auf den Kern entfällt. Der Samen besteht aus 42,8% Schale u. 57,2% Kern. Der Fettgehalt des ganzen Samen beträgt 38,8%, aus dem Kern erhält man mit Ä. 67,8% eines weißen, krystallinischen Fettes. Durch Auskochen mit W. gewinnen die Eingeborenen aus dem Samen die sogenannte *Dikabutter*, auch *Dikaöl*, *Adikafett*, *Obaöl*, wildes Mangoöl genannt. Die Fettsäuren sind ebenfalls weiß und krystallinisch. Der Extraktionsrückstand enthält 28,3% Protein. — 7. *Allophyllus racemosus* L. (*Schmidelia racemosa* D. C.); aus der Familie der Sapindaceen, in Asien u. Oceanien heimisch. Der Samen besteht aus 90,75% Kern und 9,25% Schalen. Der Fettgehalt beträgt, auf den ganzen Samen berechnet, 20,2%; aus dem Kern erhält man mit Ä. 22,3% Fett. Dieses ist sehr fest, braun u. krystallinisch; ähnlich sind die daraus gewonnenen Fettsäuren. Der Extraktionsrückstand enthält 21,6% Protein.

8. *Pentadesma butyracea* Sab., aus der Familie der Guttiferae, in Westafrika heimisch (Syn. *Chlorophora tenuifolia* Engl. und *Sideroxylon densiflorum* Parker, auch *Butterbaum* genannt). Die Samen, als *Kanyanüsse* gehandelt, liefern die *Kanyabutter* (Sierra-Leone-Butter). Mit Ä. liefern die Samen 46,6% eines weißen, festen Fettes, die Fettsäuren sind gelbbraun und krystallinisch. Der Extraktionsrückstand enthält 6,4% Protein. — 9. *Garcinia balansae* Pierre, aus der Familie der Guttiferae, in Indien heimisch. Der Samen, Gewicht 2—3 g, besteht aus 4,8% Schalen und 95,2% Kern. Dieser enthält 63,4% eines dunkelbraunen, dünnflüssigen Öles. Auf den ganzen Samen berechnet, beträgt der Fettgehalt 61,8%. Die nach dem Verseifen abgeschiedenen Fettsäuren sind dunkelbraun und krystallinisch. Der Extraktionsrückstand enthält 21,85% Protein. — 10. *Calophyllum inophyllum* L. (*Balsamaria inophyllum* Lour.), aus der Familie der Guttiferae, in Afrika und Indien heimisch. Die Früchte führen den Namen *Laurel nuts*. Die Samen werden unter der Bezeichnung *Udilo-* oder *Dilo-seeds* gehandelt. Die trocknen Kerne enthalten 60,4% eines (infolge der Ggw. von Harz) dunkelgrünen, schwach trocknenden Öles mit aromatischem Geruch. Das Harz läßt sich durch Kochen mit A. oder Schütteln mit verd. Sodalsg. leicht entfernen und hat die SZ. 196.3. Das entharzte Öl ist braun, ebenso gefärbt sind die krystallinischen Fettsäuren. Der Extraktionsrückstand enthält 26,2% Protein. — 11. *Bertholletia excelsa* H. et B. (*Para-* oder *Juvianusbaum*), aus der Familie der Lecythiadeen, in fast ganz Südamerika heimisch. Die Samen, im Handel als *Paranüsse*, bestehen aus 43% Kern, aus dem mit Ä. 65,8% Öl extrahiert werden. Auf den ganzen Samen berechnet, beträgt die Ölausbeute 28,4%; das wenig gefärbte Öl trübt sich bei längerem Stehen und wird sehr leicht ranzig. Die abgeschiedenen Fettsäuren sind gelbbraun und fest. Der Extraktionsrückstand enthält 51,4% Protein.

12. *Poga oleosa* Pierre, aus der Familie der Anisophylleoiden, an der

Öl von	D. ¹⁵	F. °	E. °	Brechungsindex	S.-Z.	S.-Z., ber. auf freie Ölsäure. %	V.-Z.	Jodzahl (WIJS)	Fettsäuren. %	Glycerin ¹⁾ %	Unversäufbares. %
1.	0,9248	-7,5	-9,0	1,4691 (15°)	1,4	0,71	190,5	80,0	96,06	10,33	0,76
2.	0,8692 (30°)	24,5	23,0	1,4527 (30°)	8,1	4,07	256,6	3,6	93,53	13,58	1,08
3.	0,8996 (50°)	47	44,5	1,4541 (40°)	19,1	9,60	221,5	12,4	95,18	11,06	0,86
4.	0,9005 (50°)	41,0	38,5	1,4539 (50°)	27,96	13,99	244,0	13,8	94,83	11,85	1,13
5.	0,9289 (30°)	2,0	+0	1,4770 (25°)	42,28	21,27	185,1	77,3	91,18	7,80	8,16
6.	0,9125 (50°)	41,3	39,9	1,4505 (50°)	3,98	2,03	241,2	4,3	94,38	12,96	1,43
7.	0,8983 (75°)	63,0	61,0	1,4629 (60°)	136,7	68,31	242,2	39,4	95,76	5,75	2,31
8.	0,9165 (30°)	42,0	38,5	1,4617 (25°)	26,4	13,32	197,0	42,3	96,1	9,32	0,92
9.	0,9127	8,6	3,2	1,4682 (40°)	19,9	9,99	176,3	86,2	93,18	8,55	4,23
10. 2)	0,9415	7,5	4,5	1,4772 (15°)	67,5	34,04	193,7	95,3	78,3	7,17	0,35
11.	0,9180	0	-2,5	1,4643 (25°)	79,4	39,71	202,0	98,3	96,82	6,70	0,85
12.	0,9085	-4,0	-5,0	1,4700 (15°)	4,2	2,14	177,5	91,1	95,83	9,46	0,35
13.	0,9185	10,0	8,5	1,4686 (15°)	2,44	1,19	186,5	84,2	96,2	10,06	0,34
14.	0,9135 (50°)	-1,0	-2,5	1,4763 (20°)	61,54	29,66	262,2	43,4	96,2	10,96	0,38
15.	0,9158 (15°)	-10,0	-11,5	1,4751 (15°)	5,52	3,28	195,6	119,5	95,9	10,33	0,28
16.	0,9021 (50°)	44,0	41,5	1,4549 (40°)	62,06	26,18	169,5	38,9	95,85	6,41	1,37

¹⁾ Der Glycerinegehalt ist aus der Esterzahl berechnet. — ²⁾ Konstanten des grünen harzhaltigen Öls. Der Harzgehalt betrug 18,26%.

Fettsäuren	F. °	E. °	Brechungsindex	Neutralisationszahl	Jodzahl (WIJS)	Mittleres Mol.-Gew.
1.	19,5	17,8	1,4502 (45°)	190,2	85,3	292,2
2.	38,5	36,5	1,4304 (60°)	256,8	8,8	218,7
3.	43,0	39,5	1,4482 (45°)	221,8	12,9	253,2
4.	38,0	36,8	1,4486 (50°)	225,5	15,6	246,5
5.	43,8	42,5	1,4637 (50°)	180,1	78,8	308,7
6.	40,3	38,1	1,4357 (50°)	254,8	14,5	218,3
7.	62,0	60,5	1,4567 (60°)	226,5	39,9	248,0
8.	57,0	54,5	1,4429 (60°)	198,7	42,8	279,7
9.	32,5	30,3	1,4564 (60°)	161,8	89,1	341,4
10. 3)	36,5	32,5	1,4654 (45°)	192,3	94,8	239,0
11.	29,5	27,0	1,4528 (45°)	196,7	99,2	236,6
12.	28,0	24,5	1,4499 (45°)	153,5	93,6	362,1
13.	43,5	41,8	1,4492 (50°)	209,1	86,7	265,8
14.	42,0	39,5	1,4613 (50°)	221,0	45,9	251,5
15.	34,0	33,0	1,4568 (45°)	194,5	122,3	235,8
16.	55,0	53,5	1,4424 (55°)	207,2	38,2	268,3

¹⁾ Die Konstanten der Fettsäure beziehen sich, im Gegensatz zu den Angaben des entsprechenden Öles (s. o.), auf entarhtes Material.

Westküste Afrikas heimisch. Die Samen (Inoykerne) bestehen aus 25,8% Schale und 74,2% Kern. Aus letzterem erhält man mit Ä. 55,3% eines dünnflüssigen, hellgelben, nicht trocknenden Öles. Auf den ganzen Kern berechnet, ist die Ölausbeute 41%. Die Fettsäuren sind hellgelb und butterartig. Der Extraktionsrückstand enthält 44,83% Protein. — 13. *Telfairia pedata* Hook (Joliffa africana D. C.), aus der Familie der Cucurbitaceen, in Ostafrika heimisch (Talerkürbis). Der Samen besteht aus 42% Schale und 58% Kern, aus dem man mit Ä. 60,75% eines dünnflüssigen, schwach trocknenden, gelben Öles, Telfairiaöl oder Taler-

kürbisöl genannt, erhält. Auf den ganzen Samen berechnet, beträgt die Ölausbeute 35,2%. Die Fettsäuren sind weiß und krystallinisch. Der Extraktionsrückstand enthält 65,6% Protein. — 14. *Telfairia occidentalis* Hook, aus der Familie der Cucurbitaceen, in Westafrika heimisch. Der Samen besteht aus 31,2% Schalen und 68,8% Kern. Dieser enthält 48,2% eines dicken, dunkelbraunen, ziemlich gut trocknenden Öles. Der ganze Samen enthält 32,2% Öl. Die dunkelbraunen Fettsäuren sind krystallinisch. Der Extraktionsrückstand enthält 50,2% Protein. — 15. *Citrullus spec.*, aus der Familie der Cucurbitaceen. Der aus Südwestafrika stammende Samen gab mit Ä. 11,8% eines hellgelben, dünnflüssigen, schwach trocknenden Öles. Die Fettsäuren sind fest und gelb. Der Extraktionsrückstand enthält 10,4% Protein. — 16. Ölnüsse aus Singapur. Der Samen besteht aus 97,5% Kern u. 2,5% Schale. Der ganze Samen gab 37,5%, der Kern 38,5% eines krystallinischen, graugrünen Fettes. Die grünbraunen Fettsäuren sind ebenfalls krystallinisch; der Extraktionsrückstand enthält 21,2% Protein. (Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind. 17. 233—37. Oktober u. 263—69. November. Hamburg. Botan. Staatsinst.)
ROTH-Cöthen.

Georg B. Gruber, *Peptolytische Fermente und Immunstoffe im Blut*. Einspritzung von Eiweißstoffen ruft im Blutserum des behandelten Tieres peptolytische Stoffe hervor; diese haben keine Beziehung zum Hämoglobin. In wie weit die Leukocyten und Blutplättchen als Spender peptolytischer Enzyme in Betracht kommen, ist noch weiter zu untersuchen. Durch Erhitzung auf 56—60° kann man die peptolytischen Enzyme „inaktivieren“; eine Reaktivierung durch Zusatz von frischem Serum gelingt nicht. Präcipitine, Hämolsine und Agglutinine treten unabhängig von den peptolytischen Serumstoffen auf und verschwinden aus ihm. Peptolytische Enzymstoffe und Immunstoffe können wohl zeitlich zusammentreffen, sie sind aber verschiedene Stoffe. Das Blutserum stark abgemagerter Kaninchen ist reich an peptolytischen Stoffen, wenn die Tiere auch nicht mit Eiweißstoffen, sondern mit Trypanosomen oder überhaupt nicht vorbehandelt wurden. Im Blutserum kachektischer Menschen, namentlich solcher, die an Tumoren erkrankt sind, lassen sich peptolytische Stoffe auffinden. Letztere treten im Blutserum auf, wenn der Organismus ein anderes als das gewöhnliche Nahrungseiweiß verarbeiten muß, sei es, daß ihm Eiweiß parenteral zugeführt wurde, sei es, daß bei konsumierender Erkrankung das Körperiweiß ingerissen wird. Diagnostische Schlüsse läßt die optische Methode des Nachweises peptolytischer Enzyme bei kachektischen Menschen nicht zu. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 7. 762 bis 777. 26/10. [24/7.] München. Hyg. Abt. der K. B. militärärztlichen Akad.)

PROSKAUER.

Ernst Friedberger und Ernst Jerusalem, *Über Anaphylaxie. IX. Mitteilung. Das Verhalten des Anaphylatoxins gegenüber einigen physikalischen und chemischen Einflüssen*. Das Anaphylatoxin kann, ohne an Wirksamkeit einzubüßen, getrocknet werden; schwach wirksames Gift läßt sich sogar durch Eintrocknung und nachheriges Auflösen in geringeren Flüssigkeitsmengen konzentrieren. Das Toxin gehört nicht den in Ä. und Chlf. I. Bestandteilen des giftigen Serums, auch nicht den Globulinen an; die ersteren haben auf seine Giftigkeit keinen Einfluß. Man kann Anaphylatoxin mit A. ausfällen, ohne es zu zerstören; es gelingt, wirksames Anaphylatoxin auch durch Einw. von Komplement aus gekochten Präcipitaten zu erzeugen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therapie I. Tl. 7. 748—61. 26/10. [24/7.] Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

H. Liefmann und M. Cohn, *Die Wirkung des Komplementes auf die ambozeptorbeladenen Blutkörperchen. Das Verhältnis des Mittelstückes des Komplementes*. Mit nicht zu viel Ambozeptorserum präparierte Blutzellen binden nicht das Mittel-

stück des Komplementes (vgl. BRAND, Berl. klin. Wchschr. 44. 37; C. 1907. II. 2067; HECKER, Arbb. a. d. K. Inst. f. experim. Therap. zu Frankfurt a. M. 1907. Hft. 3. 39; C. 1907. II. 2067). Trotz Vermischung mit reichlichen Mengen des Mittelstückes sind sie nicht durch das Endstück zu l. Selbst ungemein große Mengen mäßig stark präparierter Blutzellen sind nicht instande, meßbare Mengen Mittelstück zu ab- oder adsorbieren; und dennoch besteht ganz sicher irgend eine Rk. zwischen sensibilisierter Zelle und dem Mittelstück. Dies zeigt das von BRAND u. HECKER studierte Verhalten des sog. Kochsalzmittelstückes, das mit dem Endstück nicht vermischt werden darf, bevor es mit Blutkörperchen reagiert hat, und weiter die Cholesterinverss. der Vff. Die Hämolyse wird durch Cholesterin gehemmt, u. diese Hemmung betrifft nur das Mittelstück (das frische). Doch tritt diese Cholesterinhemmung nicht ein, wenn das Mittelstück zuvor kurze Zeit mit der sensibilisierten Zelle gemischt gewesen ist. Ganz sicher beeinflussen sich beide, obgleich keinerlei nachweisbare Bindung besteht.

Aus den Verss. mit Cholesterin (und ebenso dem „Kochsalzmittelstück“) folgt, daß nur derjenige Teil des Mittelstückes für die Hämolyse in Betracht kommt, der mit den Blutzellen in Rk. tritt; dieser Teil ist unmeßbar klein, wie die Bindungsverss. gezeigt haben. Das Mittelstück erinnert in dieser Hinsicht in seinem Verhalten an das von Enzymen. Der reagierende Bruchteil muß gleichwohl natürlich eine bestimmte Größe haben und ist von der Konzentration des Mittelstückes abhängig; deshalb l. kleine Mengen des Mittelstückes langsamer, als große.

Wird zur Hämolyse nur der direkt reagierende, verschwindend kleine Bruchteil des Mittelstückes verbraucht, und sieht man trotzdem nach der Auflsg. genügend großer Blutmengen das ganze Mittelstück verschwinden, so muß dies auf einen sekundären Prozeß zurückgeführt werden, vielleicht auf die Bindung seitens der entstehenden Reaktionsprodd. Das Verhalten des Komplementes würde auch in dieser Hinsicht mit dem mancher Enzyme übereinstimmen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 7. 669—92. 26/10. [12/7.] Berlin. Bakteriolog. Abt. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus.) PROSKAUER.

G. Satta und A. Donati, Untersuchungen über die Komplementbindungsreaktion.

Das Komplementbindungsvermögen der mit gesteigerten Mengen Extraktes behandelten nichtsyphilitischen Sera haftet dem mit CO₂ gefällten Globulin an; in manchen Fällen besteht ein deutlicher Unterschied zwischen der antikomplementären Wrkg. des Serums und jener der entsprechenden Globulinauflsg. Die Erfahrung, daß die wirksamen Stoffe der Syphilissera mit dem Globulin fällbar sind, ließ vermuten, über die Wirkungsweise des Extraktes orientierende Winke zu erhalten, was aber die Verss. nicht bestätigten.

Die mit Ä. behandelten Syphilissera wirken an u. für sich antikomplementär. Fügt man zu einer die Hemmung der Hämolyse nicht mehr bewirkenden Ätherserummenge die für die WASSERMANNsche Rk. zulässige Extraktmenge hinzu, so tritt komplette Hemmung ein. Die Komplementbindung durch Ätherserum kommt auch bei 0° zustande. Das auf 62° 1/2 Stde. erhitzte u. nachher mit Ä. behandelte Syphilisserum zeigt keine antikomplementäre Wrkg. Das mit CO₂ ausgefällte Globulin des mit Ä. behandelten Syphilisserums, sowie die damit behandelte Globulinauflsg. desselben Serums wirken an und für sich antikomplementär. Das Ätherserum wirkt auf die Komponenten des Komplementes in analoger Weise, wie das mit dem Extrakt behandelte Serum; es verschwindet nämlich das Mittelstück. Die Globuline der nichtluetischen Sera, die, mit Ä. behandelt, positiv reagieren, zeigen nach der Behandlung mit Ä. antikomplementäre Eigenschaft. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 7. 702—11. 26/10. [12/7.] Turin. Inst. f. allgem. Pathol. d. K. Univ.) PROSKAUER.

H. Sachs und G. Bolkowska, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Konstitution der Komplemente*. Die vorliegenden Unterss. betreffen die bereits von HECKER (Arbb. a. d. Inst. f. experim. Therap. in Frankfurt a. M. 1907. Hft. 3. 39; C. 1907. II. 2067) gestreifte Frage, wie sich das Komplement bei 0° verhält. Die Vff. können die Beobachtung von P. EHRlich und MORGENROTH bestätigen, daß bei der Vorbehandlung des Blutes mit relativ geringen Amboceptormengen das Komplement bei 0° nicht gebunden wird. Bei vermehrter Amboceptormenge verankert sich die eine Komponente des Komplements in der Kälte, während die andere in Lsg. bleibt. Beim Digerieren von amboceptorbeladenen Blutkörperchen mit komplementhaltigem Serum in der Kälte sind daher die zu beobachtenden Erscheinungen von der Amboceptormenge abhängig: bei geringen Amboceptormengen tritt eine Trennung von Amboceptor und Komplement ein, bei größeren Amboceptormengen wird das Mittelstück isoliert an die amboceptorbeladenen Blutzellen verankert; es findet so eine Trennung innerhalb des Komplements zwischen Mittelstück und Endstück statt. Das durch Aufenthalt im salzfreien Medium inaktivierte Meerschweinchenserum läßt sich gelegentlich durch Endstück, seltener durch Mittelstück, gelegentlich durch beide Komponenten in seiner Wrkg. wiederherstellen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 7. 778—86. 26/10. [28.7.] Frankfurt a. M. K. Inst. f. experim. Therapie.) PROSKAUER.

M. Almagià, *Über die biologische Wichtigkeit der Lipoide*. Kurze Zusammenfassung. (Arch. d. Farmacol. sperim. 10. 32—48. 1/7. 72—77. 15/7. [25.3.*]) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Schönfeld, *Die Beeinflussung der Eigenschaften obergäriger Brauereihefen*. (Vgl. S. 1626.) Warme Führung bewirkt die Verwandlung von Flocken bildenden Hefen in Staubhefen, die Warmzüchtung schädigt die Hefenausbeute. Durch Züchtung und Aufbewahrung bei ganz niedrigen Temp. (bei 0°) wird einerseits die Flockenbildung angeregt, andererseits das Auftriebsvermögen, sowie Wachstum und Gärtätigkeit gefördert. Durch fortlaufende Isolierung einzelner Zellen und weitere kalte Führung wurden aus derselben Zelle Stämme gezüchtet, die teils Auftriebsvermögen zeigten, teils es verloren hatten. Im Verhalten gegen Melitriose zeigten alle das Verhalten obergäriger Hefen. (Wchschr. f. Brauerei 27. 541—42. 22. 10. 553—56. 29/10.) PINNER.

Arthur W. Dox, *Die Katalase der Schimmelpilze*. Die Verss. des Vfs., die hauptsächlich mit *Penicillium camemberti* angestellt wurden (vgl. S. 171), bestimmten die Katalasemenge volumetrisch durch Auffangen der aus 5 cem einer 3,81%ig. H₂O₂ Lsg. in 3 Min. entwickelten O. Die Bestst. wurden sowohl mit dem zerriebenen Mycel wie auch mit dem Nährboden ausgeführt, um über die Verteilung der intra- und extracellulären Enzyms Aufschluß zu erhalten. Um den Zusammenhang zwischen Enzymstärke u. Entw. des Pilzes zu konstatieren, wurden N-Bestst. des Mycels und Best. des Zuckergehaltes der Nährlsg. vorgenommen. — Beim Beginn der Entw. enthält das Mycel eine stark aktive Katalase. Nach 15 Tagen, wenn die Kultur reif ist, nimmt das intracelluläre Enzym ab, zugleich mit einem N-Verlust des Mycels. Doch ist diese Abnahme wohl nicht einem Aktivitätsverlust, sondern einem Heraustreten der Katalase in den Nährboden zuzuschreiben, da sich das extracelluläre Enzym während der ganzen Versuchsdauer vermehrt. Sowohl die intra- wie die extracelluläre Katalase difundieren etwas

durch Pergament und Kollodiumhäute. — Das V. von Katalase in verschiedenen Schimmelarten zeigt die folgende Tabelle:

ccm O ₂ in 3 Min.		ccm O ₂ in 3 Min.	
Penicillium duclauxi . .	25,3	Penicillium citrinum . .	2,6
„ biforme . .	25,0	„ expansum . .	2,0
„ spinulosum . .	22,4	„ divaricatum . .	1,2
„ decumbens . .	17,4	„ rugulosum . .	0,9
„ camemberti . .	13,7	„ roseum . .	0,8
„ italium . .	11,1	„ africanum . .	0,8
„ chrysogenum . .	10,0	„ claviforme . .	0,3
„ stoloniferum . .	8,6	„ pinophilum . .	0,2
„ intricatum . .	5,2	„ luteum . .	0,2
„ atramentoum . .	3,5	„ roqueforti . .	0,2
„ lilacinum . .	2,8	„ granulatum . .	0,1
Aspergillus glaucus . .	21,1	Aspergillus ostianus . .	4,5
„ fumigatus . .	19,6	„ ochraceus . .	3,9
„ clavatus . .	13,2	„ oryzae . .	2,4
„ nidulans . .	10,1	„ candidus . .	1,2
„ varians . .	7,4	„ wentii . .	0,6
„ flavus . .	6,5	„ niger . .	0,0

Bei diesen Verss. wurde die Katalase stets nach 1-monatlichem Wachsen der Kulturen bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1357—61. Oktober. STORRS Agricult. Experiment Station.) PINNER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

T. Gigli, *Vergiftung durch nitrose Gase*. Vf. berichtet über einen Todesfall durch Einatmen der Dämpfe von k., konz. HNO₃. Da nitrose Gase (NO₂) oft ohne Empfinden von Unbehaglichkeit eingeatmet werden können, sind sie als tückisches Gift zu betrachten. (Chem.-Ztg. **34**. 1136. 25/10.) ALEFELD.

Otto Hübner, *Nahrungsmittelchemie*. Bericht über Fortschritte vom 1. Januar bis 1. Juli 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **3**. 115—22. 1/11.) BLOCH.

Hesse, *Ein neues Butterungsverfahren*. Es handelt sich um ein Kaltbutterungsverf.; der saure Rahm wird 1 Tag bei niedriger Temp. (5°) gehalten und gelangt mit dieser Temp. zum Verbuttern. Infolgedessen dauert das Buttern sehr lange (1½—2 Stdn.), und die B. von Butter tritt erst ein, wenn sich die Temp. des Butterungsgutes auf 12—13° gehoben hat. Das Verf. soll angeblich 6—10% Mehrausbeute ergeben; eine solche wird in der Tat zuweilen erzielt, indes nicht durch Mehrausbeute an Fett infolge besseren Ausbutterns, sondern durch Gewinnung einer an Buttermilch reicheren Butter. Dann kann aber die Butter leicht mehr W. enthalten als gesetzlich zulässig ist, und außerdem ist sie leichter dem Verderben ausgesetzt. Durch die starke Bearbeitung im Butterfasse nimmt das Butterfett eine ölig-talgige Beschaffenheit an. (Milch-Ztg. **39**. 506—7. 22/10. Güstrow. Jahresbericht der Milchwirtsch. Zentralstelle.) RÜHLE.

L. Grimbart und **E. Turpaud**, *Über die Gegenwart von Glucuronsäurederivaten in den Fleischbrühen*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 529; C. 1910. I. 576.)

Vf. haben frisches, fein gehacktes Ochsenfleisch mit der gleichen Menge W. einige Stunden maceriert, die Fl. sodann abgepreßt, einen Teil des Preßsafftes in üblicher Weise mit Hilfe des PATEIN-DUFAUSCHEN Hg-Reagens gereinigt, den anderen Teil unter Zusatz von 5% HCl gekocht, nach dem Erkalten die überschüssige S. mit Bleicarbonat neutralisiert und die Fl. filtriert. Phenylhydrazinacetat schied aus beiden Fll., aus der letzteren mehr als aus der ersteren, ein Gemisch von Glucosazon und Glucurosazon ab, welches durch wss. Aceton und h. W. getrennt werden konnte. Der Glucuronsäurenachweis nach TOLLENS mittels Naphthoresorein gelingt nur dann einwandfrei, wenn man aus der Fl. zuvor durch 24-stgd. Einw. einer Kultur des Bacillus Coli bei 37° die vorhandene Glucose entfernt und sie darauf mit Mercuriacetat reinigt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 289—92. 1/10. [1/7.*])

DÜSTERBEHN.

Carl von Noorden, Über das neue Eiweißpräparat „Riba“. Das aus Fischfleisch von den Ribawerken in Bremen nach dem Verf. von K. SCHWICKERATH hergestellte Präparat besteht aus einem trockenen, nicht hygroskopischen Pulver mit sehr geringem Salzgehalt u. einem nur geringen Gehalte an Extraktivstoffen (Purinbasen, Kreatinin etc.). Sein Hauptbestandteil sind Albumosen. Der Eiweißstickstoff verteilt sich auf Albumin (sehr wenig) und Hemialbumose 22,5%, primäre Albumosen 62,5%, Deuteroalbumosen (B und C) 15%, echtes Pepton quantitativ nicht bestimmbar. Riba (abgeleitet von Ryba = Fisch) ist in W. I. Das Präparat eignet sich, Nahrungs- und Genußmitteln zugesetzt, für die Krankenkost. (Berl. klin. Wchsehr. 47. 1919. 17/10. Wien I. Med. Klin.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Ferricodyle* sind Röhrechen mit einer 0,005 g Ferrum cacodylicum oxydatum enthaltenden Lsg., *Ferrocodyle* Pillen mit 0,025 g Ferrum cacodylicum oxydulatum. — *Novocol* ist das in W. II., angenehm schmeckende Na-Salz der Monogujacolphosphorsäure. — *Subacetal* dient zur vereinfachten Herst. des Liquor Buronii. — *Dedasol* enthält die gesamten wirksamen Bestandteile der Digitalisblätter; 1 g entspricht 1 g Blätter. — *Muscusan*, ein nicht ätzendes Antisepticum, wird als Diborzinkdi-o-oxybenzoat bezeichnet. — *Digistrophan* werden Tabletten genannt, welche alle wirksamen Bestandteile der Digitalisblätter und Strophanthussamen enthalten. — *Sarton* ist ein Nährpräparat für Zuckerkrankte, welches aus dem Sojabohnenmehl, dem fast alle Kohlenhydrate und die unangenehm schmeckenden Stoffe entzogen worden sind, hergestellt wird. — *Tyramine* werden Tabletten mit 0,005 g p-Oxyphenyläthylamin genannt. — *Cusol* heißen Lsgg., Salben und Pulver, welche durch einen Zusatz von NaCl und Natriumborocitrat l. gemachtes Kupfercitrat enthalten. — *Oxygenol* ist eine 3%ige H₂O₂-Lsg. — *Pyrolin* ist ein basisches Magnesiumsalz, welches aus MgO und Holzessigsäure erhalten wird und zur Desinfektion dienen soll. Unter demselben Namen kommt auch aus Dänemark ein Lackentfernungsmittel in den Handel. — *Bromophor* enthält als wirksamen Körper Dibromlarizinolsäure. — *Fenchyval* ist Fenchylisovaleriansäureester, fast geschmacklose Fl. mit schwachem Baldriangeruch, D.¹⁵ 0,945, Kp.₁₀ 120—125°. — *Porcidin* ist ein nach den Angaben von KÖRNER gewonnener Impfstoff gegen Schweineseuche.

Acidum arsino-salicylicum ist ein Ersatzmittel für Atoxyl, farblose Nadeln, F. 300°, ll. in w. W. und A., wl. in Ä. — *Serosanol* ist eine l. Quecksilberarsenverb., die als Antisymphiliticum Verwendung finden soll. — *Vasotonin* ist nach B. FELLNER Yohimbinnitrateurethan, ein in W. II. Präparat vom F. 260—261°; soll

als gefäßerweiterndes Mittel Anwendung finden. — *Chinolinum sulfosalicylicum*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O}$, erhalten aus molekularen Mengen der beiden Komponenten in Ggw. von W., weiße, büschelartige Krystalle, F. 220° , sintert bei 110° unter Verlust des Krystallwassers, reagiert sauer, wl. in k. W., ll. in h. W. und A., fast unl. in Ä. — *Kossam* ist ein aus den öligen Samen von *Brucea Sumatrana* bereitetes Präparat, welches gegen Amöbendysenterie empfohlen wird und als wirksames Prinzip das Glucosid Kossamin enthalten soll. — *Radio-Carbenzym* wird durch Vermischen von *Carbenzym* (Pflanzenkohle, welche steriles Trypin absorbiert hat) mit Radiumbariumcarbonat erhalten. (Pharmaz. Ztg. 55. 213. 12/3. 253. 26/3. 305. 13/4. 334. 23/4. 368. 4/5. 428. 25/5. 449. 1/6. 472. 8/6. 492. 15/6.) DÜSTERBEHN.

Erw. Richter, *Asthmamittel*. Die Unters. eines holländischen Asthmanmittels, einer hellgelblichen Mixtur mit einem hauptsächlich aus Chlorophyllkörnern bestehenden Bodensatz, ergab, daß dasselbe aus einem Pflanzenaufguß besteht, dessen Natur nicht zu ermitteln war. 300 ccm dieses Aufgusses enthielten 30 g KJ und 45 g eines Sirups. (Apoth.-Ztg. 25. 694. 10/9. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Adriano Valenti, *Über das Verhalten der Cardia mit spezieller Hinsicht auf das durch Brechmittel hervorgerufene Erbrechen*. (Arch. d. Farmacol. sperim. 9. 505 bis 528. 529—58; 10. 1—31. — C. 1910. II. 904.) GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

Alexander H. Phillips, *Gageit, ein neues Mineral von Franklin, New Jersey*. PENFIELD u. WARREN wiesen (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 8. 339; C. 99. II. 1136) bereits auf das neue Mineral bei der Unters. des Leukophönicits hin, jetzt lag genug Material vor, daß GAGE die unten stehende Analyse durchführen konnte, dabei konnte H_2O jedoch nur aus der Differenz bestimmt werden. Als Formel ergibt sich $(\text{RO})_3(\text{SiO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Vor dem Lötrohr nimmt ein klarer Krystall erst lichte Bronze- an, wird dann dunkel, fast schwarz, schmilzt aber nicht. Derselbe Farbwechsel zeigt sich unter Wasserabgabe im geschlossenen Röhrchen. Die klaren, farblosen, glasglänzenden Kryställchen, die noch nicht gemessen wurden, sitzen stets auf Leukophönicit und sind oft ähnlich wie der Millerit zu Bündeln vereinigt.

SiO_2	MnO	ZnO	MgO	H_2O	Summe
24,71	50,19	8,76	11,91	4,43	100,00.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 283—84. Okt. Princeton, N. J.) ETZOLD.

R. J. Strutt, *Über den Radiumgehalt von Basalt*. (Vgl. folg. Ref.) J. JOLY findet („Radioactivity and Geology“, 1909) für *Basalte* einen Radiumgehalt von $4,9 \times 10^{-12}$ g Ra pro Gramm, während der vom Vf. und von anderen Autoren früher erhaltene entsprechende Wert im Durchschnitt $0,6 \times 10^{-12}$ g beträgt. Zur Aufklärung dieser Differenz hat der Vf. neue Bestst. unter verbesserten Versuchsbedingungen ausgeführt. Er findet als Radiumgehalt pro Gramm, in $g \times 10^{-12}$, folgende Werte: grobkörniger Basalt (Hightown) 0,16; feinkörniger Basalt (Sieben- gebirge) 0,33; Olivinbasalt (Skye) 0,57. Der Unterschied bleibt demnach bestehen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 84. 377—79. 21/10. [16/8.] South Kensington. Imperial Coll. of Science.) BUGGE.

R. J. Strutt, *Messungen des Heliumbetrages in Thorianit und Pechblende, nebst einer Minimalschätzung ihres Alters*. (Vgl. vorsteh. Ref. und S. 1244.) Die unter-

suchten Mineralien wurden zur Befreiung von *Helium* mit Salpetersäure ausgekocht und die entwickelten Gase aufgefangen. Sie enthalten u. a. eine geringe Menge Stickstoff, die sicher nicht aus der Atmosphäre stammt (da Neon fehlt), sondern wahrscheinlich bei der Zers. des HNO_3 durch radioaktive Strahlen gebildet wird. Aus dem entwickelten Gasgemisch wurde das Stickoxyd nach Zugabe von O mit KOH, der Sauerstoff mittels geschmolzenem Phosphor entfernt. Die schließliche Isolierung des Heliums geschah mit Hilfe von gekühlter Tierkohle. Nennenswerte Absorption von He in der Holzkohle fand nicht statt, wie ein Kontrollvers. zeigte. Resultate:

Mineral	He-Produktion pro Gramm u. Jahr	He-Gehalt pro Gramm	Zur Ansammlung dieses He nötige Zeit
Thorianit (Galle) . .	$3,7 \times 10^{-8}$ cem	9,3 cem	$2,50 \times 10^8$ Jahre
gewöhnl. Thorianit .	$2,79 \times 10^{-8}$ cem	7,8 cem	$2,8 \times 10^8$ Jahre
Pechblende	$3,16 \times 10^{-8}$ cem	—	—

Diese Werte stimmen mit den theoretisch berechneten gut überein. Das Alter der untersuchten *Thorianit*proben beträgt also mindestens 250—280 Millionen Jahre. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 84. 379—88. 21/10. [23/8.] South Kensington. Imperial Coll. of Science.)

BUGGE.

Ewald Pyhälä, *Ist das leichte Erdöl von Ssurachany bei Baku ein Filtrationsprodukt?* Der Vf. teilt Beobachtungen, experimentelle Unterss. und Ansichten über die *Filtrationshypothese des Erdöles* mit. Seine Schlußfolgerungen sind die nachstehenden: Zur Erklärung der Genesis des lichten Erdöles von Ssurachany läßt sich die Filtrationshypothese heranziehen. Die Filtration kann in der Natur mit lokaler Migration verbunden sein und ist sehr wahrscheinlich damit verbunden. Je nach dem geologischen Bau der erdölführenden, bezw. -begrenzenden Erdschichten kann die mit lokaler Migration verbundene Filtration von unten nach oben oder umgekehrt vor sich gehen, ungeachtet der Länge des Filtrationsweges. Die Filtration des Ssurachany-Erdöles hat von unten nach oben stattgefunden. Hierbei wurde das Erdöl entfärbt, bezw. im Sinne DAYS fraktioniert. Bei der Filtration spielen die gespannten Gase eine große Rolle, da auf sie zum Teil die „delikatsten Destillationsprozesse RAKUSINS“ zurückzuführen sind, wie die Kondensate in Ssurachany deutlich beweisen. Die entfärbende Kraft kommt allen zur Tonerde-Kieselsäure-Gruppe gehörenden Mineralien zu, also auch den die Lagerstätten bildenden, in besonders hohem Maße jedoch den Fullererdearten. — Bei den Filtrationsverss. von HERR (Petroleum 4. 1234; C. 1909. II. 2034), welche als Beweis gegen die Filtrationstheorie angeführt werden, ist das Erdöl in Fraktionen nach Farbennuance zerlegt worden, nicht aber in Fraktionen nach dem DAYSchen Filtrationsprinzip. Die Zerlegung in Fraktionen nach DAY beruht auf der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der verschieden zähen KW-stoffe. Das optische Verhalten des Ssurachany-Erdöles spricht zugunsten der Filtrationshypothese. Auch die Arbeiten HERRS über die Formolitzahl bilden eine Stütze der Filtrationshypothese. Diese ist für die Erdölgeologie sowohl von großer theoretischer wie praktischer Bedeutung.

Den Beweis, daß die Erdöl-KW-stoffe durch Filtration nach der Viscosität mit ziemlicher Schärfe getrennt werden können, zeigt folgende Filtration eines Naphtha-

Fraktion	Farbe	D. ¹⁵	Viscosität
1.	farblos	0,8810	1,70
2.	hellgelb	0,8876	1,80
3.	braungelb	0,8882	2,00
4.	schwarzbraun	0,9002	2,55.

prod. von D.¹⁵ 0,8948 und einer Viscosität von 2,17 E. Erhalten wurden die obigen Resultate. (Petroleum 5. 1525—33. 21/9. Baku.)
BLOCH.

John Satterly, *Notiz über den Radiumgehalt des Wassers des Cam, des Cambridger Leitungswassers und einiger Holzkohlearten.* (Vgl. S. 592.) Die Emanation wurde durch Kochen des W. und gleichzeitiges Durchsaugen eines Luftstromes in Freiheit gesetzt. Beim erstmaligen Kochen des W. wurde pro Liter eine Emanationsmenge abgegeben, die im Gleichgewicht mit 130×10^{-12} g (Leitungswasser), bezw. $5,0 \times 10^{-12}$ (Camwasser) Radium sein würde. Aus der Messung des innerhalb einer bestimmten Zeit angehäuften Emanationsbetrages ergab sich als Ra-Gehalt von 11 Leitungswasser $1,6 \times 10^{-12}$ g, von 11 Camwasser $3,2 \times 10^{-12}$ g. — In einer früheren Arbeit (S. 592) über die Absorption von Emanation durch *Holzkohle* aus Luft wurde der Emanationsbetrag gemessen, der von Holzkohle nach dem Erhitzen auf helle Rotglut abgegeben wird. Daraus kann, wenn man die Emanationsmenge kennt, die von einer bekannten Menge Ra in einer bekannten Zeit erzeugt wird, der Ra-Gehalt der Holzkohle berechnet werden. Es wurden als Ra-Gehalt pro Gramm Kohle, folgende Werte gefunden: Cocoskohle: 0,3 bis $0,4 \times 10^{-12}$ g; brasilianische Nußkohle: $1,3 \times 10^{-12}$ g; gewöhnliche Holzkohle: $0,3 \times 10^{-12}$ g. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 540—44. 20/10. [24/6.] London. St. Johns Coll.)

BUGGE.

L. Laybourne Smith, *Ein australischer Meteorit.* Der bei Murnpeowie, Südaustralien, gefundene Siderit ist über 16 Fuß lang, bis 12 Fuß breit und 4 Fuß dick und mit näpfchenförmigen Vertiefungen bedeckt. Über die chemische und mineralogische Unters. wird berichtet werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 264—66. Okt. S. A. School of Mines Museum.)
ERTZOLD.

Analytische Chemie.

Richard Firbas, *Zur Prüfung des Hydrogenium hyperoxydatum.* Vf. bespricht die Prüfungsvorschriften der wichtigsten Pharmakopöen u. fordert, daß die Unters. sich auf die Feststellung des Säuregehaltes und des Abdampfdruckstandes, auf Verunreinigungen mit As, Metallen, Ba, F-Verbindungen u. Cl erstrecken soll. (Pharm. Post 43. 829—40. 25/10. [22/10.]; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 48. 438. Wien. Vortrag in der Österr. pharm. Gesellsch.)
GRIMME.

Kolonnenapparat zur Bestimmung von Schwefel in Kiesen, Abbränden, Sulfaten usw. nach A. Zehetmayr. (Vgl. ZEHETMAYR, S. 1164.) Der App. gestattet, gleichzeitig 5 Bestst. auszuführen. Er besteht aus den Entwicklungskolben mit den Trichterrohren und den zugleich als Tropfenfänger dienenden Destillationsaufsätzen. Die Destillate werden mittels einfacher, knieförmig gebogener Glasröhren durch einen gemeinsamen Kühlerkasten geleitet u. in den Vorlagekölbchen aufgefangen. Unterhalb der Kolben befinden sich an einem gemeinsamen Gasrohr 5 Bunsenbrenner. Die Schwefelbestst. nach ZEHETMAYR lassen sich mit Hilfe dieses App. bei derselben Genauigkeit in $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ der Zeit ausführen, welche die bisher angewandte Methode erforderte. — Der App. wird von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i/Th., vertrieben. (Chem.-Ztg. 34. 1159. 1/11.)
BLOCH.

E. P. Harding und **Carl Taylor**, *Ein Vergleich der Bolling-, Harding- und Drehschmidt-Methoden zur Bestimmung von Schwefel im Leuchtgas.* (Vgl. HARDING, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 537; C. 1906. II. 706; DREHSCHMIDT, Chem.-Ztg. 11. 1382.) Die Vff. prüften eine neue Methode von RANDOLPH BOLLING zur

Schwefelbest. im Leuchtgas. Sie besteht darin, daß der Schwefel durch eine gesättigte Lsg. von Brom in Salzsäure zu Schwefelsäure oxydiert und als Bariumsulfat bestimmt wird. Die nebeneinander ausgeführten Bestst. nach dem HARDING-DREHSCHMIDTSchen u. dem BOLLINGSchen Verf. haben gezeigt, daß die BOLLINGSche Methode sich für das untersuchte Gas nicht eignete, da neben anderen Fehlerquellen besonders beim Eindampfen und beim Fällen des Bariumsulfats Schwierigkeiten auftraten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 385—86. Sept. [8/6.] University of Minnesota, Minneapolis, Minn.) BLOCH.

J. Bertheaume, *Über die Bestimmung der Methylamine im Gemisch mit einer großen Menge von Ammoniak.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 302—6. 1/10. — C. 1910. II. 998.) DÜSTERBEHN.

Matteo Spica, *Genauere Methode zur direkten Ermittlung der Citronensäure in Citraten und Citronensäften.* Das Verf. beruht darauf, daß die als Calciumcitrat abgetrennte S. bei Einw. konz. H_2SO_4 unter mäßiger Erwärmung auf 1 Mol. $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 1 Mol. CO liefert. Die Art der Ausführung der Best. und des zum Sammeln und Messen des entwickelten CO benutzten App. wird genau an Hand einer Abbildung beschrieben. Mit dem App. lassen sich gleichzeitig mit der Citronensäure auch CO_2 und Carbonate bestimmen. Das Vf. ist in Ggw. von Oxalaten u. Tartraten nicht verwendbar. (Chem.-Ztg. 34. 1141—42. 27/10.) RÜHLE.

Georges Rivat, *Neue Untersuchungsmethode der durch Jod in Gegenwart von Dextrinen hervorgerufenen Färbungen.* Werden zu Stärkelsgg. mit verschiedenem Dextringehalte 1 oder 2 Tropfen 1%ig. Jodlsg. gefügt, so entsteht sofort tiefblaue Färbung, die keinen Rückschluß auf die qualitative Zus. der Stärke bietet. Wird dagegen verd. Jodlsg. (0,00012 g auf 1 ccm) benutzt, so wird, je nach Menge und Art des vorhandenen Dextrins, entweder Jod ohne Auftreten von Färbungen absorbiert (stark hydrolysierte Dextrine), oder die Färbungen erfordern um so mehr Jod, je größer die Menge der Dextrine, und je weiter diese hydrolysiert sind. Das hierauf vom Vf. zur Unterscheidung verschiedener Stärkesorten hinsichtlich deren Gehaltes an Dextrin gegründete Verf. beruht darauf: 1. daß die Dextrine anfangs eine größere Affinität gegen Jod zeigen als Stärke, und 2. daß die weiter hydrolysierten Dextrine (Achroodextrine) Jod ohne Färbung absorbieren, während die weniger weit hydrolysierten Dextrine (Amylo- und Erythro-dextrine) Färbungen mit verschiedenen Mengen Jod liefern. (Chem.-Ztg. 34. 1141. 27/10. Lyon.) RÜHLE.

L. Grünhut, *Die quantitative Bestimmung des Stärkesirups nach dem Verfahren von Juckenack und Pasternack.* Die Kritik KAYSERS (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 390; C. 1910. I. 125) an dem Verf. der quantitativen Best. des Stärkesirups in Obsterzeugnissen nach JUCKENACK und PASTERNAK wird einer Nachprüfung unterzogen, wobei sich ergibt, daß die Voraussetzungen, von denen KAYSER ausgeht, zum Teil für den vorliegenden Fall bedeutungslos, zum Teil irrig sind, und daß das angegriffene Verf. in Fruchtsäften und zahlreichen anderen Obsterzeugnissen mit Sicherheit einen Stärkesirupzusatz von mehr als 2, bzgl. 5% nachzuweisen gestattet. Die Summe sämtlicher Fehler des Verf. kann bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln $+10\%$ der vorhandenen Menge Stärkesirup niemals überschreiten und wird nur ganz selten unter -10% sinken. Das Verf. ist also durchaus brauchbar; nur die Unters. von Pflaumenmus ist noch unsicherer. Zum gleichen Ergebnis gelangen auch BEYTHIEN und SIMMICH (S. 1408). Auf die vom Vf. gegebenen mathematischen Betrachtungen zur Ableitung der von JUCKENACK und PASTERNAK berechneten Tabelle, sowie der Genauigkeit und Fehler-

grenzen des Verf. kann als zu weit führend nicht eingegangen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 745—58. Wiesbaden. Chem. Lab. FRESNIER.) **RUDE.**

H. M. Höyberg. Eine Methode zur Färbung des bei der Gerberschen Acid-Butyrometrie abgeschiedenen Mischfettes. Um das abgeschiedene Fettvolumen besser ablesen zu können, setzt V. dem Amylalkohol oder der Schwefelsäure bei der GERBERschen Acidmethode einen Farbstoff, Sudan III, zu. Bei Färbung der S. wird der Fettprozentsatz in sehr genauen Butyrometern durchgehend um $\frac{1}{2}$ höher erscheinen, als bei den gewöhnlichen Reagenzien. Dies scheint jedoch bei der Färbung des Amylalkohols nicht der Fall zu sein. Man setzt eine 2%ig. alkoh. Lsg. von Sudan III zum Amylalkohol im Verhältnis von $\frac{1}{100}$. Die ausgeschiedene Fettschicht erscheint schön orange und hebt sich sehr scharf vom violettfarbigen Schwefelsäure-Amylalkohol im schmalen Teil des Butyrometers ab. (Ztschr. f. Fleisch- und Milchhygiene 21. 46—47. November. Frederiksberg bei Kopenhagen.) **PROSKAUER.**

Methling. Zur Kenntnis des forensischen Hämochromogens auf Grund der Hämochromogenkrystalle. Die Hämochromogenkrystallbildung ist keine absol. sichere u. erfolgt nicht immer, wo mit Bestimmtheit Blut vorhanden ist. Das Verf. der Darst. mit Pyridin und Schwefelammonium oder Hydrazinhydrat ist von Zufälligkeiten abhängig, die sich nicht übersehen lassen. Von Wichtigkeit scheint die Anwendung sehr reinen Pyridins zu sein; es ist dafür das Pyridinum purissimum MÉRCK zu empfehlen. In den Fällen, wo sich keine Krystalle bilden, ist stets das typische und unverkennbare Hämochromogenspektrum vorhanden. Sind die Lsgg. weniger konz. und treten dann im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorptionsstreifen mehr auf, so findet sich stets noch im violetten Teil der typische breite Streifen des Cyanhämochromogens, auf den ZIMMER aufmerksam gemacht hat. (Münch. med. Wchscr. 57. 2385—87. 1/11. Kiel. Inst. f. gerichtl. Med. d. Univ.) **PROSKAUER.**

Meister. Über Jodzahlen des Linoxyns. Von Linoxyn, das in gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Chlor, Benz., CCl_4 etc. unl. ist, läßt sich in Eg. (98%) die Jodzahl bestimmen. Je älter das Linoxyn ist, um so deutlicher kann man dabei einen geringen, in Eg. unl. Rückstand erkennen. Wenn ein Erwärmen des Linoxyns in Eg. nötig ist, tritt eine teilweise Acetylierung ein, die aber auf die Best. der Jodzahl keinen Einfluß zu haben scheint. Zu den Bestst. wurde ein guter, in etwa 6 Stunden wachsender, mit 3% gesäht. Bleimanganresinat bei 150° hergestellter Leinölfirnis in dünner Schicht auf mehreren großen Glasplatten ausgebreitet und zur Feststellung der Gewichtszunahme derselbe Firnis gleichzeitig auf dünne, gewogene Glasflöckchen gestrichen, die alle 2 Stdn. gewogen wurden. In gleichen Zeiten wurde von den großen Glasplatten Öl entnommen und die Jodzahl nach

Firniss I:	Firniss	nach 2-stdg.	nach 4-stdg.	nach 6-stdg.	nach 8-stdg.	nach 10-stdg.	nach 12-stdg.
		Trocknen	Trocknen	Trocknen	Trocknen	Trocknen	Trocknen
Jodzahl	153,8	151,6	105,0	73,9	47,3	26,9(?)	—
Gew.-Zunahme in %	—	5,4	10,2	16,8	17,9	18,5	18,6
Firniss II:							
Jodzahl	153,8	136,1	104,0	74,8	48,8	28,1(?)	—
Gew.-Zunahme in %	—	5,1	10,9	16,2	17,4	18,0	18,1

HÜBL bestimmt, die ersten beiden Male in Chlf.-Lsg., nachher in Eg.-Lsg. Die obigen Tabellen enthalten die gefundenen Zahlen.

Von 3 Sorten *Waltonöl* (sogen. Serimöl) waren 2 zll. in Eg., diese hatten Jodzahlen von 53,2 u. 49,7, entsprechend dem von LEWKOWITSCH (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 9. 51) für festes Leinöl gefundenen Werte 52,2. Bei *Holzölfirnissen* mit den Jodzahlen 148,8, bezw. 144,9 wurden diese nach 2-stdg. Trocknen zu 143,1, bezw. 138,9 bestimmt; die Gew.-Zunahme in % wurde nach 2-stdg. Trocknen zu 0,9, bezw. 0,6, nach 4-stdg. Trocknen zu 4,2, bezw. 5,0% ermittelt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 260—62. November. Lab. d. chem. Fabrik Dr. F. WILHELMI, Leipzig-R.)
ROTH-Cöthen.

Jalowetz, *Die Ablüderung, eine Fehlerquelle bei der Malzanalyse*. Der von NIEMCZYK (S. 1000) gerügte Fehler, der durch ungleichmäßiges Abflauen entstehen soll, kann bei richtiger Ausführung der Analyse nicht eintreten, da nach Vorschrift die Würze „ganz ablaufen“ soll. — Vf. verwendet das Filter 588 von SCHLEICHER und SCHÜLL. (Webschr. f. Brauerei 27. 521. 8/10. Wien. Inst. f. Gärungsindustrie.)
PINNER.

E. Niemczyk, *Die Ablüderung, eine Fehlerquelle bei der Malzanalyse*. (Vgl. S. 1000.) Neue Verss. des Vf. ergaben, daß der Wassergehalt der Filter mit ihrer Masse steigt, also die Verschiedenheit des Filters Fehler bedingt. Vf. polemisiert dann gegen JALOWETZ (vgl. vorstehendes Ref.). (Webschr. f. Brauerei 27. 551—52. 22/10. Aktienmalzfabrik Landsberg. Bez. Halle.)
PINNER.

Otto Reinke, *Bestimmung der Schwefelung im Malz*. Die Prüfungen der Malzauszüge mit Zn u. H_2SO_4 geben oft Bräunungen des Bleipapiers. Destilliert man solche Auszüge mit Phosphorsäure im CO_2 -Strom bei vorgelegter Jodlsg., so kann man SO_2 als Bariumsulfat bestimmen. Findet trotz der Braunfärbung keine Bariumfällung statt, so liegt die Ursache zur Färbung nicht in der Schwefelung. Malze, die über 0,001% SO_2 enthalten, erklärt der Vf. für geschwefelt. Für die Prüfung verwendet der Vf. einen zu diesem besonderen Zweck von MÜLLER-URI-Braunschweig angefertigten Kolben. (Chem.-Ztg. 34. 1159. 1/11.)
BLOCH.

Martin Hirschberg, *Zur Funktionsprüfung des Pankreas*. Vf. bespricht die Prüfung des Pankreas auf Lipase und Trypsin. Für den *Nachweis des amylolytischen Enzyms* im Stuhl wendet Vf. folgende Methode an. Eine abgewogene Menge des Stuhles wird mit 1%ig. NaCl-Lsg. verrieben, die Aufschwemmung in graduierten Röhrechen zentrifugiert und die abgeschiedene Fl. zur Prüfung auf Enzymen benutzt. Zu diesem Zwecke werden abnehmende Mengen des Kotextraktes mit je 5 ccm einer 1%ig. Stärkelsg. gemischt; letztere wird aus „löslicher Stärke KAHLBAUM“ in der Wärme bereitet. Das Gemisch von Stärke und Kotextrakt wird 24 Stdn. bei 38° digeriert; die Röhrechen mit dem Gemisch werden dann mit W. gleichmäßig aufgefüllt und zu jedem $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. hinzugefügt. Je nach dem Grade der stattgehabten Spaltung der Stärkelsg. kann man colorimetrisch die einzelnen Phasen von Achroodextrin, Erythrodextrin bis zu der Verdünnung verfolgen, in der die Blaufärbung der unveränderten Stärke die anderen Farbtöne verdeckt. Diese Verdünnung kann man als Maßstab für die diastatische Kraft des Kotextraktes annehmen, indem man sie auf 1 ccm des Extraktes für 5 ccm der Stärkelsg. berechnet. Ebenso läßt sich die diastatische Wrkg. des Urins messen. (Dtsch. med. Wochenschr. 36. 1992—97. 27. 10. Berlin. II. Med. Abtlg. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.)
PROSKAUER.

Ernest J. Parry, *Verfälschtes Sternanisöl*. Vf. untersuchte verschiedene Proben von *Sternanisöl*, die etwa folgende Konstanten hatten: D_{20}^{20} 0,9675—0,9740, $n_D^{20} = 1,5460$ —1,5475; F. 12—15°, E. 10,5—12°; $\alpha_D = -0^\circ 15'$ bis $+0^\circ 35'$. Ein Muster von einer größeren Abladung wurde fraktioniert und zum Vergleich daneben ein reines Öl; es ergab sich dabei, daß alle Fraktionen des verfälschten Öles niedrigeren Brechungsindex und niedrigeren F. hatten, als die entsprechenden Fraktionen des reinen Öles, zudem betrug die Menge des zwischen 225 und 235° Übergehenden nur 69% gegen 87% bei dem reinen Öl. Danach und nach dem eigentümlichen Geruch u. Geschmack des verdächtigen Öles glaubt Vf. auf eine Verfälschung mit einer Campherölfraction schließen zu dürfen. (The Chemist and Druggist 77. 687. 5/11.) HELLE.

Technische Chemie.

F. M. Feldhaus, *Die alte Löttechnik*. Vf. bringt eine geschichtliche Beschreibung der alten Löttechnik. (Chem.-Ztg. 34. 1133—34. 25/10. Friedenau.) ALEFELD.

A. Haury, *Die Gewinnung von Alkohol und weinsaurem Kalk aus griechischen Korinthen*. Vf. beschreibt das in Griechenland übliche Diffusionsverf. zur Gewinnung einer Maische zur Bereitung von Alkohol aus Korinthen, die zu Speisezwecken unbrauchbar sind. Die zerschnittenen Korinthen werden in Holzbottichen mit W. von 100° ausgelaugt. — Aus der Schlempe wird die Weinsäure durch Kalkmilch als Ca-Salz abgeschieden. Dabei bleibt die Malonsäure als K- oder Ca-Salz in Lsg. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 33. 525—26. 27/10.) PINNER.

Ed. Moufang, *Zur Frage des Heißweichprozesses*. Die Unters. von GOLDACKER (vgl. S. 847) hat nicht die Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen Gerstensorten berücksichtigt, seine schlechten Erfahrungen beruhen auf der schematischen Anwendung derselben Temp. für alle Gersten. — Vf. polemisiert ferner gegen persönliche Angriffe von BLEISCH. (Wehschr. f. Brauerei 27. 549—51. 22/10.) PINNER.

J. Jais und C. Kreuzer, *Gersten der Ernte 1910*. In Fortsetzung der früher mitgeteilten Analysen (vgl. S. 2341) ergeben neue Bestst. folgende Mittelwerte:

Zahl der Analysen	Herkunft	Wasser	Trockensubstanz von		
			Stärke	Stickstoff	Eiweiß
37.	Bayern	16,19	60,82	1,88	11,75
34.	Ungarn	13,74	59,88	1,92	12,00
9.	Böhmen	15,20	62,02	1,74	10,88
4.	Norddeutschland	14,73	61,40	1,81	11,31
13.	Unbek. Herkunft	15,21	60,72	1,88	11,75

(Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 509—11. 22/10. München. Wiss. Stat. für Brauerei.) PINNER.

C. Bleisch, *Über das Nachtrocknen von Malz*. Wasserreiche Malze lassen sich leichter nachtrocknen als wasserarme. Deshalb ist das von OPITZ u. SCHÖN (vgl. S. 1101) empfohlene Nachtrocknen hauptsächlich bei Verarbeitung von Kaufmalz vorteilhaft. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 511—13. 22/10.) PINNER.

P. Mahler und J. Denet, *Über die Gegenwart einer kleinen Menge Kohlenoxyd in der Atmosphäre der Kohlenbergwerke*. Die von P. MAHLER (S. 426) bei der

Unters. der Einw. eines langsamen Luftstromes auf Kohle bei Temp. unterhalb 100° erhaltenen Resultate haben die Vff. veranlaßt, die Atmosphäre einiger Steinkohlengruben des Pas-de-Calais auf ihren CO-Gehalt zu untersuchen. Gefunden wurden im Mittel 0,002 Vol.-%, im Maximum 0,004% (an einer Förderstelle), im Minimum 0,00% (in einem Gang). Das Maximum an CO korrespondiert mit dem Minimum (0,00%) an schlagenden Wettern, das Minimum an CO mit dem Maximum (0,8%) an solchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 645—47. [10/10.*]) DÜSTERB.

Ed. Graefe, *Die schottische Schieferteerindustrie*. Bericht über die Dest. von Schiefer zwecks Gewinnung von Ölen, Paraffin, Wachs usw. (Petroleum 6. 69 bis 79. 19/10.) BLOCH.

Patente.

Kl. 16. Nr. 228549 vom 13/11. 1908. [10/11. 1910].

Nils Abraham Langlet, Gothenburg, Schweden, *Verfahren zum Aufschließen von Phosphaten durch Ammoniumsalze*. Es wird das beim Aufschließen entwickelte Ammoniak durch Umsetzung mit den gleichfalls gebildeten Kalksalzen in das ursprünglich angewendete Ammoniumsalz behufs Herbeiführung von dessen Kreislauf übergeführt. Wenn II. *Monocalciumphosphat* gewonnen werden soll, so ist ein Ammoniumsalz zu wählen, dessen S. mit Calcium ein wl. Salz bildet (z. B. Ammoniumsulfat); wenn dagegen das wl. *Dicalciumphosphat* gebildet werden soll, so muß die S. des Ammoniumsalzes mit Calcium ein ll. Salz (z. B. Chlorealcium) bilden.

Kl. 17g. Nr. 228487 vom 16/1. 1910. [12/11. 1910].

Gotthold Hildebrandt, Spandau-Tiefwerder, *Verflüssigungs- und Trennungsapparat für Gase von niederem Siedepunkt*. Die Röhren, in denen die Destillation oder Verflüssigung erfolgt, bestehen aus Gummi, Kautschuk, Guttapercha oder ähnlichen, bei gewöhnlicher Temp. biegsamen Stoffen.

Kl. 21f. Nr. 228286 vom 16/7. 1908. [8/11. 1910].

Regina-Bogenlampenfabrik, G. m. b. H., Köln-Sülz, *Glühlampenfäden aus Wolframmetall und Verfahren zu seiner Herstellung*. Das Material für die Glühfäden kann hergestellt werden, indem man feinstes Wolframmetallpulver oder feinstes, schwach oxydiertes Wolframmetallpulver auf Körper der *Pyridin-* oder *Chinolin-*gruppe einwirken läßt, wobei es sich zeigt, daß eine gewisse Menge dieser Körper von dem Wolframmetallpulver etc. rapid absorbiert wird, und zwar um so mehr, je niedriger die Temp. bei der Einw. ist. Das Wolfram bindet je nach den Reaktionsbedingungen 6—10% Pyridin oder Chinolin. Die Prodd. lassen sich im Vakuum ohne Veränderung auf 200° erhitzen; bei 300° spaltet sich das angelagerte Pyridin im Vakuum oder im Wasserstoffstrom wieder ab. Erhitzt man im Sauerstoffstrom, so erhält man neben Wolframsäure W., Kohlensäure u. Stickstoffoxyde.

Kl. 21f. Nr. 228555 vom 30/6. 1909. [11/11. 1910].

Karl Ritzmann und Mieczyslaw Wolfke, Breslau, *Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Metalldampflicht*. Unter Verwendung von bei gewöhnlicher Temp. starren Legierungen sind in der Nähe der Kathode Substanzen, wie CaO, SrO u. BaO angebracht, die bei hohen Temp. Negativelektronen schaffen.

Schluß der Redaktion: den 21. November 1910.