

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 25.

21. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Antonio Garbasso, *Über die Struktur der materiellen Atome*. Der Vf. gibt eine Übersicht über die von THOMSON, STONEY u. a. entwickelten Anschauungen über die Struktur des Atoms sowie über die Vorstellungen, die man sich von dem Zusammenhang zwischen dieser Struktur und der Struktur der Spektren gemacht hat. Im Anschluß daran werden mechanische Modelle beschrieben, welche die von KIRCHHOFF und BUNSEN beobachteten Erscheinungen bei der Spektralanalyse wss. Lsgg. von *Didym*verb. wiedergeben. Die Apparate bestehen im wesentlichen aus einem System von zwei übereinander angeordneten Pendeln, deren Schwingungen auf einer rotierenden Walze durch einen Stift reproduziert werden. Die Koppelung der Spektrallinien läßt sich wiedergeben durch Gleichungen, die mit den Bewegungsgleichungen des Pendelapp. gewisse Ähnlichkeit haben. (Ion 2. 396—408. Oktober. Genua.)
BUGGE.

F. H. Loring, *Sich wiederholende Zahlen bei den Atomgewichtswerten*. Bei Betrachtung der neuesten Atomgewichtszahlen fällt auf, daß die in der Einheit auftretende Zahl häufig in der zweiten Dezimale wiederkehrt, wie z. B. 107, 87 (Ag), 35, 454 (Cl), 39, 09 (K) etc. (Chem. News 102. 228—29. 4/11. London WC.)
HENLE.

M. F. Schwers, *Neue Beiträge zum Studium der Lösungen. II. Änderungen der Dichte binärer Mischungen mit der Temperatur*. Vf. untersucht im Anschluß an seine erste Mitteilung (S. 1532) die Änderungen der D. binärer Mischungen mit der Temp. und findet bei einer großen Anzahl von Substanzen in Mischung mit W. oder mit anderen Lösungsmitteln, daß die Volumenänderungen mit der Temp., wenn man sie in % des ursprünglichen Volumens ausdrückt, sich graphisch durch sinoide Kurven mit charakteristischen Knicken darstellen lassen. In ähnlicher Weise ist der calorische Effekt, der bei der Mischung zweier Körper auftritt, von der Mischungstemp. abhängig. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 937—40. 5/11. [Juli.] Lüttich. Inst. f. allgem. Chem.)
LÖB.

Arthur E. Hill, *Die Inkonzanz des Löslichkeitsproduktes*. Es wurde die Löslichkeit von *Thallochlorid* in essigsäuren Lsgg. bei wechselnden Konzentrationen und von *Tetramethylammoniumjodid* in Kaliumhydroxydlsgg. bestimmt, außerdem noch die elektrische Leitfähigkeit von *Tetramethylammoniumjodid* gemessen. Es zeigt sich, daß der Wert des Löslichkeitsprod. abnimmt, während die Gesamtkonzentration der vorhandenen Elektrolyte abnimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1186—93. Oktober. [11/7.] New-York. Univ. HAVEMEYER Chem. Lab.)
LEIMBACH.

J. E. Mills und Duncan Mac Rae, *Über Oberflächenenergie und Oberflächenspannung*. In einer Arbeit über die Theorie der Capillarität (Proc. Royal Soc. London 81. 21; C. 1908. II. 1969) ist WHITTAKER empirisch zu folgendem Schluß gekommen: Die Oberflächenenergie einer Fl. in Berührung mit ihrem eigenen
XIV. 2.

Dampf ist bei jeder Temp. dem Prod. aus der inneren latenten Wärme und der absoluten Temp. proportional. In anderer Form: $E : T\lambda = \text{konstant}$, wo E die Gesamtenergie pro qcm der Oberflächenschicht, λ die innere Verdampfungswärme bedeutet. Vff. haben die experimentelle Basis dieser Beziehung einer erneuten Unters. unterzogen und aus Werten, welche sie für *Äthyläther*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Benzol*, *Chlorbenzol*, *Methylformiat*, *Äthylacetat*, *Wasser*, *Essigsäure*, *Methyl- und Äthylalkohol* gefunden haben, den Nachweis geführt, daß das Anwachsen der Konstanten nahe der kritischen Temp. seine wesentliche Ursache nicht in einer fehlerhaften Best. der Verdampfungswärme haben kann. Vielmehr hat sich gezeigt, daß die von WHITTAKER aufgestellte Beziehung nur angenähert gültig ist. Es muß beachtet werden, daß die sog. Flüssigkeitsoberfläche in Wirklichkeit die Resultante aus zwei Oberflächenschichten ist, einmal der Fl. u. dann ihres Dampfes, mit entgegengesetzt gerichteten Kräften. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1162—76. Oktober. 25/7. Chapel Hill, N. C.)

LEIMBACH.

G. Friedel und F. Grandjean, *Lehmans anisotrope Flüssigkeiten*. (Vgl. S. 711.) Nachzutragen ist, daß die Vff. „Fl. mit Kernen“ und „Fl. mit Kegelstruktur“ [liquides à noyaux u. liquides à cônes] unterscheiden, von denen die ersteren den fl., die letzteren den fließenden Krystallen entsprechen. Die besten Typen der Fl. mit Kegelstruktur sind: *Äthylazoxybenzoat* und *Äthylazoxycinnamat*, deren optische Eigenschaften bei gekreuzten Nicols eingehend beschrieben worden. Diese Körper stehen den Krystallen noch ferner, als die S. 711 behandelten: man beobachtet dunkle Flecken mit sehr schwacher Doppelbrechung, event. mit schwarzem Achsenkreuz. Diese dunklen Flecke sind nicht durch Homöotropie zu erklären; man beobachtet sie am schärfsten da, wo kein Kontakt mit dem Glas, also keine Gleichrichtung statthat. In diesen dunklen Flecken beobachtet man die stark auf das polarisierte Licht wirkenden „Kegel“. LEHMANN hat die Kegel teils als Sphärolithe, teils als gekreuzte Krystalle beschrieben. An den Grenzen der Kegel tritt, wie bei den Zellwänden der früher beschriebenen Fl., Totalreflexion ein. Suspendierte Staubeilchen führen in den Fl. mit Kegelstruktur keinerlei Bewegungen aus. Die kleinen anisotropen Teilchen, die sich beim Abkühlen in der isotropen Fl. bilden, sind inhomogen, haben keinen Krystallearakter u. nicht die Symmetrie von Krystallen.

Sowohl die Fl. mit Kernen, wie die mit Kegelstruktur repräsentieren eine neue Erscheinungsform der Materie, die ebensowenig mit den Krystallen wie mit den isotropen Fl. zu tun hat. Man hat, als man sie unter die Krystalle rechnete, voreilige Schlüsse gezogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 442—44. 8/8. [1/8.*])

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Friedel und F. Grandjean, *Die Flüssigkeiten mit Kegelschnittstruktur* (*Les liquides à coniques focales*). Die im vorst. Ref. enthaltene Bezeichnung „Fl. mit Kegelstruktur“ kann nicht aufrecht erhalten werden, da die Kegel nur eine von vielen Erscheinungsformen sind. Es kommen auch Ellipsen u. Hyperbeln vor. Die Einzelheiten in der Beschreibung der Formen und ihrer Zusammenhänge entziehen sich jeder kurzen Wiedergabe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 762—65. 31/10.)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. Schoep, *Filtration kolloidaler Lösungen. Bemerkung über ein neues Filter*. Die Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden: 1. Die Zugabe einer geringen Menge Glycerin zu einer äther-alkoh. Lsg. von *Nitrocellulose* erhöht die Permeabilität der Kollodiummembran. 2. Durch Hinzufügen von Glycerin u. Ricinusöl in bestimmten Verhältnissen zu einer äther-alkoh. Lsg. von *Nitrocellulose* erhält man eine Membran, welche getrocknet für einige kolloidale Lsgg. ohne Druck als Ultrafilter

funktioniert. 3. Wenn man Kolloide nach abnehmender Teilchengröße ordnet, findet man, daß, je mehr sich eine kolloidale Lsg. von Preußischblau (an der Spitze der Liste) entfernt, desto mehr die in Filter enthaltene Glycerinmenge zu verringern ist, um die Teilchen zurückzuhalten. 4. Die Wirksamkeit des Filters ist durch die Teilchengröße von Preußischblau und Arsensulfid begrenzt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 354—67. Okt. [22/9.]) LÖB.

W. P. Jorissen und **H. W. Woudstra**, *Etwas über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Kolloide*. Zunächst eine historische Übersicht, dann Mitteilung eigener Verss. mit *Eisenoxyd*sol. Im Aussehen einer gleich bereiteten bestrahlten und unbestrahlten Eisenoxydsg. zeigte sich kein Unterschied; wohl aber wurde eine mit Radium bestrahlte Lsg. durch Zusatz einer Natriumnitratlg. in 20 Stdn. zum *Koagulieren* gebracht, wo die andere Lsg. noch völlig hell blieb. Auch war die Grenzkonzentration, bei der Salze, wie Kaliumsulfat, Koagulation hervorriefen, niedriger in bestrahlten als in unbestrahlten Lsgg. (Chemisch Weekblad 7. 941—48. 29/10. [Aug.] Leiden und Helder.) LEIMBACH.

Arthur B. Lamb, *Das Potential des Eisens aus Gleichgewichtsmessungen berechnet*. Das Potential des Eisens gegenüber einer molekularen Normalogg. von Ferroionen beträgt 0,192 Volt, wenn man die Kalomelektrode zu $-0,564$ Volt annimmt. Diese vom Vf. aus Gleichgewichtsmessungen von BAUR und GLAESSNER (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 358; C. 1903. I. 1110), und SCHENCK, SEMILLER und FALCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1708; C. 1907. I. 1614), sowie aus dem LE CHATELIERschen Wert für die Bildungswärme von Ferrooxyd = 64,400 cal. bei 17° und konstantem Vol. berechnete Zahl stimmt gut überein mit einem von RICHARDS u. BEHR (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 334; C. 1907. I. 1175) mitgeteilten, und der mögliche Fehler beträgt höchstens 3 Zentivolt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1214—20. Oktober. [20/6.] New-York. City. Univ. HEIGHTS.) LEIMBACH.

A. Reyhler, *Die Elektrophorese des Kienrußes*. In alkal. Medium ist die Elektrophorese der Stromrichtung entgegengesetzt gerichtet (Anaphorese). Dieselbe bleibt in ganz schwach sauren Medien bestehen; bei höherer Acidität wird die Stabilität der Suspensionen zerstört, so daß die Kataphorese nicht zu beobachten ist. (Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 345—54. Okt. [9/9.]) LÖB.

D. Reichinstein, *Die oszillographische Untersuchung einiger elektrolytischer Vorgänge. III. Mitteilung*. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 913; C. 1910. I. 225.) Die nach der früher beschriebenen Methode angestellten Verss. beziehen sich auf die Messung der Polarisation während der elektrolytischen *Gasentw. an Platin und Palladiumelektroden*, ferner auf die *anodische Auflösung unedler Metalle*. Da man mit dem Oszillographen im Gegensatz zu den älteren Methoden die Momentanwerte der Polarisation erhält, so wird diese Methode als eine mikroskopisch-kinetische bezeichnet. Es ergab sich stets eine beträchtliche Polarisation, auch bei den sogenannten umkehrbaren Vorgängen, die nur dadurch erklärt werden kann, daß die chemischen Rkk. an den Elektroden u. die elektrischen Vorgänge nicht synchron verlaufen, so daß die ersteren den letzteren nachhinken. Im einzelnen ergibt sich, daß die B. des gasförmigen Wasserstoffes an blankem Pt viel rascher vor sich geht, als die B. von Sauerstoff unter gleichen Bedingungen; sehr kleine Zusätze zum Palladium, z. B. von Zink, rufen starke Veränderungen des Polarisationszustandes hervor, möglicherweise infolge der B. einer Übergangsschicht. Eine einwandfreie einheitliche Erklärung dieser Polarisationserscheinungen ist zurzeit noch nicht möglich. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 916—44. 1/11. [29/8.] Zürich.) SACKUR.

N. Hesehus, *Über einseitige Leitfähigkeit der Elektrolyte im Falle ungleicher Elektroden*. Alle bisherigen Unterss. über Dissymmetrie elektrischer Entladungen im Falle ungleicher Elektroden haben ergeben, daß bei geringen EMKK. die Stromstärke größer wird, falls man die kleinere Elektrode (Spitze) zur Anode macht; bei großen Potentialunterschieden findet das Gegenteil statt. Vf. versucht, diese Tatsache auf den Elektronenstrom zurückzuführen, der im ersteren Falle von der größeren Elektrode ausgeht. Bei großen Stromintensitäten wird die kleine Elektrode (Spitze) aber stark erhitzt, und der Elektronenstrom ändert seine Richtung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. Phys. Teil. 343—48. 2/11.) V. ZAWIDZKI.

T. H. Laby, *Konstantentabellen der Ionisation und der Radioaktivität*. (Ion 2. 341—59. — C. 1910. II. 1018.) BUGGE.

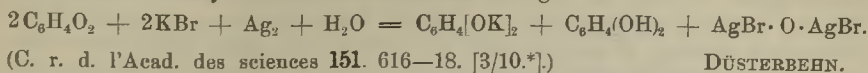
Antonio Garbasso, *Die Bewegung der Elektronen im magnetischen Felde*. Die Arbeit enthält eine analytische Behandlung des Falles, daß sich ein Elektron unter der Wrkg. von zentralen Kräften bewegt, und ein gleichförmiges magnetisches Feld senkrecht zur Lage der Bahn erregt wird. (Ion 2. 314—17. Oktober.) BUGGE.

L. Begemann, *Zur experimentellen Bestimmung der Ladung des Elektrons*. Der Vf. bespricht die THOMSONSche und die WILSONSche Methode zur Best. von e . Eigene Bestst. (1908), bei denen die Geschwindigkeit an individuellen Tröpfchen oder Anhäufungen ermittelt wurde, führten für e zu Werten zwischen $3,47$ — $5,85 \times 10^{-10}$ (Mittel: $4,54 \times 10^{-10}$) E. S. E. Es wurden auch Daten für positiv geladene Tröpfchen gefunden, aus denen hervorgeht, daß die Einheit positiver Ladung in der Größenordnung dieselbe ist wie die der negativen. Neuere Bestst. von e nach der „*Wolkenmethode*“ führten zu dem Mittelwert $4,65 \times 10^{-10}$ E. S. E. Genaueres über Versuchsanordnung und Ausführung der Methode siehe im Original! (Ion 2. 377—88. Oktober.) BUGGE.

W. H. Idzerda, *Über den Ritterspekt und die Solarisation*. Antwort an Herrn K. Scharum. (Vgl. S. 130.) Die Notiz enthält einige polemische Bemerkungen über die in der Überschrift bezeichneten Gegenstände, sowie über die ELDER-SCHAUMSche Hypothese, die Erscheinungen an Silberhaloiden mit Hilfe der chemischen Dynamik zu erklären. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 103—4. Oktober. [Mai.] s'Gravenhage.) SACKUR.

A. und L. Lumière und Seyewetz, *Einwirkung der Chinone und ihrer Sulfosäuren auf die photographischen Silberbilder*. Benzochinon und das Na-Salz der Benzochinonsulfosäure bilden in saurer Lsg. ein l. Ag-Salz und oxydieren das Ag der photographischen Platten, wobei sich das Ag_2O in dem Maße seiner B. in der freien S. gemäß der Gleichung: $C_6H_4O_2 + H_2SO_4 + Ag_2 = C_6H_4(OH)_2 + Ag_2SO_4$ löst. Diese Rk. bildet ein neues Mittel zur Abschwächung von Silberbildern, und zwar wirkt dieser *Abschwächer* in gleicher Weise wie Ammoniumpersulfat, d. h. die dichten Stellen des Bildes werden vor den Halbtönen abgeschwächt. Die beste Lsg. ist eine solche von 20 g Benzochinon und 5 g H_2SO_4 in 1000 cem W. Will man die Abschwächung beenden, so spült man die Platte ab und badet sie in einer 20%igen $NaHSO_5$ -Lsg. — In Ggw. von Alkalibromid oder -chlorid wirkt Benzochinon oder das Na-Salz der Sulfosäure in wss. Lsg. als *Verstärker* der Silbernegative, wobei dieselben beim Benzochinon eine rötlichbraune, beim Na-Salz der Sulfosäure eine gelblichbraune Färbung annehmen. Die Verstärkung ist beim Benzochinon eine intensivere, als beim Na-Salz der Sulfosäure. Am besten wirkt eine Lsg. von 5 g Benzochinon und 25 g KBr in 1000 cem W. Die gleiche Lsg.

kann auch zum Tönen der Glasdiapositive u. Bromsilberpapierbilder dienen, wobei Töne vom bräunlichen Schwarz bis Sepia entstehen. Möglicherweise bildet sich hierbei ein Silberoxybromid im Sinne der Gleichung:



M. Pier, *Spezifische Wärmen und Gasgleichgewichte nach Explosionsversuchen*. II. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 546; C. 1909. II. 675.) Die früheren Versuche wurden auf die Explosion von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen ausgedehnt. Bei Verss. mit Acetylen ergab sich, daß die aus den spezifischen Wärmen und der Druckerhöhung während der Explosion berechnete Verbrennungswärme viel kleiner ist, als die Angaben von BERTHELOT u. anderer Forscher. Deswegen wurde die *Verbrennungswärme* in der BERTHELOTSchen Bombe neu bestimmt, und zwar zu 289030 cal. Die berechneten Werte sind jedoch immer noch etwas kleiner als diese Zahl, wahrscheinlich infolge der B. eines endothermen Prod. aus CO_2 und H_2O . Läßt man die Explosion des Acetylen in Ggw. eines Überschusses von Kohlendioxyd vor sich gehen, so kann man aus den Beobachtungen die spezifische Wärme C_v dieses Gases berechnen, u. zwar zu:

$$C_v = 6,800 + 3,3 \cdot 10^{-3} t - 0,95 \cdot 10^{-6} t^2 + 0,1 \cdot 10^{-9} t^3.$$

Diese Formel gilt bis 2110° und gibt auch die bis 1400° gültigen Werte von HOLBORN und HENNIG (Ann. der Physik [4] 23. 843; C. 1907. II. 1585) wieder. Durch den Zusatz von Sauerstoff zum Explosionsgemisch kann man die *spezifische Wärme des Sauerstoffes* bestimmen, u. zwar völlig übereinstimmend mit den Werten, die in der früheren Abhandlung für Stickstoff gefunden waren. Durch die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff wurde die spezifische Wärme von Schwefeldioxyd gleich der des Kohlendioxyds bei allen Temp. gefunden.

Weitere Verss. über die Verbrennung von Kohlenoxyd, sowie die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes konnten rechnerisch noch nicht endgültig verwertet werden. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die spezifische Wärme der Kohlensäure bei höheren Temp. der oben mitgeteilten Formel nicht folgt, u. daß, wie bereits oben erwähnt, Kohlendioxyd u. Wasserdampf eine endotherme Verb. miteinander bilden. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 897—903. 1/11. [16/6.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Theodore W. Richards, Allen W. Rowe und **L. L. Burgess**, *Die adiabatische Bestimmung von Lösungswärmen von Metallen in Säuren. Teil II. Die Verdünnungswärme der sauren Lösungen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 431; C. 1910. I. 2059.) In besonders konstruiertem App., dessen Beschreibung sich im Original findet, wurde die Verdünnungswärme von Salzsäure $\text{HCl} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HCl} \cdot 8,8\text{H}_2\text{O}$ auf $\text{HCl} \cdot 200\text{H}_2\text{O}$ zu 0,556, bezw. 1,330 Cal. bestimmt. Auch wurden die Verdünnungswärmen von Lsgg. ermittelt, die beim Auflösen von Zink, Aluminium, Cadmium und Eisen im Überschuß konzentrierter S. erhalten wurden. Die Substitution von Salz an Stelle der S. beeinflusste besonders im Falle von Zn und Cd die Verdünnungswärme sehr deutlich. Aus den so erhaltenen Daten sind die Lösungswärmen von 1 Grammatom auf die genau theoretische Menge $\text{HCl} \cdot 200\text{H}_2\text{O}$ wie folgt berechnet worden: Zink 36,6 Cal. (18°), Aluminium 127,0 Cal., Magnesium 110,2 Cal., Cadmium 17,2 Cal., Eisen 20,8 Cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1176—86. Oktober. [8/7.] HARVARD Univ. Chem. Lab.) LEIMBACH.

Kasimir Fajans, *Über die stereochemische Spezifizität der Katalysatoren. Antwort auf die Entgegnung des Herrn L. Rosenthaler.* (Vgl. S. 861.) Die Haupt-

grundlage der nur kurzen Erörterungen des Vf. über das *d*-Benzaldehydcyanhydrin (S. 134) war die von ROSENTHALER selbst früher vertretene Ansicht, daß die beschleunigende Wirkung des Emulsins auf die Nitrilbildung nichtaktivierenden Ca-, Mg- und K-Salzen zukommt, die also die B. beider Antipoden gleichschnell beschleunigen müssen. Wenn nun aber das *d*-Nitril, wie später festgestellt wurde, vom Emulsin schneller zersetzt wird als das *l*-Nitril, u. demnach im Gleichgewicht das erstere über das letzte stark überwiegt, so kann man wohl neben den Salzen die Existenz eines Ferments, wie ROSENTHALER es annimmt, für gegeben halten. Nicht verstehen kann Vf., warum ROSENTHALER die Fermentwrkg. nicht als eine katalytische bezeichnet, hält es aber im übrigen für wünschenswert, daß dieser interessante Fall eines asymmetrischen Gleichgewichts, an welchem Fermente beteiligt sind, quantitativ untersucht wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **75**. 232—34. 1/11. [20/9.] Bad Reichenhall.)

LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Otto Schmatolla, *Die Herstellung des reinen (medizinischen) Wasserstoffsperoxyds*. (Vgl. auch SCHMATOLLA, Pharmaz. Ztg. **50**. 641; C. **1905**. II. 705.) Vf. beschreibt ausführlich die Herst. des medizinischen H_2O_2 aus BaO_2 . (Pharmaz. Ztg. **55**. 888—89. 2/11.)

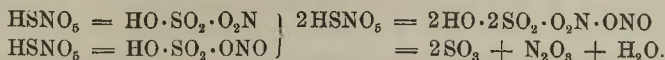
ALEFELD.

J. Carvalho, *Elektrische Reinigung und elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Schwefeldioxyd*. Stellt man zwischen Platinelektroden, welche in reines, luftfreies, fl. SO_2 tauchen, in einem verschlossenen Gefäß eine konstante Potentialdifferenz V von etwa $\frac{1}{100}$ Volt her, so daß die Polarisationswrkgg. zu vernachlässigen sind, so geht durch die Fl. ein Strom I , welcher mit der Zeit kleiner wird, zuerst rasch abnimmt, dann langsamer, und sich schließlich einem Grenzwert nähert. Am Anfang bräunt sich die negative Elektrode ein wenig. Ändert man die Spannung, so wird der Strom zuerst stärker und dann wieder geringer. Dieser Wechsel der Stromstärke ist eine Folge der Veränderung des spezifischen Widerstandes der Fl. Es wird so eine gute chemische Reinigung erzielt, wie beim Hexan (JAFFÉ, Ann. der Physik [4] **28**. 326; C. **1909**. I. 1084) und beim Äthyläther (SCHRÖDER, Ann. der Physik [4] **29**. 125; C. **1909**. I. 1924). Ließ man bei einer Spannung von 2350 Volt 15 Tage lang stehen, so war die Anfangsstromstärke $111 \cdot 10^{-6}$ Amp., die Stromstärke nach 8 Tagen (Endstromstärke) $0,3 \cdot 10^{-6}$ Amp. Die Endleitfähigkeit folgt bis etwa 100 Volt dem OHMSchen Gesetz. Von dieser Spannung ab wächst I viel weniger schnell an; die Kurve ist sehr stark von der Temp. abhängig, die Leitfähigkeit gehorcht nun Gesetzen, welche an die der Leitfähigkeit von Gasen erinnern. Spezifischer Widerstand $\rho = \frac{RS}{l}$ ($S = r$ qcm, $l = 0,5$) bei 100 Volt $7,6 \cdot 10^6$ Ohm/cm, bei 2350 Volt $4,9 \cdot 10^{10}$ Ohm/cm, bei 4000 Volt $5,0 \cdot 10^{10}$ Ohm/cm. Der Wert $7,6 \cdot 10^9$ ist etwa 700-mal so groß als der Wert $1,1 \cdot 10^7$ von WALDEN u. CENTNERSZWER (Bull. Acad. St. Pétersbourg [5] **15**. 17; Ztschr. f. physik. Ch. **39**. 514; C. **1902**. I. 343. 556), der nach KOHLRAUSCH bestimmt war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 717—19. [24/10.*])

BLOCH.

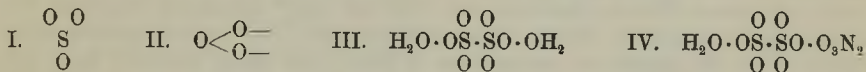
Konrad W. Jurisch, *Über die Konstitution der Webersäure*. (Vgl. Chem. Ind. **33**. 187; C. **1910**. I. 1943.) Der Vf. kritisiert die bisherigen Annahmen über die Konstitution der Webersäure (Bleikammerkrystalle), $HSNO_2$. Sie wurde von MICHAELIS und SCHUMANN und später von RASCHIG als Nitrosulfosäure, $(NO_2)SO_2(OH)$, von LUNGE als Nitrosylschwefelsäure, $(ONO)SO_2(OH)$, angegeben. Beide Formeln können

nicht richtig sein. Addiert man beide, so erhält man für die von WEBER zuerst in ihrer richtigen Zus. angegebenen S., welche bimolekular ist, die richtige Konstitutionsformel, wie sie auch WEBER angegeben hat:



Die Webersäure kann also aufgefaßt werden als ein Doppelmolekül Schwefelsäure, $2\text{H}_2\text{SO}_4$, in welchem die Hälfte des H_2O durch N_2O_3 ersetzt ist.

Aus thermochemischen Berechnungen ergibt sich, daß die Typenformel der Schwefelsäure, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, den chemischen und physikalischen Tatsachen nicht entspricht. Die Schwefelsäure enthält weder das Radikal SO_2 , noch die zwei Hydroxylgruppen OH. Denn die B. der Schwefelsäure im Fabrikbetrieb findet unter Verdichtung und Entbindung von Wärme statt, welche man durch Verdampfung von W., durch Leitung und Ausstrahlung beseitigen muß. An keiner Stelle wird diejenige Wärmemenge oder die ihr äquivalente sonstige Energiemenge zugeführt, welche aufgewendet werden muß, um SO_3 in SO_2 und O zu spalten. Folglich besteht in der Schwefelsäure die Atomgruppe SO_3 . Darin ist S der Zentralkörper, welcher drei halb so schwere O-Atome gefesselt hält (I.). Die Anordnung ist räumlich zu deuten, etwa in Form eines verschobenen Tetraeders, da das S-Atom dem gemeinsamen Schwerpunkt des Systems erheblich näher liegt, als die drei halb so schweren O-Atome. Nimmt man den O als zweiwertig an, so kann man in dieser Gruppe den S als sechswertig annehmen. Dann wäre die Gruppe SO_3 im Sinne WERNERS nach ihren Hauptvalenzen gesättigt. Für sonstige Verbb. dieser Gruppe, z. B. mit H_2O , ständen die Nebenvalenzen zur Verfügung, oder die gegen ein benachbartes Molekül gerichteten Komponenten der Kräfte, welche von den freien Teilen der Oberfläche des S-Atoms ausgehen. Man kommt jedoch auch mit zwei Valenzen des S aus. Denn die während der B. von SO_3 eintretende überaus starke Ver-



drichtung macht es wahrscheinlich, daß der O dabei eine ozonartige Verdichtung erfährt, so daß die Gruppe II. zwei freie Hauptvalenzen bietet, welche durch S gesättigt werden. — Die Schreibweise der Schwefelsäure von BERZELIUS, $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$, feiert jetzt ihre Auferstehung. Diese dualistische Formel kann auch unitarisch H_2SO_4 geschrieben werden, worin aber weder das Radikal SO_2 , als ungesättigte Gruppe aufgefaßt, noch die beiden hypothetischen OH-Gruppen enthalten sind.

Ist in der Schwefelsäure keine OH-Gruppe enthalten, so kann auch keine durch die Nitrogruppe NO_2 ersetzt werden (MICHAELIS-SCHUMANN, RASCHIG). Wenn nach LUNGE die Bleikammerkrystalle nur N_2O_3 enthalten u. er sie mit Permanganat auf ihren Gehalt an N_2O_3 titriert, so enthalten sie weder SO_2 , noch OH, noch NO und auch seine Formel ist nicht annehmbar. Stellt man das Doppelmolekül der Schwefelsäure $2\text{H}_2\text{SO}_4$ im Moment des Entstehens der WEBERSchen Säure dar durch III., so wird, da die übrige gleichzeitig anwesende starke Schwefelsäure einen wasserentziehenden Einfluß ausübt, die Abspaltung der einen H_2O -Gruppe dadurch ermöglicht, daß die Gruppe N_2O_3 an ihre Stelle tritt. Und die Konstitution der WEBERSchen Säure ist IV., die bereits von WEBER selbst aufgestellte (vgl. oben). (Chem.-Ztg. 34. 1065—66. 8/10.)

BLOCH.

Malcolm Percival Applebey, *Die Viscosität von Salzlösungen*. Die Viscositäten wss. Lithiumnitratlsgg. wurden bei 25,01, 18 und 0° unter besonderer Be-

rücksichtigung der sehr verd. Lsgg. bestimmt; die angewandte *viscosimetrische Methode* wird eingehend beschrieben u. theoretisch begründet. Während nun ein Teil der bei 18° erhaltenen Resultate mit den von GRÜNEISEN (Wiss. Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. 4. 151) angegebenen übereinstimmt, folgen die Viscositäten der verdünntesten Lsgg. nicht mehr der GRÜNEISENSchen Formel, deren Gültigkeit demnach beschränkt ist. Diese Abweichungen können darauf zurückgeführt werden, daß bei der Ableitung der Formel der depolymerisierende Einfluß der Ionen auf das Wassergleichgewicht, der also eine Verminderung der Viscosität herbeiführen würde, nicht berücksichtigt worden ist. Um zu einer neuen Formel zu kommen, kann man von der durch mannigfaltige experimentelle Erfahrungen gestützten Annahme ausgehen, daß die Viscosität eine direkte Funktion des mittleren Molekularvolumens ist; das einfachste ist dann, beide Größen direkt proportional zu setzen. Mit Hilfe der Assoziationskonstanten des W. läßt sich nun die Konstante des Gleichgewichtes $(\text{H}_2\text{O})_3 \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O}$ berechnen, die weiter unter Berücksichtigung des mittleren Hydratationszustandes der Ionen die c_1 und c_3 , die Konzentrationen der H_2O und $(\text{H}_2\text{O})_3$ in der Lsg., berechnen läßt; bedeutet dann c_1' und c_3' die Konzentration der H_2O und $(\text{H}_2\text{O})_3$ in reinem W. u. η_0 dessen Viscosität, m Gewichtsnormalität, s Dichte, α elektrolytische Dissoziation und η Viscosität der Lsg., so wird: $\eta/\eta_0 = (c_1' + c_3')/[c_1 + c_3 + m s(1 + \alpha)]$.

Diese Gleichung kann nicht direkt experimentell geprüft werden; doch gibt sie für das Viscositätsinkrement: $(\eta/\eta_0 - 1)/m$ [das nach GRÜNEISEN gleich $A\alpha + B(1 - \alpha) + Cm$ ist, wobei A, B, C Konstanten sind] bei einem zu 6,3 H_2O per Ion angenommenen mittleren Hydratationszustand eine ähnlich gestaltete Kurve (mit $10 \times \sqrt[3]{\text{Konzentration}}$ als Abszisse) wie das Experiment; umgekehrt liegt der aus der beobachteten Viscosität berechnete Hydratationsgrad des LiNO_3 per Grammol. Ion für $m = 0,00724 - 1$ zwischen 8—6,05 Grammol. W., was mit dem von WHYMPER (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 576; C. 1907. II. 1471) gefundenen Werte übereinstimmt. Die bei 25,01° erhaltenen Resultate ergeben einen um ca. 0,3 höheren Hydratationszustand. Bei weniger hydratisierten Salzen führt die Formel zu unmöglichen Werten; dies hängt vielleicht damit zusammen, daß das Gleichgewicht in Salzlsgg. noch durch einen weiteren, bisher unbekanntem Faktor beeinflußt wird, dessen Bedeutung mit abnehmender Hydratation mehr hervortritt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe bei 18° seien hier mitgeteilt:

m	0,00724	0,0131	0,0379	0,0784	0,1446	0,2653	0,7034
s (D^{18}_4) . . .	0,99892	0,99916	1,00016	1,00183	1,00452	1,00951	1,02769
η/η_0 (Mittel) .	1,00125	1,00201	1,0047	1,0090	1,01535	1,0276	1,0731
m	1,283	1,471	2,528	2,550	3,120	3,279	4,363
s (D^{18}_4) . . .	1,05245	1,06066	1,10812	1,10959	1,13685	1,14475	1,2008
η/η_0 (Mittel) .	1,1429	1,16865	1,3472	1,3552	1,48695	1,5327	1,9274

Für m gilt bei 25,01° die Formel: $m = 25,103(s - s_0) - 16,337(s - s_0)^2$, wo $s = \text{D}^{25,01}_4$ der Lsg., s_0 die des W. ist. (Journ. Chem. Soc. London 97. 2000—25. Okt. Oxford. Balliol and Trinity College. Phys. Chem. Lab.) FRANZ.

E. S. Shepherd und G. A. Rankin, *Die binären Systeme von Tonerde mit Kieselsäure, Kalk und Magnesia. Nebst optischen Untersuchungen von Fred. Eugène Wright.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 370—420. 5/11. [14/7.] — C. 1909. II. 1790.) BUSCH.

W. B. Huff, *Typische Fälle sekundärer Strahlung, hervorgerufen durch Uran X.* SCHMIDT hat festgestellt (Ann. der Physik [4] 23. 671; C. 1907. II. 1147), daß die Intensitäten der von den β -Strahlen des Uran X hervorgerufenen Strahlung bei Metallen

der Ordnung der At.-Geww. folgen. Der Vf. konnte dies Resultat mittels einer direkten Methode der Vergleiche sekundärer Strahlungen bestätigen. Legierungen von *Cadmium* und *Wismut* mit nur einigen % des einen Bestandteils differierten nur wenig in der reflektierenden Wrkg. von den reinen Metallen. Die Reflexion und Absorption, deren Kurven für *Blei*, *Zinn* und *Antimon* ermittelt wurden, scheinen keinem einfachen Gesetz zu folgen. Von dünnen Schichten abgesehen, ist die Absorption durch Al fast linear; sie bleibt so bis zu einer Dicke von 1 mm. Die Absorption durch Pb ist erst mehr exponential, wird aber bei den mehr durchdringenden Strahlen, sowohl bei Pb als auch bei Sn, ungefähr linear. Die Reflexions- und Absorptionskurven für Pb und Al schneiden sich in einem Punkt, der ungefähr der Hälfte der maximalen Ionisation entspricht. Die Ionisation von einer dicken Platte jedes Metalls wird also durch eine Absorptionsschicht desselben Metalls von der Dicke ungefähr einer Platte, die die halbe primäre Strahlung zurücksendet, auf die Hälfte reduziert. Selektive Absorption oder dergleichen wurde nicht gefunden. Man kann dies als einen Hinweis dafür ansehen, daß die sekundäre Strahlung größtenteils retournierte oder zerstreute primäre Strahlung ist. (Ion 2. 360—67. Oktober. Bryn Maior Coll. Phys. Lab.) BUGGE.

C. W. Easley, *Das Atomgewicht des Quecksilbers*. (II. Mitteilung.) Da die in der I. Mitteilung (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1207; C. 1910. I. 151) beschriebene Fällung des Hg als Metall aus HgCl_2 an Genauigkeit die Best. des Verhältnisses $\text{HgCl}_2 : 2\text{AgCl}$ nicht erreichte, hat Vf. das Verhältnis $\text{HgCl}_2 : \text{Hg}$ noch einmal elektrolytisch bestimmt. — Eine kritische Besprechung der At.-Gew.-Bestst. älterer Autoren zeigt, daß die früher erhaltenen niedrigen Werte wohl auf Verluste bei der Dest. des Hg oder beim Trocknen des elektrolytisch gefällten Metalles zurückzuführen sind. Die Abnahme bei Temp. von 50—60° betrug in einem Wäagegläschen von 3 qem Querschnitt 0,30 bis 0,63 mg pro Stde. — Vf. elektrolysierte reines HgCl_2 mit einer Hg-Kathode und einer Pt-Anode in einem Gefäß von nebenstehender Form (vergl. Fig. 36), das fast völlige Trennung der wss. Lsg. vom Hg gestattete (Länge 160 mm, Durchmesser 30 mm, Inhalt ca. 50 ccm). Das Hg wurde mit W. und Aceton gewaschen und durch einen Luftstrom von Zimmertemperatur getrocknet. Besondere Vers. zeigten, daß reines Hg bei solcher Behandlung sein Gewicht nicht verändert, ferner, daß das Hg nach der Elektrolyse keinen H gelöst enthält. Die Anode wurde nur sehr wenig angegriffen. Weitere Einzelheiten vgl. im Original. — In einer Reihe von vorläufigen Vers., die mit einmal sublimiertem KAHLBAUMSchen Salz angestellt waren, fand Vf. einen Mittelwert von 200,63. Den gleichen Wert ergaben die mit dem wie früher dargestellten ganz reinen HgCl_2 ausgeführten Elektrolysen in Übereinstimmung mit dem früher (l. c.) erhaltenen Wert. Unter Verwerfung der einen weniger zuverlässigen Versuchsreihe der ersten Arbeit nimmt Vf. daher als richtigen Wert 200,63 an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1117—26. Okt. Univ. of Maine.) PINNEE.

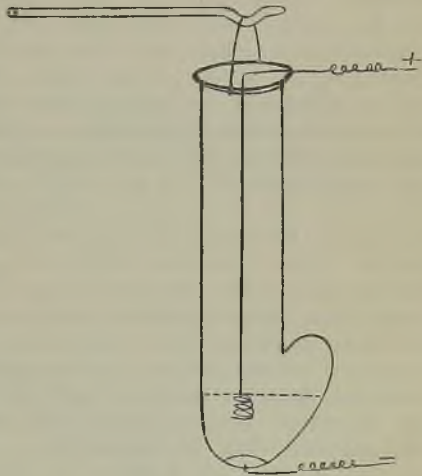


Fig. 36.

O. Hauser und **Ernst Biesalski**, *Einfache Herstellung von Metallsulfidspiegeln*. Thioharnstoff erleidet durch Alkalien in wss. oder alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Zers., bei welcher u. a. H_2S entsteht. Findet diese Zers. in Ggw. von Schwermetallsalzen statt, so schlagen sich ihre Sulfide auf Glas mit spiegelnder Oberfläche nieder. Besonders gilt dies für Bleisalze. Solche Spiegel können als *elektrische Widerstände* mit verhältnismäßig hohem Widerstand bei kleinen Dimensionen Verwendung finden. Für die Präparierung einer 9×12 Glasplatte stellt man diese auf 4 Paraffinklötzchen in eine Entwicklungsschale, übergießt die Platte mit einer Lsg. von 1 g Thioharnstoff in 50–75 ccm W., fügt 50–75 ccm verd. Bleiacetatlg. und dann 25 ccm verd. KOH oder NH_3 -Lsg. unter fortwährendem Mischen zu. Der nach $\frac{1}{2}$ Stde. oder später entstehende *Bleisulfidspiegel* läßt sich mit W. waschen und trocknen. Man reibt dann den Beschlag der oberen Glasfläche fort. (Chem.-Ztg. 34. 1079. 16/10. Anorg. Lab. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.)

BLOCH.

Organische Chemie.

Frederick George Donnan und **Harold Edward Potts**, *Kinetik der Reaktion zwischen Silbersalzen und aliphatischen Jodiden*. Die bei der Rk. zwischen AgNO_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (Ztschr. f. physik. Ch. 69. 148; C. 1910. I. 153) nachgewiesene Beschleunigung durch irgendein Reaktionsprod., die die Rk. zu einer pseudobimolekularen macht, fehlt bei der Rk. zwischen *Silberlactat* und *Äthyljodid*, doch entsteht bei derselben im gleichen Verhältnis wie beim AgNO_3 freie S., so daß auch hier in wss.-alkoh. Lsg. drei Rkk. nebeneinander verlaufen. WEGSCHEIDERS (Monatshefte f. Chemie 28. 79; C. 1907. II. 1671) hypothetische Erklärung solcher abnormen Rkk. entzieht sich jeder experimentellen Nachprüfung. Geht man aber von der Annahme aus, daß die Rk. bestimmt ist durch direkte Einw. von 1 Mol. undissoziiertem Ag-Salz und 1 Mol. Alkyljodid, so erhält man, wenn α der Dissoziationsgrad ist: $-dc/dt = k(1 - \alpha)c^2$, d. h., da mit fortschreitender Rk. α wächst, daß der Koeffizient der einfachen bimolekularen Rk. abnehmen muß, was mit den erhaltenen Resultaten übereinstimmt, wenn die Rk. nicht gestört wird. Nimmt man ferner an, daß das Massenwirkungsgesetz für das Gleichgewicht zwischen Ag-Salz und seinen Ionen gilt, daß also: $K(1 - \alpha) = \alpha^2 c$ ist, so erhält man:

$$-dc/dt = k' \alpha^2 c^3;$$

nach dieser Gleichung läßt sich aus den Versuchsergebnissen eine Konstante berechnen. Diese Gleichung verträgt sich auch mit der Annahme, daß die Ionen des Salzes mit dem Alkyljodid reagieren. Da aber die Geschwindigkeiten in beiden Fällen sehr verschieden sind, so kann die Haupttrk. nur vom Salz oder von den Ionen ausgehen. Das erstere trifft jedenfalls für alkoh. Lsgg. zu, da stark dissoziierte Nitrate die Rk. beschleunigen. Wie in A., so erhält man auch in Acetonitril für jeden Vers. mit AgNO_3 u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ nach der bimolekularen Gleichung eine Konstante, doch hängt auch diese von der Anfangskonzentration ab; die beschleunigende Wrkg. ist viel kleiner.

Das Verhalten des *Jodoforms* in A. ist dem eines Monojodids sehr ähnlich; man beobachtet eine pseudobimolekulare Rk., deren Konstante mit der Anfangskonzentration, besonders der des AgNO_3 , stark ansteigt; beim Fehlen der Störung wäre die Ordnung der Rk. viel höher als 2. Die Menge der entstehenden freien S. ist größer als beim $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Während CH_3J bei 25° mit AgNO_3 in A. ca. 8-mal langsamer reagiert als CH_3J , ist der Geschwindigkeitskoeffizient des *Methylenjodids* ca. 100-mal kleiner als der des CH_3J ; mit *Kohlenstofftetrajodid*, das nicht sehr schnell zu reagieren scheint, konnten wegen des schnellen Zerfalles keine

Messungen angestellt werden. SENTERs (Journ. Chem. Soc. London 97. 346; C. 1910. I. 1592) Annahme, daß die Beschleunigung vom AgJ ausgeht, ist nur schwer mit der Beobachtung zu vereinigen, daß beim Silberlactat eine Störung nicht eintritt. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1882—95. Okt. Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab. of Physical and Elektrochemie.) FRANZ.

D. Vorländer, *Verhalten der Salze organischer Säuren beim Schmelzen*. Der krystallinisch-fl. Zustand ist an eine bestimmte Bauart des Moleküls gebunden. Da bisher nur bei langgestreckten aromatischen Verbb. Anisotropie beobachtet ist, untersucht der Vf. systematisch aliphatische Verbb. Bei aliphatischen KW-stoffen, Fettsäuren, deren Estern, Alkoholen und Ketonen kann die typische Erscheinung des krystallinisch-fl. Zustandes, der doppelte F., nicht beobachtet werden, nur bei den anorganischen Salzen, vergl. Alkaliolat und -stearat. Gemeinsam mit **R. Wilke** u. **M. E. Huth** werden die *Salze der Fettsäuren mit normaler Kette* untersucht. Zwischen den enantiotrop krystallinisch-fl. Salzen der hochmolekularen SS. u. den sich normal verhaltenden Acetaten muß die Grenze liegen. Die Vf. fanden sie bei der *Buttersäure* und *Isobuttersäure*. Alkaliformiat, -acetat, -propionat sind nicht krystallinisch-fl., wohl aber zum Teil (alle Propionate und wasserfreies Rb-Acetat) dimorph. Die besten Versuchsobjekte sind die Na- und auch die K-Salze; undeutliche Erscheinungen geben meist die Erdalkali- und Schwermetallsalze. Man muß mit den wasserfreien Salzen arbeiten; ein bequemes Lösungsmittel ist ein Gemisch aus 2 Volumina A. und 3 Volumina W. Die Na-Salze sind beim Schmelzen am beständigsten. Die Fähigkeit der Schmelzen wächst mit dem Mol.-Gew. der SS., ist aber stets recht groß. — Geeignete Objekte sind *nonylsaures Na*, *allylessigsäures Na*, *undecylensaures Na*. B. von Pseudomorphosen verwischen bei vielen Salzen die Erscheinungen.

Daß das verhältnismäßig „kurze“ n-buttersaure Na u. i-buttersaure K krystallinisch-fl. sind, widerspricht VORLÄNDERS für die aromatischen Verbb. entwickelten Theorie von der Wrkg. der linearen Struktur. Bei den Na-Salzen ist die Verzweigung von Einfluß, wie die mit

M. E. Huth untersuchten *Salze der Fettsäuren mit verzweigter Kette* ergeben. Die Na-Salze mit möglichst langer Kette sind enantiotrop stärker krystallinisch-fl. als die Isomeren der dialkylierten oder trimethylierten S. Bei den K-Salzen tritt das nicht hervor; z. B. ist trimethyllessigsäures K enantiotrop krystallinisch-fl. Rb-Salze ähneln auch hier den K-Salzen mehr als den Na-Salzen. Bei den Alkalisalzen der zwei- und mehrbasischen SS. wird mit Sicherheit kein Auftreten des krystallinisch-fl. Zustandes beobachtet.

Bei den gemeinsam mit **M. E. Huth** untersuchten *Salzen aromatischer Säuren* finden sich auffallend viele Fälle von krystallinisch-fl. Zustand, auch wo die freie S. den früher aufgestellten Regeln entsprechend nicht krystallinisch-fl. ist: Das typischste Beispiel ist *Benzoesäure* (Li-, Na-, K- und Rb-Salz).

Günstige Beispiele sind die niedrig schmelzenden Na-Salze der Hydrozimtsäuren und der Mandelsäuren (bei letzteren schöne Interferenzfarben).

Während bei den *substituierten aromatischen* Verbb., die nicht Salze sind, der krystallinisch-fl. Zustand am häufigsten bei der p-Verb. beobachtet ist, trifft man den Zustand bei *Salzen* bei den o-, m- und p-Verbb., doch sind die o-Verbb. durch Monotropismus ausgezeichnet. Die aromatischen Salze sind weniger zäh als die entsprechenden aliphatischen mit gleicher C-Zahl. Die bequemsten Körper sind die Na-Salze der m-Toluyll- und der m-Brombenzoesäure.

Einige gemeinsam mit **M. E. Huth** untersuchten *K-Salze von Phenolderivaten* zeigen auch den krystallinisch-fl. Zustand. Am auffallendsten das *Kaliumsalz des p-Nitrophenols*, das außerdem zwei feste krystallinische Phasen mit deutlicher

Umwandlungstemp. aufweist (gelb und orangerot). Die freien Nitrophenole sind nicht krystallinisch-fl.

Die Bestimmung der *Schmelzpunkte* (M. E. Huth) ist wegen der Zersetzlichkeit der Salze schwer. Stets wird nur eine einzige krystallinisch-fl. Phase beobachtet. Das Existenzgebiet dieser Phase ist oft auf mehr als 100° ausgedehnt (z. B. *n-valeriansaures Na*, *n-capronsaures Na*, *isobutyllessigaures Na*, *heptylsaures Na*, *caprylsaures Na*).

Nach der Senkrechstellung der Krystalle gegen die Glasfläche sind die Salze, wie die früher untersuchten Verbb., positiv-einachs. Einige Salze mit a-C-Atom zeigen im krystallinisch-fl. Zustand Farberscheinungen, aber nicht die bei anderen aktiven fl. Krystallen beobachteten Schillerfarben.

Bei der Ableitung der Einachsigkeit der fl. Krystalle aus der linearen Gestalt der Moleküle (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1970; C. 1907. II. 28) fehlte die Begründung dafür, daß sich die Moleküle in der Richtung der Hauptachse aneinanderreihen, was für die Entstehung der einachsigen Krystalle nötig ist. Die Ursache kann ein *polarer Gegensatz innerhalb des Moleküls* sein: in der Tat begünstigt das Vorhandensein von zwei ungleichen Radikalen am Benzolkern die B. von fl. Krystallen, wie an einer Reihe von Beispielen ausgeführt wird. Das Auftreten einer intramolekularen Energiedifferenz ist bei den Salzen der Faktor, der auch bei „kurzen“ Molekülen wirksam ist. Die freien SS. haben nicht die gleiche Fähigkeit, sich „polar zu äußern“, u. sind daher nicht krystallinisch-fl. Die öfters in Betracht gezogene polare Beschaffenheit der Krystallelementarteilchen bei den festen Krystallen kann man bei den fl. Krystallen auf die polare Beschaffenheit des Moleküls zurückführen; sie ist neben der linearen Struktur des Moleküls das Agens, das die krystallinische Struktur der Fl. hervorruft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3120—35. 12/11. [24/10.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.)

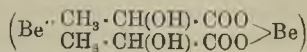
W. A. ROTH-Greifswald.

E. Erdmann und F. Bedford, *Zur Kenntnis der Linolensäure und des Leinöls*. Vff. weisen die von ROLLETT (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 422; C. 1909. II. 1985) erhobenen Einwände gegen die von ihnen angenommene Existenz einer β -Linolensäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1324; C. 1909. I. 1698) zurück. Das Leinöl enthält, wie aus der H-Addition und der Jodzahl hervorgeht, 20—25% Säuren, $C_{18}H_{30}O_2$, deren Hauptmenge aus α -Linolensäure besteht. Die Ausbeute an dem festen Hexabromid aus Leinöl läßt sich auf 16,66% der Theorie erhöhen, wenn man zum Auswaschen statt Ä. PAe. anwendet. ROLLETT hat nicht 10,8%, sondern, richtig gerechnet, 13,58% erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 76—84. 17/10. [4/9.] Halle. Univ.-Lab. f. angew. Chem.)

KEMPE.

G. Calcagni, *Über das Berylliumlactat*. (Forts. von S. 1452.) Vf. teilt graphisch und tabellarisch Zahlen für die spezifische Leitfähigkeit von *Milchsäure + Berylllactat* mit. Die Lsgg. wurden derart bereitet, daß zu einer bestimmten Zahl ccm der Milchsäurelsg. von bekanntem Titer eine bestimmte Menge Beryllcarbonat gefügt wurde, dessen Gehalt an BeO vorher ermittelt war. Man läßt dann zur Vertreibung des sich entwickelnden CO_2 kochen u. verd. nach dem Abkühlen auf 100 ccm. Von diesen Lsgg. wurde der E. bestimmt. Die Leitfähigkeitskurve geht zuerst durch ein Minimum, nimmt dann rasch mit der Zunahme des Gehaltes an BeO zu, jedoch bei der Konzentration von 1 Mol. S. auf $\frac{1}{2}$ Mol. BeO macht sie einen Knick. Die Leitfähigkeit nimmt dann etwas zu bei starker Vermehrung des BeO bis zur Konzentration von 1 Mol. BeO auf 1 Mol. S. Von diesem Maximum aus erniedrigt sich die Leitfähigkeit auch mit Zunahme der Konzentration von BeO. Die Leitfähigkeitskurve verhält sich also während der Neutralisation bis zu 1 Mol. S. für 1 Mol. Base wie eine einbasische S., die mit einer schwachen Base neutrali-

siert ist; aber über diese Konzentration hinaus fällt sie, entweder weil die innere Reibung zunimmt, oder weil das Lösungsmittel derart verändert wird, daß die Leitfähigkeit abnimmt. Das BeO , das in Lsg. geht nach der dem ersten Knick entsprechenden Konzentration u. die B. eines Salzes



anzeigt, verbindet sich mit diesem zu einem anderen, weniger dissoziierten Salz, dessen einfachstes Verhältnis vielleicht durch das Verhältnis von 1 Mol. S. zu 1 Mol. Base ausgedrückt ist. Die Milchsäure verhielte sich danach gegen eine Base als eine zweibasische S., deren einer H, der Carboxyl-H, stark, der andere, der Hydroxyl-H, sehr schwach dissoziiert wäre. Den Leitfähigkeitsbestst. entsprachen die kryoskopischen. Die Milchsäure vermag also mit Beryll außer dem normalen noch ein anderes Salz zu bilden, dessen einfachstes Verhältnis 1 Mol. S. zu 1 Mol. Base wäre. Über diese Konzentration hinaus geht das Beryll oxyd in Lsg., ohne andere Komplexe zu liefern, und ist nur auf die Natur des Lösungsmittels von Einfluß, wodurch eine Erniedrigung der Leitfähigkeit u. eine Erhöhung des E. bedingt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 290—93. 18/9. Rom. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

M. Siegfried, *Über die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Glykokoll.* Gibt man zur Lsg. der aus Gelatine erhaltenen hydrolytischen Spaltungsprodd. wss. Sublimatlg., so entsteht ein Nd., u. das Filtrat desselben setzt bei längerem Stehen glitzernde Krystalle von HgCl_2 ab. Wurden die Lsgg. der verschiedenen Spaltprodd. einzeln mit Sublimatlg. versetzt, so hatte sich nach 10 Tagen beim Glykokoll HgCl_2 abgeschieden. Läßt man Mischungen von 1 Mol. Glykokoll u. 1 Mol. $\frac{1}{10}$ -n. HgCl_2 -Lsg. bei 70 oder 40° mehrere Tage stehen u. entfernt das Hg mit H_2S , so liefert das Filtrat bei der Dest. mit NaOH oder MgO NH_3 . Es erfolgt eine Desamidierung des Glykokolls, welche aber nicht durchweg der Reduktion des HgCl_2 parallel geht. Als Prod. der Desamidierung ließ sich *Diglykolamidsäure*, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (farblose Blättchen aus W. + A., F. 247,5° unter Zers.) in Form des Ag-Salzes, $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, und des intensiv hellblauen, wasserfreien Cu-Salzes, $\text{Cu} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, nachweisen. Das verwendete Glykokoll war frei von Diglykolamidsäure. Wenn auch diese S. als Spaltprod. von Proteinkörpern noch nicht nachgewiesen ist, ist es doch bemerkenswert, daß in wss. Lsg. bei Körpertemp., bezw. einer nicht viel höheren Temp. die Rk. vor sich geht, denn sie bedeutet den Aufbau einer 4 Atome C-haltigen u. N-haltigen S. aus einer 2 Atome C enthaltenden unter Umständen, wie sie den Verhältnissen in der Pflanze oder im tierischen Organismus entsprechen: in wss. Lösung bei Ggw. einer katalytisch wirkenden oder oxydierenden Substanz.

Die Rk. hört auf, weil die bei ihr entstandene Salzsäure sie verhindert. Sie erfolgt überhaupt nicht, wenn man von vornherein 2 Mol. HCl auf 1 Mol. Glykokoll zugibt. Von Natriumchlorid hebt die vierfach molekulare Menge die oxydierende Wrkg. des Sublimats noch nicht ganz auf, während schon die einfach molekulare Menge deutlich hemmt. Die hemmende Wrkg. findet in der B. des Komplexsalzes NaHgCl_2 ihre Erklärung. Das ganz schwach dissoziierte Mercuricyanid wird von Glykokoll nicht reduziert. Durch Zusatz von KCN wird die oxydierende Wrkg. des Sublimats völlig aufgehoben. Das beruht auf der B. von komplexen Salzen. Durch Natriumacetat wird die Oxydation stark beschleunigt, indem die Hydrolyse begünstigt wird. Dementsprechend wird Mercuriacetat so weitgehend von Glykokoll reduziert, daß metallisches Hg entsteht. Natriumsulfat, welches keine Komplexsalze bildet, ist ohne Einfluß auf die Rk. Kaum von Einfluß sind Natriumnitrat u. Kaliumnitrat. Die Ggw. der letzten 3 Salze hemmt wesent-

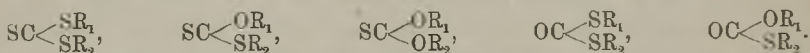
lich die verzögernde Wrkg. des NaCl, wohl durch Einschränkung der Komplexbildung zwischen HgCl_2 u. NaCl.

Aus den Verss. läßt sich vorläufig schließen, daß die oxydierende Wrkg. des Sublimats vom Ionenzustand abhängt, daß also die Mercuriionen oxydieren. Quecksilberoxyd oxydiert Glykokoll sehr stark u. vollständig unter B. von metallischem Hg. Daher wirkt Mercuriacetat, das beim Kochen der Lsgg. in HgO u. Essigsäure zerfällt, stark oxydierend, ebenso Sublimat u. Na-Acetat.

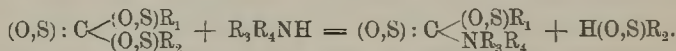
Es sind also zweierlei Vorgänge: Die Oxydation durch die Mercuriionen des Sublimats und die Oxydation durch das aus Mercurisalz gebildete HgO . — Für physiologische Vorgänge erscheint es bemerkenswert, daß Oxydationsvorgänge durch Ggw. von Wasserstoffionen u. Salzen gehemmt werden. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 62. 57—68. 21/7. [13/6.*] Leipzig.) BLOCH.

R. Engeland und Fr. Kutscher, *Die Synthese der γ -Guanidinobuttersäure*. Die γ -Guanidinobuttersäure, die von KUTSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 32. 413; C. 1901. II. 200) durch Oxydation des Arginins u. von den Vff. bei der Oxydation von Guanidinobutylamin (Agmatin) neben Guanidin und Bernsteinsäure erhalten wurde, entsteht synthetisch aus konz. Lsgg. von Cyanid u. γ -Aminobuttersäure in Ggw. von NH_3 . Die in Säulen auskrystallisierende, in W. zwl. S. wird mit Hilfe des in konz. HCl wl. Hydrochlorids (F. 184°) gereinigt und mittels des Au-Salzes, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{AuCl}_4$ (Platten, F. 198—200°, wl. in W.), identifiziert. — Das Hydrochlorid ist in starker Verdünnung durch Phosphorwolframsäure, aber nicht durch Pikrinsäure, bezw. Na-Pikrat fällbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2882—83. 12/11. [20/10.] Marburg. Physiol. Inst. Physiol.-chem. Abt.) SCHMIDT.

Marcel Delépine und Paul Schving, *Über schwefel- und stickstoffhaltige Derivate des Schwefelkohlenstoffs. XVI. Einwirkung von Ammoniak und von Aminen auf geschwefelte Kohlensäureester*. (XV. Vgl. S. 795.) Die Vff. gingen aus von Methylestern der nachstehenden geschwefelten Kohlensäuren:



Und sie kommen auf Grund von 18 Rkk. zum Schluß, daß die Einw. von NH_3 oder eines aliphatischen, primären oder sekundären Amins immer zu einem Urethan oder Thiourethan führt:



Nur die einzige Bedingung ist dabei, daß sich ein Mercaptan HSR_2 abspalte; R_3 und R_4 können H oder ein Alkyl sein. — Läßt man nun ein zweites Molekül der gleichen Base einwirken, so kann das zuerst gebildete Urethan in sehr verschiedener Weise verändert werden: Mit NH_3 entsteht ein Harnstoff, wenn man von einem Ester mit der Gruppe $\cdot\text{C}:\text{O}$ ausgeht, ein Rhodanat, wenn man von einem Ester mit der Gruppe $\cdot\text{C}:\text{S}$ ausgeht. Mit primären Aminen ein disubstituierter, symmetrischer Thioharnstoff stets mit Sulfodithio-(trithio)-kohlen säureestern, $\text{S}:\text{C}(\text{SR})_2$; ein disubstituierter, symmetrischer Harnstoff nach einer regelmäßigen Rk. bei Estern mit der Gruppe $\text{O}:\text{C}$; die gleichen Harnstoffe auch nach einer unregelmäßigen Rk. bei den Estern $\text{S}:\text{C}(\text{OR})_2$ u. $\text{S}:\text{C}(\text{RS})(\text{OR})_2$. Mit sekundären Aminen tritt keine regelmäßige Rk. mehr ein.

Trithiokohlen säuredimethylester (Sulfodithiokohlen säuredimethylester), $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ — $\text{SC}(\text{SCH}_3)_2$; aus einer Lsg. von Kaliumsulfocarbonat mit Dimethylsulfat; Kp. 225°; ölige, orangefelbe Fl. von sonderbarem Geruch und beträchtlicher Lichtbrechung;

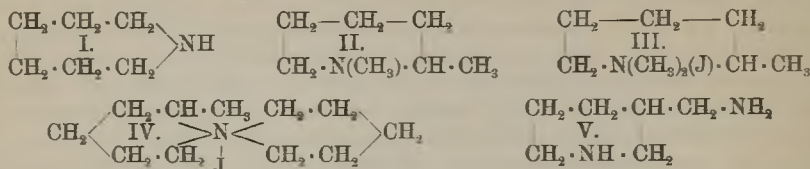
D.^o 1,2820; D.²¹₄ 1,2630; gibt mit NH₃ neben Rhodanat Thiosulfocarbaminsäuremethyl ester, NH₂·CS·SCH₃. — *Dimethylsulfocarbaminsäure, Methyl ester*, C₄H₉ONS = (CH₃)₂N·CS·OCH₃; farblose Fl., krystallisiert im schmelzenden Eis; Kp. 193°; D.¹⁵₄ 1,0783. — *Äthylester*, C₅H₁₁ONS; farblose Fl.; erstarrt bei Winterkälte; Kp. 206°; D.¹⁴₄ 1,0311. — *Diäthylsulfocarbaminsäure, Methyl ester*, C₆H₁₃ONS = (C₂H₅)₂N·CS·OCH₃; farblose Fl.; Kp. 210°, D.^o 1,0317, D.¹⁵₄ 1,0183. — *Äthylester*, C₇H₁₅ONS; farblose Fl.; Kp. 224°. — *Piperidylsulfocarbaminsäuremethyl ester*, C₈H₁₅ONS = C₅H₁₀N·CS·OCH₃; angenehm, minzartig riechende, krystallinische M.; F. 23°; Kp.₁₆ 120 bis 122°; aus dem Dithiokohlensäureester, SC(SCH₃)₂OCH₃ und Piperidin; die Dämpfe gaben bei 100° an der Luft H₂SO₄; einmal wurde dabei Phosphorescenz bemerkt. — *Thiocarbaminsäurepropylester (Sulfocarbaminsäurepropylester)*, C₄H₉ONS = NH₂·CS·OC₃H₇; aus dem Thiokohlensäureester, CH₃S·CS·OC₃H₇ u. NH₃; Krystalle; F. 35°. *Dimethylthiocarbaminsäuremethyl ester*, C₄H₉ONS = (CH₃)₂N·CO·SCH₃; aus dem Dithiokohlensäureester, OC(SCH₃)₂ und Dimethylamin; farblose Fl. von champignonartigem Geruch; Kp. 180°; D.^o 1,1098; D.²²₄ 1,0895. — Aus dem *Thionkohlenäure-diphenylester*, SC(OC₆H₅)₂, entsteht mit NH₃ Ammoniumrhodanat. Bei den rauchenden Estern vom Typus SC(OR₁)₂(SR₂) u. SC(OR₁)OR₂ entsteht (vgl. auch SALOMON, Journ. f. prakt. Ch. [2] 6. 433) Ammoniumthiosulfat, daneben ein wenig Sulfat und Sulfid. — Die Rkk. mit Monomethylamin wurden durchgeführt an den Estern CH₃S·CS·SCH₃, CH₃S·CS·OCH₃, CH₃O·CS·OCH₃, CH₃S·CO·SCH₃ u. CH₃S·CO·OCH₃. Weitere Verss. wurden mit Diäthylamin, Anilin, Dimethylamin angestellt. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 894—902. 5/10. [1/8.] École sup. de Pharmac. Paris.)

BLOCH.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der cyclischen Imine (4. Mitteilung: Konstitution des Hexamethylenimins und die Einwirkung von 1,6-Dijodhexan auf Basen)*. Während nach v. BRAUN u. STEINDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3083; C. 1905. II. 1216) das ζ-Chlor- u. ζ-Bromhexylamin durch Ringschluß in das Hexamethylenimin (I.) übergehen, gibt das 1,6-Dijodhexan mit primären und sekundären Basen, wie Methylamin, Anilin, Dimethylamin u. Piperidin keine Hexamethylenaminverb., sondern Derivate des Diaminohexans: CH₃·NH·[CH₂]₆·NH·CH₃, (CH₃)₂N·[CH₂]₆·N(CH₃)₂, C₆H₅·NH·[CH₂]₆·NH·C₆H₅ u. C₅H₁₀>N·[CH₂]₆·N<C₅H₉, neben noch höher molekularen kettenförmigen Verb. Gleichzeitig entstehen auch unter Ringversetzung *Pipicolinderivate* (Formel II., III. und IV.). — Auffallenderweise wird von BLAISE und HOUILLOU (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1541; C. 1906. II. 527), sowie von BARGELLINI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 344; C. 1907. II. 1532) als Hexamethylenimin das von WALLACH (LIEBIGS Ann. 324. 292; C. 1902. II. 1506) beschriebene Reduktionsprod. des Cyclohexanonisoxims aufgefaßt, obgleich diese Verb. bereits seinerzeit durch WALLACH (LIEBIGS Ann. 343. 45; C. 1906. I. 354) als Hexahydranilin erkannt worden war. — Das Hexamethylenimin des Vfs. haben BLAISE und HOUILLOU als ein äthylirtes Pyrrolidin aufgefaßt. Daß nun seine Verb. tatsächlich einen Siebenring enthält, zeigt der Vf. dadurch, daß sich durch Abbau ihrer Benzoylverb. nach dem Chlorphosphorverf. die darin enthaltene Hexamethylenkette heraussehälen u. in Form des 1,6-Diphenoxyhexans, C₆H₅·O·[CH₂]₆·O·C₆H₅, fassen läßt. — Der von GABRIEL u. WEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2669; C. 88. 1331) aus γ-Brompropylamin erhaltenen *Verb.* C₆H₁₄N₂ kommt wahrscheinlich die Formel V. zu.

Benzoylverb. des Hexamethylenimins, C₆H₅·CO·N<C₆H₁₂. Aus dem Hexamethylenimin nach SCHOTTEN-BAUMANN. Kp.₁₉ 206—208°. Wird durch HCl im Rohr in die Komponenten gespalten. Erwärmt man die Benzoylverb. mit PCl₅ u. destilliert das Reaktionsprod., so erhält man neben Benzonitril ein chlorhaltiges Öl, das mit Phenolnatrium das 1,6-Diphenoxyhexan gibt. — *symm. Dimethylhexa-*

methylendiamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. Aus 1,6-Dijodhexan mit wss. Methylamin (4 Mol.) neben N-Methyl- α -pipercolin u. anderen Prodd. Dünndl., Kp.₉ 85–90°; ll. in W.; besitzt stark basischen Geruch. — *Dibenzolsulfoverb.*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Krystallpulver aus A., F. 182°; wl. in w. A., unl. in Alkalien. — *Pikrat*. Krystalle aus A., F. 137°. — *Diphenylhexamethylendiamin*,



$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus 1,6-Dijodhexan (1 Mol.) mit Anilin (3–4 Mol.) in Ggw. von etwas A. neben Verbb., die kettenförmig aus mehreren Molekülen Jodid und Anilin gebaut sind. F. 74° (aus Ä. + Lg.), ll. in Ä., unl. in Lg. — *Pikrat*. F. 172°; ll. in A. und ätherhaltigem A. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. F. 163°; wl. in k. A. — *Nitrosoverb.*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Hellgelb, F. 69° (aus Ä. + Lg.). — Bei der Umsetzung des Dijodhexans mit Anilin bildet sich kein tertiäres, monomolekulares Kondensationsprod. Dies ist dadurch zu erklären, daß der Ringschluß der Pipecolinkette auf Schwierigkeiten stößt, wenn der Stickstoff aromatisch substituiert ist. — *Tetramethylhexamethylendiamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Aus 1,6-Dijodhexan und Dimethylamin neben Dimethyl- α -pipercoliniumjodid. Kp.₂₀ 103°. — *Pikrat*. F. 162°, wl. in h. A. — *Jodmethylat*, $\text{J} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. Schm. nicht bis 270°; swl. in h. A. — *Dipiperidylhexamethylendiamin*, $\text{C}_5\text{H}_{10} \rangle \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{N} \langle \text{C}_5\text{H}_{10}$. Aus 1,6-Dijodhexan u. Piperidin in A. neben dem quaternären Jodid, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NJ}$ (Formel IV.). Basisch riechende Fl., Kp.₁₆ 198°. — *Pikrat*. Schwärzt sich bei 195°; ist bei 208° geschm., fast unl. in A. — *Pt-Salz*. F. 230°; unl. in h. W. — *Jodmethylat*, $\text{C}_5\text{H}_{10} \rangle \text{N}(\text{J}) \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{J}) \langle \text{C}_5\text{H}_{10}$. Blättchen aus A., F. 240°; wl. in w. A. — *Quaternäres Jodid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NJ}$ (IV.). Entsteht auch aus α -Pipecolin und 1,5-Dijodpentaen in Ä. Weiße Fällung aus A. + Ä.; färbt sich bei sehr langsamem Erwärmen bei 258°, schm. bei 263° (Zers.). — *Pt-Salz*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NCl}_2)_2\text{PtCl}_4$. Rote Nadeln aus W., schwärzt sich etwas unterhalb 230°, zers. sich bei 231°, ll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2853–64. 12/11. [3/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHEMIDT.

J. von Braun, *Synthesen von Verbindungen der normalen Phenylpropan-, Phenylbutan- und Phenylpentaenreihe*. Die Darst. hochmolekularer Verbb. von der Form $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_x$ aus den von dem Vf. (WALLACH-Festschrift p. 313; C. 1909. II. 1992) beschriebenen Dihalogeniden $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_x \cdot \text{Cl}$ und den halogenierten Phenoläthern $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_x \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ mittels der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. erweist sich als unmöglich, da teils ein Zerfall unter Abspaltung von Phenol, bezw. Halogenwasserstoff, teils die B. ungesättigter Verbb. unter Kondensation mit Bzl., teils die B. komplizierter Reaktionsprodd. erfolgt. Dagegen läßt sich die FRIEDEL-CRAFTSSche Rk. bei Verb. wie ε -Chloramylbenzamid, ζ -Chlorhexylbenzamid, erfolgreich anwenden. Das aus der ersteren Verb. mittels Bzl. und AlCl_3 erhaltene Benzoylderivat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gibt bei der Verseifung ein Phenylamylamin, dessen Konstitution als Phenyl-n-amylamin durch seine B. aus Phenyl-n-valeronitril (s. im experimentellen Teil) sicher gestellt ist.

I. Verbindungen der Phenylpropanreihe. γ -Chlorpropylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Man diazotiert das rohe salzsaure Chlorpropylanilin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, HCl, das man durch Aufspaltung des Benzoyltetrahydrochinolins

u. durch nachfolgende Verseifung des erhaltenen Chlorpropylbenzanilids (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2920; **38**. 850; C. **1904**. II. 1237; **1905**. I. 882) gewinnt, und reduziert die mit NaOH alkal. gemachte Diazolsg. mittels SnCl_2 . Wird auch quantitativ, beim Erhitzen von Hydrozintalkohol mit der 3—4-fachen Menge konz. HCl auf $140\text{--}150^\circ$ erhalten (vgl. dazu ROPE, BURGİN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 177; C. **1910**. I. 738). — γ -Jodpropylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{J}$. Aus dem Chlorid und NaJ in sd. A. Schwere Fl., Kp.₂₀ $137\text{--}140^\circ$. — Phenylpropylphenyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus dem Chlorid und Phenolnatrium in A. Zähle Fl., Kp.₁₇ $182\text{--}183^\circ$. — γ -Brompropylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}$. Aus dem eben beschriebenen Phenoläther durch rauchende HBr oder aus dem Hydrozintalkohol mittels rauchender HBr bei 105° . Kp.₁₇ $118\text{--}119^\circ$. Ist entgegen der Angabe von RUPE und BURGİN in Ä. ll. — Bei der Einw. von Bzl. und AlCl_3 auf γ -Chlorpropylphenyläther werden Phenol, Allylphenyläther (?) und andere Prodd. erhalten. Es werden größere Mengen von Phenylpropylphenyläther nicht gebildet. — γ -Brompropylphthalimid gibt mit Bzl. und AlCl_3 ein AlCl_3 -Additionsprod., das durch W. in seine Komponenten gespalten wird. — γ -Phenylbuttersäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CN}$. Aus Phenylpropyljodid und KCN in wss. alkoh. Lsg. Intensiv riechende F., Kp.₁₆ $142\text{--}145^\circ$. Gibt beim Kochen mit wss. alkoh. KOH oder beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 110° die γ -Phenyl-n-buttersäure.

II. Verbindungen der Phenylbutanreihe. δ -Phenylbutylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$. Aus Phenylbuttersäurenitril mittels $\text{Na} + \text{A}$., der zunächst über Na destilliert und dann über metallischem Ca getrocknet ist. Schwach riechende Fl., Kp.₁₇ $123\text{--}124^\circ$; kaum l. in W., wenig flüchtig mit Wasserdampf. — $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Helle Krystalle aus W., schwärzt sich oberhalb 180° , zers. sich bei 205° , wl. in h. W. — Pikrat. Gelbe Blättchen aus A. + Ä., F. 152° , sll. in A. — Jodmethylat, $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$. Durch erschöpfende Methylierung des Phenylbutylamins. Nadeln aus W., F. $191\text{--}192^\circ$; sll. in Chlf., wl. in k. A. und k. W. — Benzoylverb., $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nadeln aus A., F. $83,5^\circ$. — δ -Chlorbutylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{Cl}$. Man schm. Benzoylphenylbutylamin mit PCl_5 zusammen und destilliert die Reaktionsflüssigkeit unter gewöhnlichem Druck (vgl. v. BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 956; C. **1905**. I. 1008). Angenehm riechende Fl., Kp.₁₇ $122\text{--}123^\circ$. — δ -Jodbutylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{J}$. Kp.₁₅ $148\text{--}151^\circ$. — δ -Phenylvaleriansäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CN}$. Aus dem Jodid durch KCN in wss. alkoh. Lsg. Durchdringend riechendes Öl, Kp.₁₇ $157\text{--}161^\circ$. Gibt beim Kochen mit viel überschüssigem Alkali in alkoh.-wss. Lsg. die δ -Phenyl-n-valeriansäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Bei Anwendung von weniger Alkali und kürzerem Kochen entsteht das δ -Phenylvaleriansäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$; F. 109° .

III. Verbindungen der Phenylpentanreihe. Benzoylphenylamylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus dem Benzoyl- ϵ -chloramylamin, Bzl. und AlCl_3 oder aus dem ϵ -Phenylamylamin nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus Ä. + Lg., F. 60° , meist ll. außer in Lg. — ϵ -Phenylamylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$. Durch Verseifung der Benzoylverb. mit HCl im Rohr oder durch Reduktion des δ -Phenylvaleriansäurenitrils mittels $\text{Na} +$ trockenem A. Schwach basisch riechende Fl., Kp.₁₅ 131° ; wenig flüchtig mit Wasserdampf. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Blättchen aus W., l. in h. W., beginnt bei 200° sich zu schwärzen, zers. sich etwas unterhalb 220° . — Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. F. $152\text{--}153^\circ$, ll. in A. und alkoholhaltigem Ä. — Jodmethylat, $\text{C}_{11}\text{H}_{15} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$. Bei erschöpfender Methylierung von Phenylamylamin mittels $\text{CH}_3\text{J} +$ Alkali in Methylalkohol. Blättchen aus W., F. 181° , sll. in Chlf., wl. in k. A. u. k. W. — Chlormethylat. Pt-Salz, $[\text{C}_{11}\text{H}_{15} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$. Hellrote Krystalle aus W., F. 219° . — ϵ -Chloramylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Man schm. Benzoylphenylamylamin mit PCl_5 zusammen und destilliert das Reaktionsgemisch unter gewöhnlichem Druck. Angenehm riechendes Öl; Kp.₁₆ 134° . —

Phenylamylphenyläther, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Aus dem obigen Chlorid mittels Phenolnatrium in A. Glycerinähnliches Öl, Kp.₁₄ 198°. — ϵ -*Jodamylbenzol*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot J$. Öl. Kp.₂₀ 158—165°. Gibt mit Trimethylamin in A. das oben beschriebene Trimethylphenylamylammoniumjodid vom F. 181°. — Bei der Einw. von Bzl. und $AlCl_3$ auf ϵ -Chloramylphenyläther entsteht der oben beschriebene Phenylamylphenyläther überhaupt nicht oder nur in sehr geringer Menge; es werden Phenol und ein bei 200—212° sd. Öl von der ungefähren Zus. $C_6H_5 \cdot C_5H_9$ erhalten. Ein Prod. von ähnlichem Kp. entsteht neben anderen Prodd. bei der Umsetzung von Dichlor- oder Dibrompentan mit $AlCl_3$ und Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2837—52. 12/11. [3/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

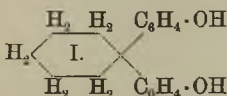
P. N. Evans und Jennie Tilt, *Benzophosphid*. Von Phosphorverb. der Zus. $RCOPH_2$ sind bisher nur Derivate der Mono-, Di- und Trichloressigsäure (CLOEZ, Ann. Chim. et Phys. [3] 17. 309) beschrieben worden. Vff. schlagen vor, solche Verb. in Analogie mit den Säureamiden $RCONH_2$ „Säurephosphide“ zu nennen, u. beschreiben die Darst. von *Benzophosphid*, $C_6H_5COPH_2$. Dieses Phosphid wurde durch Einw. von PH_3 auf Benzoylchlorid erhalten. Es bildet ein gelblichweißes Pulver, das u. Mk. als aus kugelligen Körnern gebildet erscheint. Beim Erhitzen gibt es zwischen ca. 125 u. 200° Gas ab, u. es hinterbleibt eine schwammige M. Es ist ll. in absol. A., l. in Chlf., unl. in Ä., PAe., W. Von W. wird es nur wenig angegriffen. An feuchter Luft entwickelt es langsam PH_3 . Bei der Best. von P nach CARIUS ist langes Erhitzen erforderlich, auch bereitet die vollständige Verbrennung Schwierigkeiten. (Amer. Chem. Journ. 44. 361—65. Nov. [4/6.] Lafayette, Indiana, Purdue Univ., Chem. Lab.) ALEXANDER.

Julius Schmidlin und Rudolf Lang, *Beiträge zur Theorie organischer Reaktionen: Molekülverbindungen als erste Reaktionsstufe bei Kondensationen. I.* Vff. haben besonders leicht kondensationsfähige, binäre Systeme ausgewählt, die beim Mischen mit einem Kondensationsmittel, ohne daß Wärmezufuhr nötig ist, leicht und rasch Wasser abspalten. Die Mol.-Verb., Phenolaceton, läßt sich dem Aldol vergleichen, nur hat man es hier nicht mit einer Valenzverb., sondern mit einer Molekülverb. zu tun. Aus dem Schmelzdiagramm ist ersichtlich, daß nur eine einzige Mol.-Verb. zwischen Phenol u. Aceton existiert. Derartige Verb. bestehen auch noch im geschmolzenen Zustande; der Grad der Dissoziation läßt sich aus dem Grad der Abflachung des Maximums der Gefrierkurve ablesen. Das kräftig entwickelte Maximum deutet auf eine ziemlich große Stabilität der Mol.-Verb. Phenolaceton, so daß beim Vermischen des Gemenges der Komponenten mit H_2SO_4 eine unmittelbare Einw. des Kondensationsmittels auf die Mol.-Verb. erfolgt. Nur so ist es zu erklären, daß die Kondensation zu Bisoxyphenyl-2,2-propan unter strengster Wahrung des der Mol.-Verb. eigenen stöchiometrischen Verhältnisses stattfindet.

Erfolgt die Kondensation leicht und glatt, so treten die möglichen Molekülverb. mit dem Kondensationsmittel stark in den Hintergrund; z. B. sind die Mol.-Verb. des Acetons und des Phenols mit H_2SO_4 offenbar unbeständiger als das Phenolaceton. Das Kondensationsmittel dürfte sich hierbei nur intermediär an das Phenolaceton anlagern und sofort nach der Fixation des Reaktionswassers wieder vom Kondensationsprod. lösen. Ganz anders verhalten sich Reaktionsgemische, deren Komponenten sich an das Kondensationsmittel addieren. Während noch Resorcin u. Aceton sich durch HCl äußerst rasch kondensieren, tritt Hydrochinon unter gleichen Bedingungen nur sehr langsam mit Aceton in Rk., weil neben der Verb. Hydrochinonaceton die fast ebenso beständige Mol.-Verb. von HCl mit Hydrochinon entsteht. — Bei diesen Unterss. soll die Rk.-Temp. möglichst nahe dem Existenzbereich der entsprechenden Mol.-Verb. liegen, denn nur dann darf

man stöchiometrische Übereinstimmung erwarten. — Entgegen der Angabe von CAUSSE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 7. 564) vereinigt sich 1 Mol. Resorcin mit 2 Mol. Aceton. Brenzcatechin verbindet sich, gleich dem Hydrochinon, mit einem Mol. Aceton; die Verb. ist schon beim F. stark dissoziiert. Dementsprechend kondensiert sich dieses System im Gegensatz zum Resorcinaceton nur sehr schwer; das Rk.-Prod. zeigt keine stöchiometrische Übereinstimmung mit der entsprechenden Molekülverbindung.

1 Mol. Pyrogallol bindet 3 Mol. Aceton; trotz großer Kondensationsfähigkeit zeigt jedoch das Rk.-Prod. im stöchiometrischen Verhältnis keine Übereinstimmung. — Ziemlich leicht und glatt kondensiert sich Cyclohexanon mit Phenol unter B. von Bisoxypyhenyl-1,1-cyclohexan (I.). Das für das System Phenolcyclohexanon aufgenommene Schmelzdiagramm ergibt jedoch für die einzige existierende Verbindung das vom Kondensationsprod. abweichende Verhältnis von einem Mol. Cyclohexanon auf 1 Mol. Phenol. Wahrscheinlich entsteht zunächst intermediär ein der Mol.-Verb. entsprechendes Kondensationsprod. aus 1 Phenol und 1 Cyclohexanon; vielleicht ist die tiefrote Färbung auf solchen chinoiden Körper zurückzuführen. Diese Zwischenkörper würden dann nochmals eine neue Mol.-Verb. eingehen. Die sechs untersuchten kondensationsfähigen Systeme lieferten sämtlich nur je eine Mol.-Verb., die außerdem in den Fällen, wo besonders leichte und glatte Kondensation erfolgte, stöchiometrische Übereinstimmung mit dem Kondensationsprod. aufwiesen.



Phenolaceton, $2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}), \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, scheidet sich aus der zuerst entstandenen klaren Lsg. von Phenol in Aceton nach wenigen Augenblicken in langen Nadeln vom F. $+15^\circ$ ab; verliert im Vakuum innerhalb drei Tagen das Aceton. — Der App. für die Best. der Schmelzdiagramme (die im Original abgebildet sind) bestand in der Hauptsache aus einem Reagensglas mit im Stopfen eingepaßten Normalthermometer und Platinrührer. Die genau abgewogenen, durch Erwärmen geschmolzenen Substanzmengen läßt man in einem der jeweiligen Gefrier-temp. entsprechenden Bade langsam abkühlen, wobei durch Überschieben einer doppelten Glashülle über das Reagensglas die Abkühlung noch mehr verlangsamt wird. Das Temp.-Maximum variiert stark mit dem Grad der Unterkühlung. Das die Verb. anzeigende Maximum der Kurve liegt bei $14,8^\circ$ und 76% Phenolgehalt (Theorie 76,4%). — *Bis-p-oxypyhenyl-2,2-propan*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2$, wird am raschesten erhalten, wenn man in ein Gemisch von Phenol u. Aceton unter Kühlung konz. H_2SO_4 einträgt und nach $\frac{1}{2}$ -stünd. Stehen mit Eis und W. verd. Die aus Bzl. umkrystallisierte Verb. enthält sehr fest gebundenes Krystallbenzol; Zus. etwa: $3[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2] + \text{C}_6\text{H}_6$.

Resorcinaceton, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, 2(\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$; F. -28° ; dieses Maximum der Gefrierkurve entspricht einem Gehalt von 48% Resorcin (Theorie 48,7%). Störend auf die Verss. wirkte es, daß die Masse, statt zu krystallisieren, glasig erstarrte, wenn sie geringe Feuchtigkeitsmengen enthielt. — CAUSSE (l. c.) beschreibt ein *Kondensationsprod.* $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2$; Vf. erhielten stets nur eine Verb. von annähernd der Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$; amorph; F. $230-240^\circ$ (CAUSSE: Krystalle; F. 212°). Die Verb. kann nur aus einem Mol. Resorcin und 2 Mol. Aceton durch Abspaltung von 2 Mol. W. entstanden sein. — *Brenzcatechinaceton*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, besitzt nach der Schmelzkurve geringe Stabilität. Die rückwärtige Verlängerung des der Verb. angehörenden Teils der Kurve ergibt einen imaginären F. von -30° , bei welchem bereits Zers. eintritt. — *Kondensationsprodukt* $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus Brenzcatechin und Aceton in Ggw. von konz. HCl; undeutliche, tiefgrüne Krystallflöckchen aus viel sd. Bzl.; erweicht bei 255° , schm. gegen 270° unter Gasentw. — Mol.-Verb. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Die FF. der Ge-

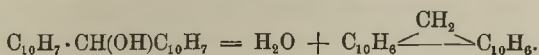
menge von *Hydrochinon* und Aceton steigen rasch auf über 100°, so daß infolge Verdampfung des Acetons weitere Beobachtungen unmöglich werden. Mit Hilfe zugeschmolzener Röhren konnte konstatiert werden, daß der Verb. von HABERMANN (Monatshefte f. Chemie 5. 329) ein Maximum der Schmelzkurve entspricht. — Aus der mit HCl-Gas gesättigten Lsg. von Hydrochinon in Aceton erhält man in der Hauptsache eine an trockener Luft und auch im Vakuum beständige *HCl-Verb. des Hydrochinons*; nebenbei entstanden geringe Mengen eines unscharf gegen 250° schm., gelblichen Prod. Die HCl-Verb., $3C_6H_4(OH)_2 \cdot HCl$, bildet farblose Krystalle; zerfällt beim Erhitzen oder beim Lösen in W. sofort in HCl und Hydrochinon. — Brenzcatechin und Resorcin geben mit HCl keine Verbindungen.

Mol.-Verb. *Pyrogallolaceton*, $C_6H_3(OH)_3 \cdot 3(CH_3 \cdot CO \cdot CH_3)$; das Schmelzdiagramm weist bei -24° ein einziges Maximum auf, das einem Gehalt von 41% Pyrogallol entspricht (Theorie 42%). — Das in Ggw. von konz. HCl entstehende Kondensationsprod. ist nicht einheitlich. — Für *Cyclohexanon* gibt MARKOWNIKOW den E. zu -45° an; Vff. fanden E. -26° . — Das Maximum der Mol.-Verb. *Phenolcyclohexanon*, $C_6H_5 \cdot OH, C_6H_{10}O$, liegt bei -23° und 48% Phenol (Theorie 49%). — Beim Erwärmen von Phenol, Cyclohexanon und konz. H_2SO_4 erhält man *Bis-p-oxyphenyl-1,1-cyclohexan* (I.); farblose, rhombische Tafeln aus Bzl. und A.; F. 182° (korr. 186°); enthält Krystallalkohol, der erst im Vakuum bei 100° vollständig weggeht; sl. in Ä. und Chlf.; zl. in A. und Bzl.; swl. in PAe. und Lg.; unl. in W. Durch w., konz. H_2SO_4 erfolgt intensive Rotfärbung; läßt sich durch W. nicht mehr unverändert abscheiden. — Beim Erwärmen von Cyclohexanon mit α -Naphthol und konz. H_2SO_4 tritt dunkelrote Färbung auf. Die Zus. des Reaktionsprod. (schwach gelb; F. 232° ; unl. in NaOH) deutet auf das Anhydrid des Di- α -oxynaphthylpropans, $C_{26}H_{22}O$, hin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2806—20. 12/11. [15/8.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechn.) JOST.

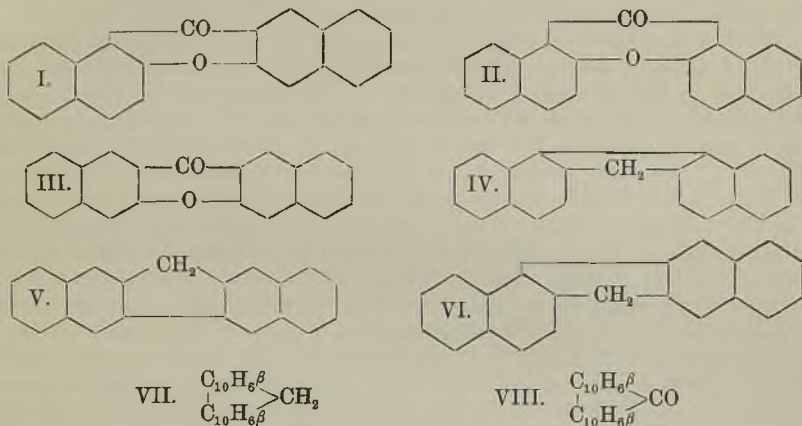
Julius Schmidlin und **Max Huber**, *Dinaphthylmethan und Naphthofluoren*. (Vgl. SCHMIDLIN, MASSINI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2378; C. 1909. II. 365.) Es ist den Vff. gelungen, die Reduktion des α, α -Dinaphthylcarbinols dadurch zu bewerkstelligen, daß sie das Carbinol in α, α -Dinaphthyllessigsäure überführten, die dann beim Erhitzen über den F. CO_2 abspaltet und in α, α -Dinaphthylmethan vom F. 104° übergeht. Da der KW-stoff identisch ist mit dem von GRABOWSKI aus Naphthalin und Methylal erhaltenen Dinaphthylmethan vom F. $99-100^\circ$, so steht fest, daß letzterem KW-stoff die α, α -Formel zukommt, und daß somit dem KW-stoff von CLAUS, RUPPEL die übrigbleibende Formel eines α, β -Dinaphthylmethans zuerteilt werden muß (die Konstitution der β, β -Verb. wurde von RICHTER sichergestellt). — Damit wird zugleich die Konstitution der isomeren Dinaphthoxanthone (Naphthopyrone) geklärt. — *Isodinaphthoxanthon* (CLAUS, RUPPEL, F. 149°) gibt bei der Reduktion α, β -Dinaphthylmethan, besitzt also die Konstitution des *Dinaphthyl- α, β -keton- β, β -oxyds* (I.). — Dem *β -Dinaphthoxanthon* (BENDER; F. 194°) ist die Konstitution des *Dinaphthyl- α, α -keton- β, β -oxyds* (II.) zuzuweisen. — Für das *γ -Dinaphthoxanthon* (v. KOSTANECKI; F. 241°) verbleibt die Formel III. eines *Dinaphthyl- β, β -keton- β, β -oxyds*.

β, β -Dinaphthylcarbinol vereinigt sich mit gesättigten aliphatischen KW-stoffen, z. B. mit 2 Mol. Hexan. Lg. dagegen verbindet sich im Verhältnis 3 Mol. Carbinol zu 1 Mol. Lg. (Mittel Octan); Lg. erscheint demnach als relativ ungesättigter. — Das β, β -Dinaphthylcarbinol zeigt große Reaktionsfähigkeit; es läßt sich durch HCl leicht in das Carbinolchlorid überführen, welches beim Behandeln mit Mg u. CO_2 β, β -Dinaphthyllessigsäure liefert. Letztere spaltet beim Erhitzen über den F. CO_2 ab. Als Nebenprod. entsteht beim Behandeln des Dinaphthylchlormethans mit Mg und CO_2 das Tetra- β -naphthyläthan. — Noch leichter als beim α, α -Dinaphthyl-

carbinol erfolgt bei der β,β -Verb. Wasserabspaltung; schon bei der Darst. bilden sich durch die wasserentziehende Wrkg. des überschüssigen β -Naphthylmagnesiumjodids beträchtliche Mengen von β,β -Dinaphthofluoren:



Welche von den möglichen Formeln (IV., V., VI.) dem β,β -Dinaphthofluoren zukommt, ist noch unentschieden. Die Verb. zeigt auffallenderweise gar keine *Fluorescenz*, während die Bzl.-Lsg. der α,α -Verb. stark rotviolett fluoresciert. Geringe



Unterschiede in der Stellung können somit für das Fluorescenzvermögen ausschlaggebend sein; die Beziehungen zwischen Fluorescenz und Konstitution komplizieren sich dadurch beträchtlich.

Erhitzt man α,α -Dinaphthylsigsäure, so beginnt bei 250–260° eine lebhaftere Abspaltung von CO_2 ; das Rk.-Prod. ist α,α -Dinaphthylmethan, $(C_{10}H_7)_2CH_2$; glänzende, feine, lange Nadeln aus sd. A.; F. 104° (korr. 105°); sl. in Bzl., Chlf., ll. in h. A.; wl. in PAe. und k. A. Ist identisch mit dem Dinaphthylmethan aus Methylal und Naphthalin + H_2SO_4 . — Bei der Darst. der letztgenannten Verb. nach GRABOWSKI erhält man als Nebenprod. eine Verb. der annähernden Zus. $C_{40}H_{32}O$; Krystalle aus h. Pyridin; hochschm.; unl. — Zwecks Darst. größerer Mengen β -Jodnaphthalin wurde die Vorschrift von JACOBSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 804) etwas abgeändert. Statt HJ verwendete man KJ + H_2SO_4 und ersetzte die langwierige Wasserdampfdest. durch Dest. im Vakuum. Reines β -Jodnaphthalin (farblos) zeigt F. 53–54°; Kp.₂₁ 172°, Kp.₂₅ 175°. — Behandelt man β -Jodnaphthalin in Ä. mit Mg-Pulver, etwas Jod und Ameisensäureäthylester und zers. mit W. u. HCl, so erhält man β,β -Dinaphthofluoren und β,β -Dinaphthylcarbinol.

β,β -Dinaphthylcarbinol, $(C_{10}H_7)_2CH \cdot OH$, Krystalle mit Lösungsmittel aus Lg. und Hexan. Aus Ä. krystallisiert die Substanz nur nach vorangehendem Umlösen aus Lg.; wird im Vakuum bei 120° ligroinfrei; ll. in Ä., Bzl., Chlf.; wl. in PAe., sowie in k. Lg. und A. (in der Wärme leichter). Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist tief violett (α,α -Verb. blaugrün). Bei mehrmaligem Umlösen der Verb. aus Hexan entsteht die Verb. $C_{21}H_{16}O$, $2C_6H_{14}$; kleine, drusenförmige Krystallaggregate; F. 115° (korr. 116,5°); das Hexan entweicht im Vakuum bei 150°. — Die durch Umlösen aus Lg. gewonnene Substanz hat etwa die Zus. $3C_{21}H_{16}O$, C_6H_{18} ; warzenförmige Krystalle; F. 90° (korr. 91°). Nach dem Umkrystallisieren aus Ä. halten die Krystalle immer noch etwas Lg. zurück. — β,β -Dinaphthofluoren (VII.), wird von dem

gleichzeitig entstehenden Carbinol getrennt auf Grund seiner größeren Löslichkeit in h. Lg. und seiner Schwerlöslichkeit in k. Ä.; große, perlmutterglänzende, farblose Blätter aus h. Ä. oder Bzl.; F. 186° (korr. 190,5°); ll. in h. Ä. und Bzl.; wl. in A., Aceton; unl. in PAe. Die Verb. ist verschieden vom isomeren Picylenmethan (BAMBERGER, CHATAWAY). — β,β -Dinaphthofluoren (VIII.), durch Einw. von Chromsäure auf β,β -Dinaphthofluoren in Eg.; zentrisch gruppierte, orangerote Krystallnadeln aus h. Ä. bei langsamem Verdunsten; F. 160—162° (korr. 163—165°); l. in konz. H_2SO_4 mit tieflauer Farbe, die an der Luft rasch in Braunrot umschlägt; unl. in PAe. und A.; wl. in k.; leichter in h. Ä.; ll. in Bzl., Chlf. Das Picylenketon ist von diesem Isomeren verschieden.

α,α -Dinaphthofluoren, $C_{21}H_{12}O$, aus α,α -Dinaphthofluoren in Eg. durch Oxydation mit H_2CrO_4 ; tiefrote, mkr. Nadeln aus h. Bzl.; F. 255°; l. in konz. H_2SO_4 (tiefrot); ist verschieden von Picylenketon. — β,β -Dinaphthylchlormethan, $(C_{10}H_7)_2 \cdot CHCl$, durch 2-stdg. Einleiten von HCl-Gas in eine w. Bzl.-Lsg. von β,β -Dinaphthylcarbinol; farblose Prismen aus Benzol; F. 164° (korr. 167°); leicht löslich in Benzol, Chloroform; wenig löslich in Eisessig; unlöslich in Petroläther und A. Konz. H_2SO_4 erzeugt anfangs keine Färbung; erst allmählich tritt schwache Violettfärbung auf, die nach längerem Stehen die Intensität der H_2SO_4 -Lsg. des Carbinols erlangt. Das α,α -Dinaphthylchlormethan gibt dagegen sofort unter Abspaltung von HCl die blaugrüne H_2SO_4 -Lsg. des Carbinols. Auch mit W. reagiert das β,β -Derivat träger als die α,α -Verb.; beim Kochen mit W. wird das Carbinol zurückgebildet. — β,β -Dinaphthyllessigsäure, $(C_{10}H_7)_2CH \cdot COOH$, durch Behandeln von β,β -Dinaphthylchlormethan mit Mg-Pulver (+ Jod), dann mit CO_2 ; farblose verfilzte Nadeln aus Eg.; F. 178—179° (korr. 182—183°) bei 200° beginnt die Abspaltung von CO_2 ; unl. in PÄ. u. Lg.; wl. in A. u. Ä.; leichter l. in h. Eg., Bzl., Chlf. — Das Na-Salz wird durch starke NaOH in langen Nadeln abgeschieden; zwl.

Tetra- β -naphthyläthan, $(C_{10}H_7)_2CH \cdot CH(C_{10}H_7)_2$, tritt als Nebenprod. auf bei der Darst. der Dinaphthyllessigsäure, indem sich ein Teil der Mg-Verb. mit noch unverändertem Dinaphthylchlormethan umsetzt; kleine Prismen aus Bzl.; F. 266° (korr. 273,5°); swl. in h. A. und Lg.; wl. in Ä.; ll. in w. Bzl. — Oxydiert man Tetra- α,α -naphthyläthan, (SCHMIDLIN u. MASSINI) in h. Bzl. mit H_2CrO_4 in Eg., so scheiden sich orangerote Kryställchen vom F. 257° aus, deren Zus. der Formel $C_{42}H_{28}O$ eines Oxyds des Tetranaphthyläthylens nahekommt. — Verss. zur Darst. von Dinaphthylketen-Chinolin waren erfolglos. — Die gleiche Methode, welche α,α,α - und α,α,β -Trinaphthylcarbinol geliefert hatte (l. c.), ergab bei der Einw. von β -Naphthoesäurechlorid auf β -Naphthylmagnesiumbromid kein einheitliches Prod. (unreines Trinaphthylmethan und β,β,β -Trinaphthylcarbinol). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2824—37. 12/11. [26/10.] Zürich. Chem. Lab. d. Schw. Polyt.)

JUST.

Hugo Wolf, Über Kondensationsprodukte der Anthranilsäure mit aromatischen Aldehyden. Vf. hat eine größere Zahl von Kondensationsprodd. aus Anthranilsäure und aromatischen Aldehyden untersucht, wobei das Augenmerk besonders auf die Existenz von Isomeren gerichtet war; letztere konnten nur in 2 Fällen, bei der Anilen aus Salicylaldehyd und p-Oxybenzaldehyd + Anthranilsäure, beobachtet werden, die isomere Verb. aus m-Oxybenzaldehyd zeigt keine Isomerie. Bei den Anilcarbonsäure aus p-Oxybenzaldehyd sind die beiden Modifikationen nicht trennbar, da die primär auftretende rote sich sofort in die stabilere gelbe umwandelt; bei jener des Salicylaldehyds ist die gelbe die unbeständigere, lagert sich jedoch erst nach längerer Zeit in die stabile rote um, so daß eine völlige Trennung möglich ist. — Die Anilcarbonsäuren sind ll. in verd. Alkalien, zers. sich mit konz. Alkalien, sowie mit Mineralsäuren u. h. W. Die Darst. erfolgt aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in konz. alkoh. Lsg.; zum Teil erfolgt die Kondensation schon

in der Kälte, zum Teil bei 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad. — Beim Erhitzen der Anilcarbonsäuren in alkoh. Lsg. mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin entstehen in fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden Hydrazone.

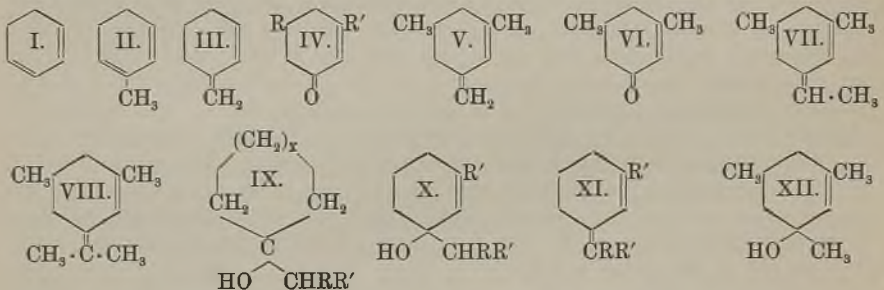
Benzalanthranilsäure, $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, schwach gelbe Nadelchen (aus A.), F. 128°; sl. in k. Eg., ll. in Aceton, Chlf., w. Amylalkohol, A. und Ä., schwerer in Bzl., Toluol und Xylol. — *p-Tolylidenanthranilsäure*, $C_{16}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, citronengelbe Blättchen (aus A.), F. 154°; ll. in k. Chlf., w. A., Ä., Bzl., Toluol, Xylol, Eg., Amylalkohol, schwerer in Aceton. — *o-Nitrobenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, gelbe Nadeln, F. 172°, an der Luft rot; ll. in k. Chlf. und Aceton, w. A., Amylalkohol, Eg., Ä., schwerer in Bzl., Toluol, Xylol. — *p-Nitrobenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, hellgelbe, mkr. Blättchen (aus A.), F. 162°; ll. in w. A., Amylalkohol, Aceton, Eg., Chlf., schwerer in Ä., Bzl., Toluol, Chlf. — *m-Nitrobenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, hellgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 206°; ll. in w. A., Amylalkohol, Eg., Aceton, Chlf., schwerer in Ä., Bzl., Toluol, Xylol.

o-Oxybenzalanthranilsäure, $C_{14}H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, scheidet sich bei raschem Abkühlen der alkoh. Lsg. in gelben, allmählich rot werdenden, bei langsamer Krystallisation sofort in roten Krystallen aus. Die gelbe Modifikation besteht aus dünnen Blättchen, u. Mk. farblos; wird bei 125—130° rot, F. 193°; die rote Form bildet dicke Prismen, u. Mk. hellgelb, F. 200°. Beide sind ll. in w. A., Amylalkohol, Eg., Aceton, fast unl. in Ä., Bzl., Toluol, Xylol, Chlf. — *p-Oxybenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$, aus den Komponenten in Ä. Bei rascher Abkühlung der w. alkoh. Lsg. entstehen rote Krystalle, die beim Herausnehmen aus der Kältemischung in gelbe Nadeln vom F. 224° übergehen. Die gelben Krystalle sind ll., die roten wl. in Ä.; beide sind wl. in k., ll. in w. A., Amylalkohol, Eg., Aceton, fast unl. in Bzl., Toluol, Xylol, Chlf. — *m-Oxybenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$, gelbe Prismen, F. 182°; l. in w. A., Amylalkohol, Aceton, Eg., wl. in Ä., fast unl. in Bzl., Toluol, Xylol.

o-Methoxybenzalanthranilsäure, $C_{15}H_{13}O_3N$, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 128°; l. in k. Chlf., Aceton, w. Bzl., Toluol, Xylol, A., Amylalkohol, Eg., swl. in Ä. — *p-Methoxybenzalanthranilsäure*, $C_{15}H_{13}O_3N$, gelbe, flache Platten, F. 142°, an der Luft rot; ll. in k. Chlf., Aceton, w. Bzl., Toluol, Xylol, A., Amylalkohol, Eg., wl. in Ä. — *Dimethylaminobenzalanthranilsäure*, $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, ziegelrote Spieße, F. 214°; ll. in w. A., Amylalkohol, Aceton, Chlf., Eg., Toluol, Xylol, wl. in Bzl. u. Ä. — *3,4-Dioxybenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}O_4N$, rote Nadeln (aus A.), F. 226° unter Schwärzung; ll. in w. A., Amylalkohol, Eg., swl. in w. Bzl., Xylol, Toluol, Chlf., Aceton, Ä. — *3-Methoxy-4-oxybenzalanthranilsäure*, $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, citronengelbe Nadelchen, F. 164°; ll. in w. Ä., A., Aceton, Amylalkohol, Eg., wl. in w. Chlf., fast unl. in w. Bzl., Xylol, Toluol. — *Methylenäther der 3,4-Dioxybenzalanthranilsäure*, $C_{13}H_{11}O_4N = CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, hellgelbe, mkr. Blättchen, F. 188°; ll. in w. A., Ä., Amylalkohol, Aceton, Eg., Chlf., wl. in w. Bzl., Toluol, Xylol. — *Cinnamalanthranilsäure*, $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, gelbe Krystalle (aus Essigester und Toluol), F. 156°; bei 100° rot; ll. in w. A., Ä., Essigester, Amylalkohol, Aceton, Eg., Bzl., Toluol, Xylol, wl. in Chlf. (Monatshefte f. Chemie 31. 903—15. 24/9. [7/7.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

K. Auwers und G. Peters, *Zur Kenntnis mehrfach ungesättigter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe mit semicyclischen Doppelbindungen*. Gerade auf dem besonders interessanten Gebiete der hydroaromatischen KW-stoffe sind die optischen Verhältnisse noch wenig geklärt, und es war hier in erster Linie erforderlich, mit möglicher Sicherheit „Normalwerte“ für die Exaltation der *spezifischen Refraktion*

und *Dispersion* solcher cyclischer Diene zu ermitteln, die ein ungestörtes konjugiertes System enthalten, und weiter, den Einfluß der verschiedenen Arten von Störungen festzustellen. Auch war dabei zu prüfen, ob u. welche optische Unterschiede auftreten, wenn sich das eine Mal beide Doppelbindungen im Ring befinden, das andere Mal aber eine von ihnen semicyclisch auftritt. Es handelte sich also um die optische Erforschung der Systeme I., II. und III. und ihrer Abkömmlinge. Die Vff. beabsichtigen, die nach der KNOEVENAGELschen Methode leicht zugänglichen Cyclohexenone IV. in Vertreter jener drei Körpergruppen überzuführen. Zunächst wurden die Darst. von KW-stoffen des Typus II. durch Anwendung der GRIGNARD'schen Synthese auf ein Keton des Typus IV. u. Wasserabspaltung aus den entstehenden Alkoholen versucht, doch machte es die optische Unters. der erhaltenen KW-stoffe sehr wahrscheinlich, daß dieselben nicht, wie erwartet, dem Typus II., sondern dem Typus III. angehören (s. die Tabelle im Original). Dieser Befund wurde auch chemisch durch den oxydativen Abbau mit Hilfe von Ozon bestätigt, während die Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht zum Ziele geführt hatte. Durch die genannte Oxydation wurde aus dem KW-stoff V. dieselbe β -Methyl- γ -acetobuttersäure (δ -Keto- β -methylpentancarbonsäure), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot$



$\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, erhalten, die auch bei der Oxydation des Ketons VI. entsteht. Im besten Einklang mit den Ergebnissen der Unters. des genannten Methenderivats V. stehen die an den beiden Homologen, dem entsprechenden Methenderivat VII. und Isopropenderivat VIII., ausgeführten optischen Bestimmungen (s. die Tabellen im Original). Ob indessen die untersuchten KW-stoffe einheitlich sind, bleibt, wie stets bei derartigen Substanzen eine offene Frage, die sich mit unseren heutigen Hilfsmitteln nicht streng beantworten läßt. Wahrscheinlich erfolgt die Wasserabspaltung aus den Alkoholen nicht ausschließlich in einer Richtung, so daß neben den Körpern III. auch mehr oder weniger von den Isomeren II. entsteht. Dafür spricht der stets unscharfe Kp. der rohen KW-stoffe. Auch weichen mitunter die DD. verschiedener Fraktionen eines Präparats stärker voneinander ab, als es unter den Versuchsbedingungen durch beginnende Polymerisation zu erklären war. Nach den Unterss. von WALLACH über die Eigenschaften der Cyclohexene mit semicyclischer u. ihrer Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung zeichnen sich die ersteren durch höhere Molrefraktion, höhere D. und meist auch höheren Kp. aus; ferner sind sie bei höherer Temp. verhältnismäßig beständig, werden aber leicht durch wss. SS. in die Isomeren verwandelt. Damit stehen die Beobachtungen der Vff. in Einklang. Die Präparate mit den höchsten Kpp. besaßen nicht nur die höchste D., sondern auch die stärksten optischen Exaltationen, während die Molrefraktion hätte niedriger sein müssen, wenn die Erhöhung des Kp. und der D. eine Folge partieller Polymerisation gewesen wäre. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstanden Substanzen mit niedrigerer D. und kleinerem Brechungsvermögen, die wahrscheinlich die Isomeren mit zwei

endocyclischen Doppelbindungen sind. Es ergibt sich aus den Verss. der Vff. vorläufig folgendes: Während nach WALLACHS Forschungen Alkohole vom Typus IX. unter Wasserabspaltung vorzugsweise in „ringungesättigte“ KW-stoffe übergehen, und die isomeren Verb. mit semicyclischer Doppelbindung nur auf Umwegen gewonnen werden können, liefern umgekehrt die hier untersuchten ungesättigten Alkohole vom Typus X. überwiegend Diene mit semicyclischer Doppelbindung (XI). Als Normalwert für die Exaltation der spezifischen Refraktion und Dispersion (vgl. die Arbeit von AUWERS und EISENLOHR, S. 721) von KW-stoffen des Typus XI. kann man bis auf weiteres folgende Werte annehmen:

$$E \Sigma_a = +1,0-1,2. \quad E \Sigma_D = +1,1-1,3. \quad E \Sigma_\gamma - \Sigma_a = 40-50\%.$$

Wie demnächst berichtet werden wird, konnte A. W. ROTH auch auf thermochemischem Wege nachweisen, daß bei der hier besprochenen Rk. in der Tat zunächst Prodd. entstehen, die energiereicher, also labiler sind als Cyclohexadiene mit einer endocyclischen Konjugation.

Experimentelles. *1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5* (IV., R und R' = CH₃). Darst. nach der KNOEVENAGELschen Vorschrift. Kp.₁₄ 86–87°¹⁾. Liefert mit Magnesiumjodmethyl *1,3,5-Trimethylcyclohexen-3-ol-5*, C₉H₁₆O (XII). Krystalle vom F. 46°. Konnte nicht umkrystallisiert werden. Kp.₁₇ 87–90°. D.^{20,2}₄ 0,9132. n_D^{20,2} = 1,473 49. $E \Sigma$ für α +0,36, für D +0,34, für die Dispersion $\gamma - \alpha$ +0,08 = 9%. Analog wurden dargestellt, aber nicht näher untersucht *1,3-Dimethyl-5-äthylcyclohexen-3-ol-5* und *1,3-Dimethyl-5-isopropylcyclohexen-3-ol-5*. Klare, gelbe Flüssigkeiten. — *1,3-Dimethyl-5-methencyclohexen-3*, C₉H₁₄ (V.). Durch Wasserabspaltung aus dem Trimethylcyclohexenol, am besten beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Vakuum u. Wasserstoffstrom. Kp.₃₇ 61–66°. D.^{20,1,2}₄ 0,8280. n_D^{20,1} = 1,480 74. $E \Sigma$ für α +1,02, für D +1,07, für $\gamma - \alpha$ +0,43 = 40%. — *1,3-Dimethyl-5-äthencyclohexen-3*, C₁₀H₁₆ (VII.). Analog aus dem Dimethyläthylcyclohexenol durch Erhitzen für sich oder mit Oxalsäure. Kp._{75,3} 175–178°. D.^{20,0}₄ 0,8332. n_D^{20,0} = 1,480 92. $E \Sigma$ für α +0,80, für D +0,84, $\gamma - \alpha$ +0,29 = 27%. — *1,3-Dimethyl-5-isopropencyclohexen-3*, C₁₁H₁₈ (VIII.). Aus dem Dimethylisopropylcyclohexenol durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Vakuum. Kp.₃₃ 99–103°. D.^{20,4}₄ 0,8465. n_D^{22,4} = 1,495 19. $E \Sigma$ für α +1,20, für D +1,26, für $\gamma - \alpha$ +0,53 = 51%.

Das *1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5* liefert bei der Oxydation mit KMnO₄ oder mit Ozon die schon bekannte β -Methyl- γ -aceto-buttersäure, C₇H₁₂O₃ = CH₃·CO·CH₂·CH(CH₃)·CH₂·CO₂H. Fl. Kp.₁₂ 140–142°. D.^{18,7}₄ 1,0614. n_D^{18,7} = 1,446 11. — C₇H₁₁O₃Ag. — Semicarbazon, C₈H₁₅O₃N₃. Krystalle. F. 170–171°, bzw. 174°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzen. Das *1,3-Dimethyl-5-methencyclohexen-3* lieferte bei der Oxydation mit KMnO₄ neben einem Gemisch gesättigter und ungesättigter SS. nur eine nicht aufgeklärte indifferente Verb. C₉H₁₆O₃. Weiße, blätterige Krystalle aus PAe. F. 96–97°; ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei der Oxydation mit Ozon liefert derselbe KW-stoff die schon erwähnte β -Methyl- γ -aceto-buttersäure. Durch Behandlung mit 1 Mol. Br u. Kochen mit alkoh. KOH lieferte derselbe KW-stoff Mesitylen, C₉H₁₂. D.^{21,0}₄ 0,8643. n_D^{21,0} = 1,492 71. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3076–94. 12/11. [22/10.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers und G. Peters, *Über mehrfach ungesättigte, hydroaromatische Säuren mit einer semicyclischen Doppelbindung und deren Umwandlungsprodukte*. Die Er-

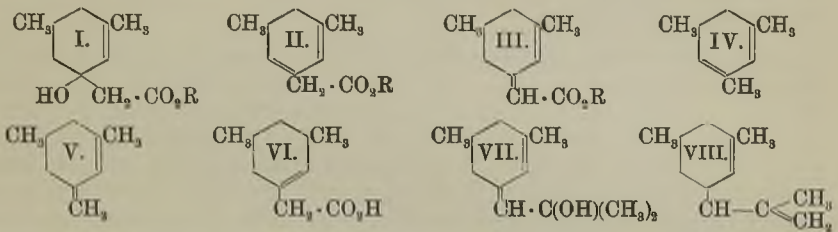
¹⁾ Bei Best. der Kpp. in dieser und den beiden folgenden Arbeiten befand sich fast stets der Faden des Thermometers ganz in Dampf.

²⁾ Alle Bestst. der D. in dieser und den beiden folgenden Arbeiten sind auf den luftleeren Raum bezogen.

gebnisse der in der vorhergehenden Mitteilung besprochenen Verss. werden bestätigt und erweitert durch Beobachtungen, die an den Kondensationsprodd. von Bromfettsäureester mit Cyclohexanon gemacht wurden. WALLACH und seine Schüler (LIEBIGS Ann. 323. 135; C. 1902. II. 841) haben sich schon mit diesen Prodd. beschäftigt, dieselben aber nicht eingehend untersucht, sondern ihnen die damals wahrscheinlichsten Formeln zuerteilt. In Wirklichkeit liegen die Dinge anders, als WALLACH angenommen hat. Zunächst ist es möglich, wenigstens manche der als Zwischenprodd. entstehenden Oxycarbonsäureester (I.) darzustellen, die WALLACH für nicht isolierbar hielt. Eine Verseifung der Oxycarbonsäureester gelingt nicht. Zur Wasserabspaltung wendet man am besten Kaliumbisulfat an. Die entstehenden zweifach ungesättigten Ester haben nicht, wie WALLACH annahm, beide Doppelbindungen im Kern (II.), sondern enthalten eine semicyclische Doppelbindung (III.), d. h., der aus 1,3-Dimethylcyclohexanon-5 und Bromessigester entstehende Ester ist nicht, wie WALLACH annahm, 1,3-Dimethylcyclohexadien-3,5-essigsäureester-5 (II.), sondern 1,3-Dimethylcyclohexen-3-methencarbonsäureester-5 (III.). Demgemäß ist auch der aus der zugehörigen freien S. entstehende KW-stoff nicht, wie WALLACH angenommen hat, 1,3,5-Trimethylcyclohexadien-3,5 (IV.), sondern 1,3-Dimethyl-5-methencyclohexen-3 (V.), das im vorstehenden Ref. beschrieben ist. Der Nutzen der spektrochemischen Methode zeigt sich bei den hier besprochenen Estern besonders augenfällig, weil die Exaltationen besonders hoch sind, u. andererseits die Konstitutionsbest. auf chemischem Wege besonders schwierig ist. Bisher haben Oxydationsverss. hier noch kein befriedigendes Resultat ergeben. Für die Richtigkeit der neuen Formel spricht die leichte Reduzierbarkeit der einen Doppelbindung, doch ist dies Argument nach neueren Beobachtungen nicht sicher (vgl. das folgende Ref.). Auch die Konstitution der einfach hydrierten S. beweist für die Konstitution der ursprünglichen zweifach ungesättigten S. nichts, da die beiden möglichen Isomeren (II. u. III.) dieselbe S. (VI.) liefern können. Letztere scheint nach dem Ergebnis der Oxydation in der Tat zu entstehen. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Unters. verläuft somit die Wasserabspaltung bei den Cyclohexenolfettsäureestern mit benachbarter Doppelbindung in derselben Weise, wie bei den entsprechenden Cyclohexenolen, indem in beiden Fällen primär überwiegende Verbb. mit einer endocyclisch-semicyclischen Konjugation gebildet werden. Dies Verhalten steht in einem gewissen Gegensatz zu dem der gesättigten cyclischen Oxycarbonsäure und ihrer Ester, die bald endocyclische, bald semicyclische Doppelbindungen ergeben. Ob nicht auch im vorliegenden Falle untergeordnet die Isomeren mit endocyclischer Konjugation entstehen, ist eine Frage, die noch geprüft werden muß. Aus Dimethylcyclohexanon und α -Brompropionsäureester wurden in der Tat zwei verschiedene SS. isoliert, deren Verhältnis zueinander aber noch nicht aufgeklärt ist. Bemerkenswert ist die große Beständigkeit der S. vom Typus III. und ihres Esters. Sie ließen sich nicht in isomere Verbb. mit zwei Doppelbindungen im Ring überführen. Man kann daraus schließen, daß ein System von drei fortlaufenden Doppelbindungen einen relativ hohen Grad von Stabilität besitzt. Der Ester III. wurde dann nach der GRIGNARDSchen Methode in einen Alkohol u. dieser in einen KW-stoff umgewandelt. Der mit CH_3MgJ erhaltene Alkohol hat nach den optischen Daten sicher die Konstitution VII. Der daraus durch Wasserabspaltung entstehende KW-stoff ist äußerst empfindlich gegen äußere Einflüsse. Sein optisches Verhalten beweist die Richtigkeit der Formel VIII. Die Überführung des KW-stoffes in ein Benzolderivat ist bisher noch nicht sicher gelungen. (In einer Fußnote werden nach einer Mitteilung von Klages für 1-Phenyl-3-methylbutadien-1,3, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$, folgende Daten mitgeteilt. Kp_{12} 105°, Kp_{16} 117°, F. 28°, D_{16}^{20} 0,940, $n_D^{16} = 1,7566$. Vgl. Lank, Dissert. Heidelberg, 1902.)

Experimentelles. 1,3-Dimethylcyclohexen-3-ol-5-essigsäureäthylester-5, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$

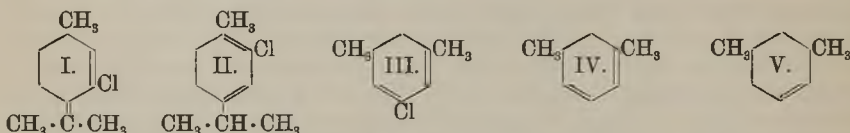
(I.). Aus Dimethylcyclohexanon mit Zink und Bromessigester. Farbloses, dickes Öl. $Kp_{9,5}$ 110°. (Schon bei 4–5 mm Druck findet beim Sieden Wasserabspaltung statt.) $D_{16,8}^{16,8}$ 1,0126, $n_D^{16,8} = 1,47133$. $E \sum$ für $\alpha + 0,27$, für D. +0,20, für $\gamma - \alpha + 0,05 = 7\%$. — 1,3-Dimethylcyclohexen-3-methencarbonsäureäthylester-5, $C_{12}H_{18}O_2$ (III.). Aus vorstehendem Ester am besten durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat. Farbloses Öl. $Kp_{5,5}$ 111–113°, Kp_{11} 130–132°, Kp_{16} 145–147°, $D_{20,9}^{20,9}$ 0,9701, $n_D^{20,9} = 1,51848$, $E \sum$ für $\alpha + 2,15$, für D. +2,25, für $\gamma - \alpha + 1,01 = 117\%$. — 1,3-Dimethylcyclohexen-3-methencarbonsäure-5 (analog III.). Aus vorstehendem Ester durch Verseifung mit alkoh. Natriumäthylat. Gelbliche Krystalle aus Lg., F. 153–154°. — 1,3-Dimethyl-5-methencyclohexen-3 (V.). Aus vorstehender S. durch Erhitzen auf 200°, $Kp_{7,5}$ 149–152°. Ist vermutlich nicht ganz rein. — 1,3-Dimethylcyclohexen-4-essigsäure-5, $C_{10}H_{16}O_2$ (VI.). Aus Dimethylcyclohexen-



3-methencarbonsäure-5 durch Reduktion mit Natriumamalgam. Dickes Öl. Kp_{22} 162–163°, $Kp_{16,5}$ 154–155°, $D_{20,1}^{20,1}$ 0,9947, $n_D^{20,1} = 1,47731$, $E \sum$ für $\alpha + 0,33$, für D. +0,27, für $\gamma - \alpha + 0,06 = 8\%$. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine noch unaufgeklärte Säure $C_9H_{16}O_2$. Öl. — $C_9H_{16}O_2$ Ag. — 1,3-Dimethylcyclohexen-3-methencarbonsäure-5 liefert beim Eintragen ihres Bromadditionsprod. in Sodalsg. 1,3-Xylylessigsäure-5. F. 100°. — Semicycl. 1,3-Dimethylcyclohexen-3-trimethylcarbinol (besser als 1,3-Dimethyl-5-[β -oxyisobuten]-cyclohexen-3 zu bezeichnen. D. Ref. nach Rücksprache mit dem Vf.), $C_{19}H_{20}O$ (VII.). Aus 1,3-Dimethylcyclohexen-3-methencarbonsäureäthylester-5 mit 2 Mol. Magnesiumjodmethyl in Ä. Kp_{20} 127 132°, Kp_{18} 125–126°, $D_{10,8}^{10,8}$ 0,9220, $n_D^{10,8} = 1,50747$, $E \sum$ für $\alpha + 1,23$, für D. +1,28, für $\gamma - \alpha + 0,44 = 48\%$. — 1,3-Dimethyl-5-[β -methylenpropen]-cyclohexen-3, $C_{12}H_{18}$ (VIII.). Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Vakuum u. Wasserstoffstrom. Kp_{17} 103–106°, $D_{22,2}^{22,2}$ 0,8619, $n_D^{22,2} = 1,52159$, $E \sum$ für $\alpha + 1,86$, für D. +2,02, für $\gamma - \alpha + 1,04 = 93\%$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3094–3110. 12/11. [22/10.] Greiswald. Chem. Inst d. Univ.) POSNER.

K. Auwers und G. Peters, Über die Reduzierbarkeit von Systemen konjugierter Äthylenbindungen in hydroaromatischen Substanzen. Wie AUWERS vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4895; C. 1910. I. 641) mitgeteilt hat, wird Chlorisoterpinolen (I.) durch naszierenden Wasserstoff leicht in ein Gemisch isomerer Mentene verwandelt, während SEMMLER unter gleichen Versuchsbedingungen das Chlorcarvenen (II.) ohne Anlagerung von Wasserstoff in das zugehörige Hexadien überführen konnte. Die Vff. haben nun Verss. über die Reduzierbarkeit hydroaromatischer Verb. mit verschiedenen konjugierten Systemen begonnen, um zu untersuchen, ob der geschilderte Unterschied in dem Verhalten der beiden isomeren Substanzen auf den ungleichen Charakter ihrer Konjugationen zurückzuführen ist. Die Vff. teilen ihre bisherigen Erfahrungen mit, weil gleich die ersten Ergebnisse im Widerspruch mit früheren Beobachtungen stehen. Das 1,3-Dimethyl-5-chlorcyclohexadien-3,5 (III.) liefert bei vorsichtiger Reduktion mit Na und feuchtem Ä. $\Delta^{3,5}$ -m-Dihydroxytol (IV.), mit Na und A. in der Wärme aber Tetrahydro-m-xytol, während KNOEVENAGEL früher nur die Tetrahydroverb. erhalten hatte. Die

optische Unters. der Dihydroxylole zeigt, daß auch bei den einfachsten hydroaromatischen Substanzen regelmäßig optische Exaltationen auftreten, sobald eine Konjugation vorhanden ist. Das im vorstehenden Referat beschriebene *1,3-Dimethyl-5-methencyclohexen-3* addiert ebenfalls bei der Behandlung mit Na und h. A. leicht Wasserstoff, doch sind diese Verss. noch nicht abgeschlossen. Nach den bisherigen Erfahrungen findet man bei hydroaromatischen KW-stoffen mit konjugierten Doppelbindungen alle Stufen der Reduzierbarkeit, von leichter Aufnahme naszierenden Wasserstoffs bis zur völligen Indifferenz.



Experimentelles. *1,3-Dimethyl-5-chlorocyclohexadien-3,5*, $C_8H_{11}Cl$ (III). Aus Dimethylcyclohexenon und PCl_5 . Kp_{17} 68—70°. $D_{15,4}^{15,4}$ 1,0065; $n_D^{15,4} = 1,50459$. $E \Sigma$ für $\alpha + 0,64$, für $D + 0,69$. — *1,3-Dimethylcyclohexadien-3,5* (*Δ^{3,5}-m-Dihydroxylole*), C_8H_{12} (IV). Aus vorstehender Chlorverb. durch Reduktion mit Na und feuchtem Ä. Kp_{750} 128—129°. D_{20}^{20} 0,821 (im Mittel); $n_D^{20} = 1,471$ (im Mittel). $E \Sigma$ für $\alpha + 0,62$, für $D + 0,68$, für $\gamma - \alpha + 0,29 = 26\%$. Liefert bei der Anlagerung von HCl *1,3-Dimethyldichlorcyclohexan*, $C_8H_{14}Cl_2$. Kp_{16} 93—97°. — *1,3-Dimethylcyclohexen-4* (*Tetrahydro-m-xylole*), C_8H_{14} (V). Aus *1,3-Dimethyl-5-chlorocyclohexadien-3,5* bei der Reduktion mit Na und sd. A. Kp_{760} 126—127° (im Mittel). D_{20}^{20} 0,806 (im Mittel); $n_D^{20} = 1,450$ (im Mittel). $E \Sigma$ für $\alpha + 0,26$, für $D + 0,24$, für $\gamma - \alpha + 0,08 = 9\%$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3111—20. 12/11. [22/10.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. Elze, *Über Krauseminzöl*. Bei der Darst. von l-Carvon aus Krauseminzöl erhält man als Abfallprod. ein Öl mit intensiverem Krauseminzgeruch als das Ausgangsmaterial dieses Abfallöles. D_{15}^{15} 0,917; $\alpha_{100} = -28^\circ 0'$; 18% Ester (als Dihydrocuminalkoholacetat berechnet) wurde fraktioniert. Die Fraktion, Kp_4 40—45°, wurde kalt verseift. Das gereinigte, verseifte Öl, D_{15}^{15} 0,8575, $\alpha_{100} = -26^\circ$, Kp_{755} 175 bis 176°, erwies sich als *Phellandren*. Die Fraktion, Kp_4 85—100°, die ausgesprochenen Krauseminzgeruch besitzt, wurde nach Entfernung geringer Mengen von Fettaldehyden und Phenolen k. verseift; der Krauseminzgeruch ist verschwunden. Aus der Verseifungslauge wurde *Essigsäure* neben wenig *Valeriansäure* isoliert. Das verseifte Öl lieferte, mit Phthalsäureanhydrid in Bzl. behandelt, geringe Mengen eines nach *Menthol* riechenden Alkohols. Die in Bzl. nicht reagierenden Anteile wurden ohne Bzl. mit Phthalsäureanhydrid auf 125° 1½ Stdn. erhitzt. Hierbei wurde *Dihydrocuminalkohol*, D_{15}^{15} 0,9539, $\alpha_{100} = -30^\circ 15'$, isoliert, dessen *Acetat* den Krauseminzgeruch besitzt, und der Geruchsträger des Öles ist. (Chem.-Ztg. 34. 1175. 5/11.)

ALEFELD.

Ernest Fourneau, *Derivate der Aminoalkohole*. (Forts. von S. 1365.) I. Ester oder am O acidylierte Derivate. Zur Darst. der Ester genügt es, die Benzollsg. des Aminoalkohols mit dem Säurechlorid oder -bromid zu mischen. Die Diäthylaminoalkohole bilden indessen mit Benzoylchlorid unter den obigen Bedingungen das Chlorhydrat einer Äthylenbase und Benzoesäure; arbeitet man jedoch ohne Lösungsmittel, so entstehen auch hier die Benzoesäureester der Diäthylaminoalkohole. Die mit Benzoylchlorid abnorm reagierenden Aminoalkohole geben aber mit den anderen Säurechloriden, z. B. mit Cinnamylchlorid, leicht die korrespondierenden Ester. Die freien Ester sind fl. und sd. ohne Zers., sie sind relativ beständig gegen Alkalien, lassen sich aber durch konz. Mineralsäuren leicht ver-

seifen. Ihr Geruch ist schwach oder gleich Null. Die Basicität der N-Gruppe ist gegenüber derjenigen der Aminoalkohole stark vermindert.

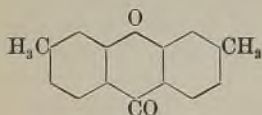
Dimethylaminotrimethylbenzoylcarbinolchlorhydrat, prächtige Würfel aus Holzgeist, die ein Mol. Krystallalkohol enthalten, dieses an der Luft verlieren und matt werden, F. 202°, wl. in absol. A., fast unl. in Aceton. — *Dimethylaminotrimethylcinnamylcarbinolchlorhydrat*, Blättchen aus absol. A., F. 208°, l. in Aceton. — *Dimethylaminotrimethylisovalerylcarbinolchlorhydrat*, sich fettig anfühlende, hygroskopische Blättchen aus Bzl., F. 125°, ll. in A. und Aceton. — *Dimethylaminodimethyläthylbenzoylcarbinol*, sirupöse Fl., Kp.₁₃ 150°, swl. in W., l. in den organischen Lösungsmitteln und Ölen. Das Chlorhydrat ist das als Stovain bekannte Anästheticum. — *Dimethylaminodimethyläthyläthylcarbamylicarbinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Fl. von eigentümlichem, an denjenigen der Malonate erinnerndem Geruch, Kp.₄₁ 136°. Chlorhydrat, hygroskopische Nadeln aus Aceton, F. 142° unter Zers. Au-Salz, orangefarbene Nadeln aus W., F. 98°, swl. in W. Bromhydrat, Nadeln aus Aceton, F. 148°, ll. in A., ist ein Sedativum. — *Dimethylaminodimethyläthylvalerylcarbinol*, Kp.₂₃ 128°, Geruch schwach, aber nachhaltig, wl. in W., sehr beständig gegen Alkalien. Chlorhydrat, farblose, fettig anzufühlende, hygroskopische Blättchen aus Aceton + Ä., F. 151°, ll. in Aceton und A., zl. in h. Bzl. und Essigester, wirkt anästhesierend. Bromhydrat, F. 126°, gleicht dem Chlorhydrat, ist aber nicht hygroskopisch. — *Dimethylaminodimethyläthylbromvalerylcarbinolchlorhydrat*, Nadeln aus Aceton, F. 158°, zwl. in h. Aceton, ll. in A. und W., Geschmack stark brennend, wirkt anästhesierend. — *Dimethylaminodimethyläthyläthylacetylcarbinolbromhydrat*, Nadeln aus Aceton, F. 169°, ll. in h. Aceton, sl. in W. und A. — *Dimethylaminodimethyläthylbromdiäthylacetylcarbinolchlorhydrat*, Blättchen aus Aceton, F. 160°, ll. in W. und A. — *Dimethylaminodimethyläthylcaproylcarbinol*, ziemlich bewegliche Fl. von sehr schwachem Geruch, sd. im Vakuum ohne Zers. bei 152°, swl. in W. Chlorhydrat, hygroskopische Nadeln aus Ä., ll. in Aceton, A., Bzl. und Ä. — *Dimethylaminodimethyläthylbromcaproylcarbinolchlorhydrat*, nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton, F. 130°, l. in Bzl., wl. in Ä.; die wss. Lsg. schäumt stark. — *Dimethylaminodimethyläthylbromönanthylcarbinolchlorhydrat*, weiße Blättchen aus Aceton, F. 128°, ll. in A. und h. Aceton, wirkt anästhesierend. — *Dimethylaminodimethyläthylbromlaurylcarbinolchlorhydrat*, nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton, F. 99°, sl. in W. zu einer stark schäumenden Fl.

Dimethylaminomethyläthylbenzoylcarbinolchlorhydrat, rechtwinklige Blättchen aus A., F. 180°, wl. in Aceton, zl. in A. — *Dimethylaminodimethylpropylbenzoylcarbinolchlorhydrat*, schwach hygroskopische Nadeln aus Aceton, F. 146°, ll. in Aceton und Essigester. — *Dimethylaminodimethylisoamylbenzoylcarbinolchlorhydrat*, nicht hygroskopische Nadeln aus Aceton, F. 142°, ll. in A., zl. in Aceton, Geschmack sehr brennend, wirkt kräftig anästhesierend. Das Pt-Salz schm. bei 178°. — *Dimethylaminodimethylisoamylcinnamylcarbinolchlorhydrat*, Nadeln aus Aceton + Ä., F. 110°, ll. in A. und Aceton. — *Diäthylaminodimethyläthylbenzoylcarbinolchlorhydrat*, Nadeln aus A. + Ä., F. 140°, ll. in A. und Ä.

II. Am N acidylierte Derivate. I. Amide. Erhalten aus den Aminoalkoholen nach der Methode von SCHOTTEN-BAUMANN. *Bromvalerylamid des Aminodimethyläthylcarbinols*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, lange, durchsichtige Oktaeder aus PAe., F. 93°, ll. in Ä., A. und Aceton, wl. in PAe. und W., Geruch und Geschmack schwach. — *Valerylamid des Aminodimethyläthylcarbinols*, rautenförmige Blättchen aus PAe., F. 50–60°, Kp.₃₂ 190°, wl. in PAe., ll. in den übrigen Lösungsmitteln. — *Valerylamid des Methylaminodimethyläthylcarbinols*, Kp.₂₅ 163°, l. in konz. HCl, Geruch schwach. — *Valerylamid des Aminobisdimethyläthylcarbinols*, Blättchen aus PAe., F. 152–153°, Kp.₂₃ 210°. — Diese Amide sind

sämtlich Sedativa und selbst Hypnotica. — 2. Urethane. *Äthylidimethylcarbinolaminokohlensäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, sirupöse Fl. von schwachem Geruch und kühlendem Geschmack, Kp.₁₇ 151—152°, l. in W. und Ä. — *Äthylidimethylcarbinolaminokohlensäurepropylester*, Kp.₂₂ 174—175°. — 3. Harnstoffe. *Äthylidimethylcarbinolharnstoff*, $C_2H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Aminoalkohol und Kaliumcyanat in Ggw. von HCl, Krystalle aus absol. A., F. 150°, ll. in W., wl. in k. A. und Aceton. — *Äthylidimethylcarbinolmethylharnstoff*, Krystalle aus möglichst wenig A., F. 128°, zl. in W., unl. in Ä. — *Bisdimethyläthylcarbinolharnstoff*, Blättchen aus Aceton, F. 90° unscharf, ll. in W., A. und Aceton, unl. in Ä. — Diese Urethane sind erst in großen Dosen Schlafmittel. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 337—44. 16/10. 397—401. 1/11.) DÜSTERBEHN.

Franz Zmerzlikar, *Über die Konstitution des α -Pyrokresols*. Das bei der Dest. der rohen Carbonsäure in der höchstsiedenden Fraktion enthaltene α -Pyrokresol, $C_{15}H_{14}O$, bildet weiße Krystalle (aus Toluol), F. 196° (vgl. SCHWARZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2141). Mit Chromsäure in Eg. liefert es α -Pyrokresoloxyd, $C_{15}H_{12}O_2$; F. 169—170°; l. in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Fluorescenz. α -Pyrokresoloxyd ist identisch mit *4,4'-Dimethylcanthon* (Formel nebenst). Beim Schmelzen mit KOH spaltet es sich in 3-Oxy-1-methylbenzol-4-carbonsäure, $C_6H_5O_3$ (Metakresotinsäure), die sich zum geringen Teil zu Oxyterephthalsäure oxydiert, und m-Kresol. Für α -Pyrokresol ergibt sich hieraus seine Konstitution als *4,4'-Dimethylcanthan*. (Monatshefte f. Chemie 31. 897—902. 24/9. [30/6.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.



James Lavaux und Maurice Lombard, *Über das m,p-Ditolylketon*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 913—15. 5/10. — C. 1910. II. 1386.) DÜSTERBEHN.

H. J. H. Fenton, *Notiz über das ω -Oxy-symm.-methylfurfurol*. Die Mitteilung von ERDMANN (S. 1303) veranlaßt den Vf. darauf hinzuweisen, daß das ω -Oxy-symm.-methylfurfurol zuerst von FENTON und GOSTLING (Journ. Chem. Soc. London 75. 430; C. 99. I. 1162) dargestellt worden ist. Seine Konstitution wurde erschlossen: 1. aus der großen Reaktionsfähigkeit der entsprechenden Halogenderivate, 2. aus ihrer Oxydierbarkeit zu ω -Oxybrenzschleimsäure, und 3. aus der Oxydation des analogen Chlorderivats zu Dehydroschleimsäure (FENTON, ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 95. 1338; C. 1909. II. 1057). Die Identität der Verb. von KIERMAYER (Chem.-Ztg. 19. 1003; C. 95. II. 214) mit dem ω -Oxy-symm.-methylfurfurol ist von VAN EKENSTEIN u. BLANKSMA (S. 1248) festgestellt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2795—96. 12/11. [10/10.]) SCHMIDT.

J. v. Braun, *Über einige Derivate des Pentamethylendiamins und eine neue, bequeme Synthese von α -Methylpyrrolidin aus Piperidin*. Die Verss., vom Piperidin auf einem analogen Wege, wie ihn v. BRAUN und STEINDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4723; C. 1905. I. 384) für die Umwandlung des Tetrahydrochinolins in α -Methyldihydroindol benutzten, zum α -Methylpyrrolidin zu gelangen, scheiterten daran, daß sich in dem Aufspaltungsprod. des Benzoylpiperidins, dem ϵ -Chloramylbenzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Cl$, der Chlorwasserstoff aus der Amylkette nicht glatt eliminieren ließ. Führt man nun das Chloramylbenzamid mittels Trimethylamin in das Benzoylaminoamyltrimethylammoniumhydroxyd, $HO \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, über und destilliert diese Ammoniumbase, so zerfällt sie einerseits in Trimethylamin, W. und das gesuchte *Amenylbenzamid*,

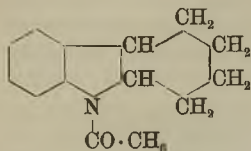
verändert. — AuCl_3 -Salz. Gelbe Säulen, F. 168°. — *Diäthylbenzoylpentamethylen-diamin*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Diäthylamin und Jodamylbenzamid. Dicke Fl., Kp.₁₀ 232—234°. — Erstarrt in Eis, schm. bei Zimmertemp. — *asymm.-Diäthylpentamethylen-diamin*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$. Kp.₁₀ 87—88°. — Pt-Salz. Rote Nadeln, F. 215° (Zers.). — *Pikrat*. Krystalle aus A., F. 110°. — *Diisobutylbenzoylpentamethylen-diamin*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Mittels Diisobutylamin dargestellt. Kp.₁₀ 250° unter geringer Zers. — *asymm.-Diisobutylpentamethylen-diamin*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$. Kp.₁₁ 126—127°. — Pt-Salz. Rote Nadeln, F. 212°. — *asymm.-Methylphenylpentamethylen-diamin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Man setzt das Jodamylbenzamid mit Methylanilin bei 100° um u. verseift das ölige Benzoat mit HCl. Gelbliche Fl., Kp.₁₆ 180°. Die schwach saure Lsg. der Base färbt sich mit NaNO_2 braun, wobei keine oder nur eine minimale Gasentw. stattfindet; aus der nitrosierten Lsg. wird durch Alkalien eine halbfeste schwarzbraune M., vielleicht die in Kern nitrosierte Base, gefällt. — Das zum Vergleich mit den obigen Basen dargestellte *o-γ-Dimethylaminopropylanilin*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, erhält man, wenn man Dimethylamin mit *o-γ*-Chlorpropylbenzamid im Rohr auf 100° erhitzt und die ölige Benzoylverb. mit HCl verseift. Statt des Chlorpropylanilids darf nicht die entsprechende Jodverb. verwendet werden, da diese fast ausschließlich zu einer Verb. von quaternärem Ammoniumcharakter führt. Das Amin ist eine schwer bewegliche Fl. vom Kp.₁₅ 151°, u. wird in schwefelsaurer Lsg. durch NaNO_2 im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Basen unter Stickstoffentw. in das ölige *o-γ-Dimethylaminopropylphenol*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, übergeführt. — *Pikrat des Dimethylaminopropylanilins*. F. 173—174°, l. in A. — *Pt-Salz*. Rotgelb, F. 213° (Zers.), kaum l. in h. W.

III. Derivate des Di- ϵ -aminoamylamins. *Dibenzaminoamyl-dimethylammoniumjodid*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ (s. auch oben sub. III.). Aus Dimethylbenzoylcadaverin und Jodamylbenzamid. Krystalle aus W. F. 162°, swl. in k. W. — *Dijodhydrat des Di- ϵ -aminoamyl-dimethylammoniumjodids*, $[\text{HJ}, \text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{J}$. Aus dem eben beschriebenen Jodid mittels HJ bei 160°. Krystalle, F. 210°, wl. in A. — *Dichlorhydrat des Di- ϵ -aminoamyl-dimethylammoniumchlorids*, $[\text{HCl}, \text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Man setzt das benzoilierte quaternäre Jodid mit AgCl um und verseift das zähfl. Chlorid $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}$ mit HCl. F. 240°, fast unl. in k. A. — Pt Cl_4 -Salz. F. 221°, ll. in h. W. — *Tris-quaternäres Ammoniumjodid* $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{J}) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{N}(\text{J})(\text{CH}_3)_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$. Durch erschöpfende Methylierung des obigen Dijodhydrats des quaternären Jodids. Schmilzt nicht bis 300°; wl. in k. A. — Das entsprechende *Chlorid* ist hygroskopisch; das *PtCl₄-Salz* krystallisiert in roten Nadeln vom F. 260° (Zers.). — Die Stammsubstanz dieser Verbb., das Diaminoamylamin, $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$, und methylärmere Derivate desselben konnten trotz mehrfacher Verss., auf die hier verwiesen werden muß, nicht erhalten werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2864—79. 12/11. [3/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. v. Braun, *Umwandlung hydrierter Carbazole in Derivate des o-Aminodiphenyls*. W. BOTHE (Dissertation, Göttingen 1908) hat die Chlorphosphoraufspaltung, die sich bei den hydrierten Indolen (BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4581; C. 1905. I. 183) durchführen läßt, auf die von BORSCHÉ (LIEBIGS Ann. 359. 49; C. 1908. I. 1548) erhaltenen hexahydrierten Carbazole, insbesondere das 4-Methylhexahydrocarbazol, zu übertragen versucht, indes dabei keine wohlcharakterisierten Aufspaltungsprodd. erhalten können. Der Vf. hat diese Verss. wieder aufgenommen und festgestellt, daß die Aufarbeitung der bei der Einw. von PCl_5 auf die Benzoylderivate von Hexahydrocarbazolen resultierende Reaktionsmasse Schwierigkeiten bereitet, daß sich aber aus ihr wohlcharakterisierte, chlorfreie, relativ wasserstoff-

arme Aufspaltungsprodukte isolieren lassen, die sich als Derivate des *o*-Aminobiphenyls erweisen (vgl. v. BRAUN, WALLACH-Festschrift, pg. 349; C. 1909. II. 1992).

— *Benzoylverb. des Hexahydrocarbazols* (s. Formel). Aus Hexahydrocarbazol nach SCHOTTEN-BAUMANN. Dickes, gelbliches Öl; Kp_{10} ca. 270°. — *Benzoylverb. des o-Aminobiphenyls*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Man erwärmt das Benzoylhexahydrocarbazol mit PCl_5 zunächst auf dem Wasserbade, dann auf 120°. Krystalle aus A., F. 95° (früher irrtümlich 102°). — *Benzoylverb. des o-Amino-p-phenyltolyls*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus dem von BORSCHÉ beschriebenen



Benzoylderivat des 4-Methylhexahydrocarbazols mittels PCl_5 . Faserige Krystallmasse aus A., F. 122°. — Die Ausbeuten an Aufspaltungsprodd. sind relativ gering (20—25% der Theorie). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2879—81. 12/11. [3/10.] I. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

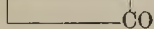
Treat B. Johnson und Ralph W. Langley, *Studien in der Oxazolreihe: Synthese von ω -Ketotetrahydrooxazolen*. OTTO (Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 15; C. 91. II. 342) hat gezeigt, daß die Urethane $(CH_2Cl)_2CHOCONHR$ (I), die bei Einw. von Aminen auf Dichlorisopropylchlorameisensäureester, $(CH_2Cl)_2CHOCOCl$ (aus α -Dichlorhydrin und $COCl_2$), entstehen, gleich dem Phenylurethan aus Chloräthylalkohol (NEMROWSKI, Journ. f. prakt. Ch. [2] 31. 173), durch Alkali in Ketotetrahydrooxazole, $CH_2ClCHOCH_2NR$ (II), übergeführt werden, während die analog aus



β -Dichlorhydrin dargestellten isomeren Urethane, $CH_2ClCHClCH_2OCONHR$ (III), nicht in cyclische Verb. übergeführt werden konnten. Vf. haben deshalb das Verhalten von β -Haloidphenylcarbaminsäureestern gegen Alkali von neuem untersucht. Das Phenylurethan des Glycerins hat TESMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 969) durch Einw. von Phenylisocyanat auf Glycerin erhalten. Halogenderivate des Phenylcarbaminsäureglycerinesters sind auf diese Weise noch nicht erhalten worden. Von solchen Derivaten sind bisher nur der von OTTO auf dem oben angegebenen Wege dargestellte Phenylcarbaminsäure- β, β -dichlorisopropylester (I, $R = C_6H_5$) u. der Phenylcarbaminsäure- β, γ -dichlorisopropylester (III, $R = C_6H_5$) beschrieben worden. Vf. haben nun die Einw. von Phenylisocyanat auf alle möglichen, Cl und Br enthaltenden Dihalogenderivate des Glycerins, d. h. auf α -Dichlorhydrin, $ClCH_2CHOHCH_2Cl$, α -Dibromhydrin, $BrCH_2CHOHCH_2Br$, α -Chlorbromhydrin, $ClCH_2CHOHCH_2Br$, β -Dibromhydrin, $BrCH_2CHBrCH_2OH$, β -Dichlorhydrin, $ClCH_2CHClCH_2OH$, β -Chlor- γ -brompropylalkohol, $BrCH_2CHClCH_2OH$ u. β -Brom- γ -chlorpropylalkohol, $ClCH_2CHBrCH_2OH$, untersucht. In jedem Falle wurden kristallinische Urethane erhalten. Diese Verb. sind charakterisiert durch ihre große Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Die β -Derivate sind bedeutend leichter l., als die α -Formen. Eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit der Reihe ist, daß jedes Glied mit Ausnahme der Phenylurethane des β -Brom- γ -chlorpropylalkohols (F. 75—76°), u. des β -Dibromhydrins (F. 77—79°), bei 73° schm. α - u. β -Dichlorhydrin geben mit Phenylisocyanat dieselben Urethane (I. und III., $R = C_6H_5$), die OTTO durch Einw. von Anilin auf Chlorameisensäure- β, β -dichlorisopropyl- u. β, γ -dichlorpropylester erhalten hatte. Erwärmt man das Phenylurethan I. mit Alkali, so wird es praktisch quantitativ in OTTOs β -Chlormethyl-N-phenyl- ω -ketotetrahydrooxazol (II, $R = C_6H_5$), F. 104°, übergeführt. Dieselbe cyclische Verb. wurde auch aus dem Phenylurethan aus α -Chlorbromhydrin bei Einw. von Alkali erhalten.

Da α -Dichlorhydrin u. α -Chlorbromhydrin durch Addition von HCl , bezw. HBr an Epichlorhydrin dargestellt worden waren, ist die B. desselben Ketotetrahydro-

oxazols aus den entsprechenden Phenylurethanen ein neuer Beweis dafür, daß die beiden Halogenwasserstoffsäuren in der gleichen Weise unter B. sek. Alkohole von Epichlorhydrin addiert werden. Im Gegensatz zu OTTO fanden Vff., daß auch das Phenylurethan aus β -Dichlorhydrin (III., R = C_6H_5) bei Ggw. von Alkali eine innere Kondensation erleidet und in α -Chlormethyl-N-phenyl- ω -ketotetrahydrooxazol, $CH_2ClCHN(C_6H_5)CH_2O$ (IV.), übergeht. Die Ausbeute ist aber sehr gering, da



größere Mengen des Urethans durch das Alkali zers. werden. Dasselbe Oxazol wurde auch aus β -Brom- γ -chlorpropylphenylcarbamate, $CH_2ClCHBrCH_2OCONHC_6H_5$, beim Erwärmen mit Alkali erhalten, u. zwar wegen der größeren Reaktionsfähigkeit des Bromatoms in größerer Ausbeute. β -Chlor- γ -brompropylalkohol u. β -Brom- γ -chlorpropylalkohol wurden nach der HENRY'schen Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 3. 352; 7. 757; 8. 2288) durch Addition von $HClO$, bezw. $HBrO$ an $CH_2 : CHCH_2Cl$, bezw. $CH_2 : CHCH_2Br$ dargestellt. Die Beobachtung der Vff., daß das Oxazolderivat IV. entweder aus β -Dichlorhydrin oder aus β -Brom- γ -chlorpropylalkohol durch Einw. von Alkali auf die entsprechenden Phenylurethane erhalten werden kann, beweist von neuem, daß $HClO$, bezw. $HBrO$ an Allylhalogenide unter B. primärer Alkohole addiert werden, d. h., daß das Halogenatom der SS. an das die geringste Menge H enthaltende C-Atom der Äthylengruppe wandert.

Experimentelles. β, β -Dichlorisopropylphenylcarbamate. $C_{10}H_{11}O_2NCl_2$ (I. R = C_6H_5), aus α -Dichlorhydrin u. der äquimol. Menge C_6H_5NCO durch Erwärmen auf 100° . Feine Nadeln (aus PAe.), F. 73° , sl. in Ä., A., Chlf., Bzl., unl. in W. — β -Chlormethyl-N-phenyl- ω -ketotetrahydrooxazol, $C_{10}H_{10}O_2NCl$ (II. R = C_6H_5). Schlanke Prismen (aus h. A.), F. $104-105^\circ$, wl. in Lg., Ä. — β, β' -Chlorbromisopropylphenylcarbamate, $C_{10}H_{11}O_2NClBr = (CH_2Cl)(CH_2Br)CHO \cdot CONHC_6H_5$, aus symm. Chlorbromisopropylalkohol und Phenylisocyanat, Nadeln (aus PAe.), F. 73° , sl. in A., Bzl. Geht beim Erwärmen mit wss. KOH quantitativ in β -Chlormethyl-N-phenyl- ω -ketotetrahydrooxazol (F. 104°) über. — β -Chlor- γ -brompropylphenylcarbamate, $C_{10}H_{11}O_2NClBr = CH_2BrCHClCH_2O \cdot CONHC_6H_5$, aus β -Chlor- γ -brompropylalkohol und Phenylisocyanat, F. 73° (aus viel Lg.), sl. in A., Bzl. — β -Brom- γ -chlorpropylphenylcarbamate, $C_{10}H_{11}O_2NClBr = CH_2ClCHBrCH_2O \cdot CONHC_6H_5$, aus β -Brom- γ -chlorpropylalkohol u. Phenylisocyanat, F. $75-76^\circ$ (aus PAe.). — α -Chlormethyl-N-phenyl- ω -ketotetrahydrooxazol, $C_{10}H_{10}O_2NCl$ (IV.). Nadeln (aus Lg.), F. $73-78^\circ$. — β, β -Dibromisopropylphenylcarbamate, $C_{10}H_{11}O_2NBr_2 = (CH_2Br)_2CHOCONHC_6H_5$, aus Dibromisopropylalkohol u. Phenylisocyanat, F. 73° (aus Ä.), sl. in A., Ä., unl. in Lg. — β, γ -Dichlorpropylphenylcarbamate, $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = CH_2ClCHClCH_2OCONHC_6H_5$, aus β, γ -Dichlorpropylalkohol u. Phenylisocyanat, F. $72-73^\circ$ (aus Lg.). — β, γ -Dibrompropylphenylcarbamate, $C_{10}H_{11}O_2NBr_2 = CH_2BrCHBrCH_2OCONHC_6H_5$, aus β, γ -Dibrompropylalkohol u. Phenylisocyanat, erweicht bei 72° u. schm. bei $77-79^\circ$, sl. in Ä., unl. in PAe. (Amer. Chem. Journ. 44. 352-61. Nov. [1/6.] New Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Hans Handovsky, *Die neueren Fortschritte in der experimentellen Kolloidchemie der Eiweißkörper*. Historische Übersicht über die in den letzten 15 Jahren auf genanntem Gebiet ausgeführten Arbeiten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 183-93. Oktober. 267-77. November. Wien.)

HENLE.

Wolfgang Pauli, *Ionisation, Hydratation und optische Drehung von Eiweiß*. Eine quantitative Prüfung der Ionisations- und Hydratationsverhältnisse von Eiweiß unter der Einw. verschiedener SS., Alkalien u. Salze hat ergeben, daß die Fähigkeit der SS., mit Eiweiß Ionen zu bilden, nicht einfach durch deren Stärke be-

dingt ist, wogegen die Alkalien einwertiger Kationen sich in bezug auf ihr Vermögen, Eiweißionen zu liefern, sehr gut nach ihrer Dissoziationskonstanten ordnen lassen. Neutralsalze setzen die Eiweißionisation durch B. neutraler Komplexe herab. Die optische Drehung von Eiweiß ist wesentlich verschieden, je nachdem es im ionischen oder elektrisch neutralen Zustande vorliegt; die Eiweißionen drehen bedeutend stärker als die ungeladenen Teilchen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 241—43. November. Wien.) HENLE.

Amedeo Herlitzka, *Über den Einfluß der Temperatur auf den Brechungsindex von Eiweiß*. Unterss. über den Einfluß der Temp. und von Elektrolyten auf den Brechungsindex von Eiweißlsgg. (*Hühnereiweiß*) haben zu Ergebnissen geführt, die von den Resultaten FREIS (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 192; C. 1910. I. 1980) wesentlich abweichen. Neutralsalzlsgg. üben, solange die Fällungsgrenzen für das Eiweiß nicht erreicht werden, überhaupt keinen Einfluß auf dessen Brechungsvermögen aus; was den Einfluß der Temp. auf den Brechungsindex der Eiweißlsgg. betrifft, so ist letzterer keine geradlinige Funktion der Temp., sondern eine quadratische: die aus den experimentellen Werten zu konstruierende Kurve ist ausgesprochen nach unten konkav. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 251—56. November. Turin. Physiol. Inst.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Emil Zdarek, *Über die Verteilung des Fluors in den einzelnen Organen des Menschen*. Vf. untersuchte den Fluorgehalt der Organe von zwei gesunden, verunglückten Männern. Das Fluor wurde als CaF_2 gewogen. Je 1 kg des frischen Organes enthielt Fluor in Gramm:

	I.	II.		I.	II.
Herz	0,0016	0,0016	Blut	0,0035	—
Nieren	0,0051	0,0045	Leber	0,0021	0,0031
Gehirn	0,0006	0,0007	Humerus	—	0,0045
Lunge	0,0009	0,0017	Femur	0,0029	0,0035
Milz	0,0027	0,0062			

(Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 127—37. 24/10. [11/9.] Wien. Lab. f. angew. med. Chem.)

KEMPE.

Emil Abderhalden und **Paul Kawohl**, *Vergleichende Untersuchungen über das Drehungsvermögen des Blutplasmas resp. Serums von Hunden unter verschiedenen Bedingungen* ergaben, daß das Plasma stärker nach links dreht als das Serum. Beide zeigen innerhalb enger Grenzen entsprechende Schwankungen. Nach Blutentnahme nimmt die Linksdrehung bei beiden erst ab und dann, wenigstens in den meisten Fällen, wieder zu. Fütterung mit Fleisch beeinflußt das Drehungsvermögen nicht. Ähnlich verhalten sich Stärke, Rohrzucker und Milchzucker. Diese Stoffe müssen im Darmkanal erst abgebaut werden, und ihre Spaltungsprodukte gelangen daher nur langsam in die Blutbahn, so daß einer Überschwemmung des Blutes durch diese Körper vorgebeugt ist. Verfüttert man dagegen Monosaccharide, so findet ihre Aufnahme in die Blutbahn recht rasch statt u. macht sich durch Beeinflussung des Drehungsvermögens bemerkbar. Fütterung mit Lävulose verursacht ein deutliches Ansteigen der Linksdrehung, die aber nachträglich wieder stark zurückgeht, vielleicht infolge einer Umwandlung der Lävulose in Traubenzucker. Fütterung mit Traubenzucker setzt die Linksdrehung deutlich herab. — Die Unterschiede in der Drehung des an verschiedenen Körperstellen

entnommenen Blutes sind nur gering. In einigen Fällen zeigte das Pfortaderblut eine höhere Linksdrehung als das Halsvenen- und Carotisblut. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 1—22. 17/10. [8/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Emil Abderhalden und Paul Hahn, *Über das Verhalten des Drehungsvermögens des Blutplasmas resp. Serums unter verschiedenen Bedingungen.* Intravenös eingeführtes Dextrin (vgl. S. 99) läßt sich nur kurze Zeit nach der Injektion polarimetrisch im Plasma nachweisen. — Die nach Entziehung größerer Blutmengen erfolgende Abnahme des Drehungsvermögens des Plasmas hält beim Hungertier bedeutend länger als beim mit Fleisch gefütterten Tiere an. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 50—56. 17/10. [14/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Emil Abderhalden u. Ernst Ruehl, *Über den Einfluß großer Wassermengen auf das Drehungsvermögen des Blutplasmas resp. Serums.* Die Resorption von größeren in den Magendarmkanal eingeführten Wassermengen läßt sich durch Beobachtung des Drehungsvermögens des Blutplasmas resp. Serums verfolgen. Nach Eingabe von W. sinkt das Drehungsvermögen und nimmt erst allmählich wieder den normalen Wert an. (Ztschr. f. Physiol. Ch. 69. 57—59. 17/10. [25/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Emil Abderhalden und Georg Kapfberger, *Serologische Studien mit Hilfe der optischen Methode.* XI. Mitteilung. *Parenterale Zufuhr von Kohlenhydraten.* (X. vgl. S. 99.) Das *Blutserum und Plasma* von Hunden, denen Rohrzucker subcutan oder intravenös zugeführt worden ist, spaltet im Gegensatz zu normalem Plasma und Serum nicht nur Rohrzucker (vgl. VIII. Mitteilung, ABDERHALDEN u. BRAHM, Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 429; C. 1910. I. 1368), wie auch schon WEINLAND (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 279; C. 1905. II. 1274) gezeigt hat, sondern greift auch Milchzucker an, was sich auffallenderweise durch Abnahme des ursprünglichen Drehungsvermögens bemerkbar macht. Ebenso spaltet auch nach Zufuhr von Milchzucker das Plasma resp. Serum Rohrzucker und verändert Milchzucker. Raffinose wird in beiden Fällen nicht angegriffen: Nach subcutaner Zufuhr tritt die Rk. nach 7—8 Stdn., nach intravenöser Zufuhr schon nach $\frac{1}{4}$ Stde. ein. Ein Unterschied in der Wrkg. des Plasmas u. Serums ist kaum vorhanden. Erwärmen auf 60° bewirkt Inaktivierung. Nach Dialyse des Serums vorbehandelter Tiere gegen W. zeigt auch das Dialysat zuckerspaltende Wrkg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 23—49. 17/10. [9/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

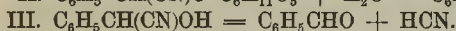
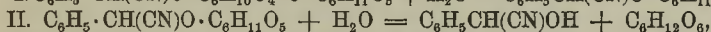
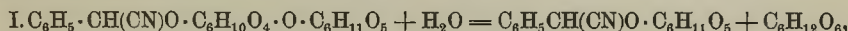
F. Best und Otto Cohnheim, *Über Hervorrufung und Beseitigung von Hypermotilität und Hyperacidität.* Verss. am Hunde ergaben, daß eine durch Ausschaltung oder Lähmung Einspritzung von Novocain in den Darm) der Hemmungsreflexe hervorgerufene schnellere Entleerung des Magens oder Hypermotilität eine erhöhte Gesamtaacidität verursacht. Durch Eingabe von HCl werden die Hemmungsreflexe wieder ausgelöst, die Hypermotilität und damit die Hyperacidität beseitigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 120—24. 24/10. [6/8.] Lab. von Dr. BEST.)

KEMPE.

Otto Cohnheim und Dimitri Pletnew, *Über den Gehalt blutfreier Organe an Erepsin.* Die meisten bisherigen Unterss. über proteolytische Organ- und Gewebsenzyme sind an von Blut nur unvollständig befreitem Material gemacht worden, so daß der Einwand möglich ist, bei den beobachteten Fermenten handle es sich um eine Beimischung von Blutfermenten. Die Unters. von blutfreiem (Methodik cf. Original) Material ergab nun, daß das Erepsin oder jedenfalls ein Ferment, das Pepton wie Erepsin spaltet, den Organzellen selbst zukommt. Ein Zusatz von Blut

zu den Organextrakten scheint die Fermentwrkg. eher zu schwächen. Die stärkste proteolytische Wrkg. zeigen die Nieren, dann folgen die Lungen u. schließlich die quergestreiften Muskeln. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 108—12. 24/10. [4/8.] Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.)
KEMPE.

L. Rosenthaler, *Über δ -Emulsin*. Vf. hat Präparate von δ -Emulsin auf die Ggw. von hydrolytischem und nitrilspaltendem Enzym untersucht und festgestellt, daß die Filtrate, die nach Fällung mit Kupfersulfat und Halbsättigung mit Ammoniumsulfat gewonnen werden, beide Enzymarten enthalten, ferner, daß nach Ganzsättigung mit $MgSO_4$ zu erhaltendes Filtrat nur hydrolysierendes Enzym enthält. Gegen adsorbierende Mittel war kein Unterschied zu konstatieren: alle hier in Betracht kommenden Enzyme werden durch dialysiertes Eisen und Aluminiumhydroxyd adsorbiert, nicht durch Kaolin. Das nitrilspaltende Enzym ist mit dem die asymmetrische Synthese bewirkenden nicht identisch. — Nach den vorliegenden Befunden können jetzt die bei der Spaltung des Amygdalins obwaltenden Verhältnisse als aufgeklärt gelten. Vorgang I. verläuft unter dem Einfluß der Amygdalase, II. durch eine β -Glucosidase und III. durch das vom Vf. festgestellte Enzym, von ihm δ -Oxynitrilase benannt.



Über die Vorschläge Vfs. zur *Nomenklatur der Enzyme* vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 28. 408—12. 25/10. [5/9.] Straßburg i. E. Pharmazeut. Inst. der Univ.)
RONA.

Arnold Orgler, *Über den Ansatz bei natürlicher und künstlicher Ernährung*. II. Mitteilung. Der Unterschied zwischen natürlich u. mit Kuhmilch großgezogenen Hunden bestand darin, daß die natürlich ernährten Hunde im gleichen Zeitraum stärker gewachsen sind und absol. mehr Fett, Stickstoff, Asche und CaO angesetzt haben. Auch der Fettansatz pro kg ist bei natürlich ernährten Hunden beträchtlich höher als bei den künstlich ernährten. Bei Berechnung auf 1000 g fettfreie Leibessubstanz zeigen die natürlich ernährten Tiere einen höheren Gehalt an Trockensubstanz, während N-, Asche-, und Kalkgehalt keinen deutlichen, von der Ernährung abhängigen Unterschied erkennen lassen. Als wesentlicher Unterschied zwischen beiden Gruppen ist ein höherer Trockensubstanzgehalt bei den natürlich ernährten Tieren zu konstatieren, der wahrscheinlich auf einem vermehrten Glykogengehalt beruht. (Biochem. Ztschr. 28. 359—73. 25/10. [24/8.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
RONA.

J. C. Schippers, *Über die Autolyse des normalen Blutes*. Die Unterss. des Vf. führten zu folgenden Ergebnissen. In defibriniertem Blut findet Autolyse statt; Zusatz von Essigsäure fördert diese Autolyse. Rote Blutkörperchen zeigen Autolyse, das Blutserum zeigt keine Autolyse. Das bei der Autolyse wirksame Prinzip verträgt ein 1-stdg. Erhitzen auf 60°, erliegt einem kurzen Erhitzen auf 90°. Bei langdauernden Autolyseverss. ist der in Lsg. gegangene nicht koagulierbare N zum Teil abhängig von der Autolyse, zum Teil wahrscheinlich von einem spontanen Auseinanderfallen des Eiweißmoleküls. Bei der Autolyse von defibriniertem Blut entstehen Leucin, Tyrosin und bisweilen auch Albumosen. (Biochem. Ztschr. 28. 418—26. 25/10. [5/9.] Amsterdam. Pathol. Lab. d. Univ.)
RONA.

H. Lohrlich, *Bemerkungen zur Frage der Celluloseverdauung beim Hunde und über die Methoden der quantitativen Cellulosebestimmung*. Vf. hat infolge der Arbeit

von SCHEUNERT und LÖTSCH (Biochem. Ztschr. 20. 10; C. 1909. II. 1265) seine früheren Verss. über die Celluloseverdauung des Hundes nachgeprüft u. nun auch seinerseits gefunden, daß der Hund Cellulose nicht verdauen kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 143—51. 24/10. [16/9.] Chemnitz.) KEMPE.

Otto Cohnheim und Dimitri Pletnew, *Der Gaswechsel der Muskulatur des Dünndarms* der Katze wurde nach neuer Methodik (cf. Original), die auch die Best. des verbrauchten O gestattet, untersucht. Da die Versorgung des Darms mit O diesmal besser als früher (vgl. COHNHEIM, Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 461; C. 1908. I. 1303) war, wurden für die CO₂-Produktion 2—3-mal höhere Werte gefunden. 100 g Muskeln verbrauchten bei normaler Bewegung ca. 40—60 mg O und lieferten ca. 80—90 mg CO₂ in 1 Stde. Etwa gleiche Werte fanden Vf., als sie O direkt durch die Capillaren des Darms strömen ließen. Der respiratorische Quotient lag in der Nähe von 1,0. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 96—101. 24/10. [4/8.] Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) KEMPE.

Otto Cohnheim und Dimitri Pletnew, *Der Gasumsatz der Magenmuskulatur*. Der stark gefüllte, kräftige Bewegungen ausführende Magen einer Katze (Methodik cf. Original) verbrauchte auf 11 g Muskeln 8—10 mg O u. produzierte 16,5 mg CO₂ in 70 Min. Ein anderer Magen mit 9 g Muskeln produzierte 23,3 mg CO₂ in 90 Min. Vf. nehmen für die Muskulatur des Magens bei ununterbrochener stärkster Tätigkeit eine Produktion von 170—175 mg CO₂ für 100 g und Stunde. an. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 102—5. 24/10. [4/8.] Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) KEMPE.

Otto Cohnheim und Dimitri Pletnew, *Der Gaswechsel der Magen- und Darmmuskulatur bei ungenügender Sauerstoffversorgung und unter dem Einfluß von Chlorbarium*. Bei Mangel an O erhält man für den Gaswechsel der Magen- und Darmmuskulatur ganz abnorme Werte des respiratorischen Quotienten, da der Verbrauch von O sinkt, die Produktion von CO₂ aber hoch bleibt. Eine gleiche Wrkg. übt BaCl₂ aus. Die früher (COHNHEIM, Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 461; C. 1908. I. 1303) gemachten Schlußfolgerungen für den Gaswechsel bei der durch BaCl₂ hervorgerufenen Dauerkontraktion der glatten Muskeln sind daher hinfällig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 106—7. 24/10. [4/8.] Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) KEMPE.

R. Förster, *Physiologische Versuche mit Fuselölen*. Vf. bringt eine Zusammenstellung der Arbeiten über die Wrkg. der Fuselöle im menschlichen und tierischen Organismus. (Vgl. auch FÖRSTER, Biochem. Zentralblatt 9. 789; C. 1910. I. 753.) (Ztschr. f. Spiritusindustrie 33. 537—38. 3/11.) ALEFELD.

Georg Cohn, *Pharmakologie und Toxikologie der Pyrazolderivate*. Vf. gibt eine erschöpfende Übersicht der wichtigsten Derivate, nebst näheren Angaben über ihre Wirkung. (Pharm. Zentralhalle 51. 1005—14. 3/11. 1029—36. 10/11.) GRIMME.

Walther Straub, *Quantitative Untersuchungen über den Chemismus der Strophantinwirkung*. Die Verss. des Vf. zeigen, daß bei der Strophantinwrkg. ein mit dem gewählten Maßstab (vgl. Original) nachweisbarer Verbrauch von Gift nicht stattfindet, daß also jedenfalls eine Speicherung wie bei der Alkaloidwrkg. nicht die Unterlage der Wrkg. oder die Erklärung der Spezifität sein kann. Aus den Messungen folgt ferner, daß die physiologische Intensität der Strophantinwrkg. von der Konzentration des Glucosids in der den Ventrikel umspülenden Fl. bedingt u. dieser proportional ist. Über Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 28. 392—407. 25/10. [29/8.] Freiburg i. Br. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Euler, E. Lindberg und K. Melander, Zur Kenntnis der Invertase. Vorläufige Mitteilung. Vff. verglichen die Ausbeuten an Invertase, die man aus derselben Menge Hefe durch Autolyse oder durch Extraktion der getrockneten Hefe mit W. erhält. Beide Methoden gaben gleiche Mengen Invertase. Da man aber nach dem Autolyseverfahren das Enzym in konzentrierter Lsg. erhält, so ist dies Verf. vorzuziehen. Aus dem Autolysesaft wurde dann die Rohinvertase nach O'SULLIVAN und TOMPSON (Journ. Chem. Soc. London 57. 834; C. 90. II. 956) dargestellt und durch Behandeln ihrer Lsg. mit Kaolin und Tierkohle gereinigt. Es wurde so ein Präparat gewonnen, das 0,36% N, 42,3% C u. 2,07% Asche enthält. Es ist das wirksamste bisher beschriebene Invertasepräparat. Eine Lsg. von 0,05 g Substanz in 5 ccm 0,5 n. NaH₂PO₄ u. 20 ccm 20%ig. Rohrzuckerlsg. erreicht bei 20° in 14 Min. die Drehung $\pm 0^\circ$. Ein sehr wirksames Invertasepräparat läßt sich auch durch direkte Behandlung des Autolysesafte mit Kaolin und Tierkohle darstellen. — Die Aktivität des Enzyms wird am besten durch die Reaktionskonstante bei bestimmter Konzentration des Enzyms und Rohrzuckers angegeben. Einwandfrei ist auch die Angabe der Zeit, die zum Umsatz eines bestimmten Bruchteils des Substrats oder zur Erreichung einer bestimmten Drehung erforderlich ist. Die Reaktionskonstante läßt sich dann leicht berechnen (cf. Original). Fehlerhaft ist es aber, die Drehung oder umgesetzte Substanzmenge nach gleichen Zeitintervallen anzugeben, da die Zeit nicht direkt proportional der umgesetzten Menge ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 152—66. 24/10. [18/9.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.)

KEMPE.

Hans Jansen, Untersuchungen über die baktericide Wirkung der Radiumemanation (sowie Beschreibung eines von Prof. K. Prytz konstruierten Apparates zur Gewinnung von Emanation aus festen Radiumpräparaten). (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 67. 135—50. 28/10. Kopenhagen. — C. 1910. II. 1076.) PROSKAUER.

R. Burri, Über scheinbar plötzliche Neuerwerbung eines bestimmten Gärungsvermögens durch Bakterien der Coligruppe. Gewisse Vertreter der Coligruppe sind durch die Eigentümlichkeit ausgezeichnet, daß sie gegenüber bestimmten Zuckerarten ein latentes Gärvermögen besitzen. Dieses kann geweckt, d. h. zu einem aktiven werden, wenn man den Organismus auf einem Nährboden züchtet, der den betreffenden Zucker enthält. Diese Wandlung kann sich an sämtlichen Zellen einer Kultur vollziehen, doch wird das Gärvermögen durch den Kontakt mit dem Zucker auf Grund individueller Verschiedenheiten nicht in allen Zellen mit gleicher Geschwindigkeit erregt. Die einmal erregten Zellen sind dann ausgesprochene Gärungsorganismen für den betreffenden Zucker und vererben diese Eigenschaft auf ihre Nachkommen. Diese behalten dann das Gärungsvermögen bei, auch wenn sie in zahlreichen Generationen auf zuckerfreiem Nährboden gezüchtet werden. Der Übergang vom latenten zum aktiven Gärungsvermögen ist ein verhältnismäßig rasch erfolgender, doch kein sprunghafter. Es läßt sich zeigen, daß zwischen dem nicht erregten und dem erregten, aktiven Zustande sowohl bei Kolonien als bei einzelnen Zellen Zwischenstadien existieren. Es handelt sich bei dem hier in Frage stehenden Vorgang nicht um eine „Mutation“ im Sinne DE VRIES', sondern um eine Anpassungserscheinung besonderer Art, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Bakterium in auffallend kurzer Zeit die Fähigkeit erwirbt, einen bestimmten Zucker seinem Nahrungs- und Energiebedürfnis dienstbar zu machen, indem es seine Fähigkeit zur Produktion des spezifischen Enzyms unter dem Einfluß des Zuckers

rasch entwickelt und die erreichte Aktivität erheblich auf seine Nachkommen überträgt.

Wahrscheinlich hat man es hier nicht mit der Regeneration eines früher schon vorhandenen Gärungsvermögens zu tun, sondern es tritt ein Ausdruck für die Tatsache zutage, daß noch keine Generation der betreffenden Entwicklungslinie Gelegenheit hatte, mit dem fraglichen Zucker zusammenzutreffen. Es handelt sich somit bei diesen Vorgängen nicht eigentlich um die Neuerwerbung einer Eigenschaft, bezw. eines bestimmten Gärungsvermögens, sondern um die Erregung und Ausbildung einer in Form irgend einer Vorstufe schon vorhandenen, aber bisher nicht ausgeübten Funktion. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 28. 322—45. 3/11. [Juli] Bern-Liebefeld, Schweiz. Milchwirtschaftl. u. bakter. Anstalt.)

PROSKAUER.

Frau V. Henri-Cernovodeanu, Victor Henri und V. Baroni, Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Tuberkelbacillen und auf Tuberkulin. (Vgl. CERNOVODEANU, HENRI, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 549; C. 1910. I. 1739.) Als Strahlungsquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe. *Tuberkelbacillen* (in einer opaleszenten Emulsion) wurden nach kurzer Bestrahlung geschwächt, nach längerer (10 Min.) zerstört. *Tuberkulin* gibt, ultravioletten Strahlen ausgesetzt, beim tuberkulösen Meerschweinchen keine Rk. mehr; die hierzu erforderliche Expositionsdauer ist ziemlich lang. Im Vakuum exponiertes Tuberkulin wird langsamer zerstört als in Luft exponiertes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 724—26. [24/10.*].)

BUGGE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Sims Woodhead, Die Ergebnisse von Sterilisierungsversuchen mit Wasser von Cambridge. Der Vf. hat die gebräuchlichen Sterilisierungsverfahren auf ihre Anwendbarkeit auf das Cambridger Wasser untersucht. Er kommt zu dem Schluß, daß sich hier am meisten die Sterilisierung mit Chlorkalk empfiehlt. Die Sterilisierung war mit geringen Mengen von Chlor im W. vollständig. Ein Zusatz von Natriumbisulfit erwies sich als unnötig. Die im W. nach erfolgter Behandlung mit Cl zurückbleibenden Spuren von Cl verschwinden sehr rasch beim Durchgang des W. durch die Leitungsröhren, bezw. bei seinem Verweilen im Reservoir. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 559—73. 20/10. [20/7.] Trinity Hall.) BUGGE.

W. Dombrowski, Die Hefen in Milch und Milchprodukten. Beitrag zur Kenntnis der Mikroflora der Milch und der Milchprodukte. Am häufigsten finden sich Torulaarten von Hefen vor, dann folgen die echten Saccharomyceten und zuletzt die Mycodermaarten. Die Tätigkeit der Hefepilze in der Milch ist nicht nur auf die B. von A. und CO₂ beschränkt, sondern sie erzeugen auch geringe Säuremengen; daneben wirken einige Arten stark peptonisierend, andere wieder können in der Milch besondere Erscheinungen, wie z. B. Färbung und Geschmacksveränderung hervorrufen. Neben zuckervergärenden Hefen sind in Milch und Milchprodd. auch solche vorhanden, die keine Gärtätigkeit zeigen. Die letzteren erscheinen in diesen Nährmitteln stark verbreitet und sind deshalb also auch als stete Bewohner der Milch zu betrachten. Durch die Anpassung an die besonderen Ernährungsverhältnisse, die die Milch den Mikroorganismen bietet, sind die Milchhefen von denen der Gärindustrie verschieden. Die Hauptunterschiede bestehen einmal in der Fähigkeit vieler Arten, Lactose zu vergären u. an dem Unvermögen, Maltose zu vergären, dann in der Empfindlichkeit gegen A. u. dem demzufolge niedrigen Vergärungsgrad, ferner in der Bevorzugung des Pepton-N gegenüber dem Amid-N durch die Lactosehefen oder — allgemeiner ausgedrückt — in der An-

passung und Assimilierung der höheren Abbauprodukte des Eiweißes. Dieses Verhalten der Milchhefen gegen die N-Quellen scheint im Zusammenhang mit der Lactaseproduktion durch diese Hefen zu stehen. Daneben treten noch andere Unterschiede auf, die sich z. B. in dem schleppenden Gärverlaufe, in der höheren Resistenz gegen NaCl und im Vergleich mit Brauereihefen auch gegen Milchsäure zeigen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 28. 345—403. 3/11. Göttingen. Landw.-bakter. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

W. Meijeringh, *Einfluß der Alkalinität des Waschwassers auf den Wassergehalt der Butter*. Bei Verss. über die Größe von Wassertropfen in Butterfett ergab sich, daß die Tropfengröße mit zunehmender Alkalinität des W. abnahm. Dementsprechend zeigte Butter, die mit saurem W. gewaschen war, einen niedrigeren Feuchtigkeitsgehalt als mit alkal. Waschwasser behandelte Butter. (Chemisch Weekblad 7. 951—53. 5/11. Delft.)
HENLE.

P. Carles, *Verfälschung von Schwefelschnitten für Weine*. Der Vf. berichtet über Schwefelschnitten, welche in den Wein gleichzeitig schweflige S. und Fluor einführen. Sie werden an verschiedenen Orten unter dem Namen „Taninschnitten“ verkauft. Sie enthalten 85% in CS₂ l. Schwefel, der Rest ist unl. Schwefel, Jutegebe und Sägespäne. In diesem Rückstand Fluor nachzuweisen, ist schwierig. Der Vf. gibt nun Methoden an, durch die er mit Sicherheit sowohl in den Schwefelschnitten, als auch in einem Rotwein Fluor nachgewiesen hat. Die Beobachtungen zeigen klar die Ggw. eines Fluorids, welches den Schwefelschnitten der Fälschung wegen zugesetzt worden ist. (Ann. des Falsifications 3. 324—26. August.) BLOCH.

Elbert W. Rockwood, *Die Wirkung des Bleichens auf die Verdaulichkeit des weißen Mehles*. Feuchtes Gluten aus ungebleichtem und solches aus mit Stickstoffperoxyd gebleichtem Weizenmehl wurde der Einw. von Pepsin + HCl unterworfen. Das Gluten aus gebleichtem Mehl wurde ebenso schnell oder rascher verdaut wie das aus ungebleichtem Mehl. Der gleiche Befund ergab sich, wenn als verdauendes Agens eine mit NaHCO₃ schwach alkal. gemachte Lsg. von Pankreatin verwandt wurde. Gekochtes und getrocknetes Gluten aus gebleichtem Mehl wurde ebenfalls durch Pepsin und Pankreatin leichter verdaut als solches aus ungebleichtem Mehl. Aus gebleichtem Mehl gebackenes Brot unterschied sich hinsichtlich seiner Verdaulichkeit durch Pepsin + HCl in keiner Weise von Brot aus ungebleichtem Mehl. Wird Stärke, die aus gebleichtem, und solche, die aus ungebleichtem Mehl hergestellt ist, der Einw. von Pankreatin unterworfen, so ist ein Unterschied in der Geschwindigkeit der B. von reduzierendem Zucker nicht festzustellen. Ebenso wenig läßt sich mit Hilfe von Jod ein Unterschied in der Geschwindigkeit der Verdauung der Stärke durch Pankreatin, Speichel oder Diastase nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. 8. 327—40. Oktober. Iowa. Chem. Univ.-Lab.)
HENLE.

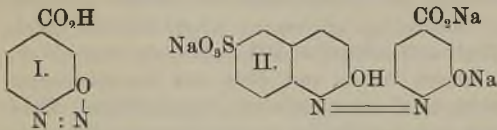
Analytische Chemie.

O. Kuhn, *Einige Bemerkungen über das Wägen*. Der Vf. empfiehlt folgende Punkte zur Beachtung: Der zu wägende Gegenstand muß vor der Wägung so lange im Wagekasten gestanden haben, daß seine Oberfläche sich mit dem Feuchtigkeitszustande der Luft im Innern ins Gleichgewicht gesetzt und er die Temp. des Wagekastens angenommen hat. Handelt es sich um ein geschlossenes Gefäß (Absorptionsapp., Wägegglas), so muß der Verschluß unmittelbar vor der Wägung für einen Augenblick geöffnet werden, um den inneren Luftdruck mit dem äußeren

ins Gleichgewicht zu setzen. — Um den aus der ungleichmäßigen Ausdehnung der beiden Hälften des Wagebalkens entspringenden Fehler zu beseitigen, ist stets eine Doppelwägung mit Vertauschung der beiden Schalenbelastungen vorzunehmen. Eine solche Doppelwägung ist ebenso genau, aber bequemer auszuführen als eine Wägung durch Substitution. — Nachdem der zu wägende Gegenstand und die Gewichte auf die Wagschalen gesetzt sind, muß noch 10–15 Minuten, aber nicht länger, bei geschlossenem Wagekasten gewartet werden, bevor die Schlußablesung vorgenommen wird. — Ist der zu wägende Gegenstand ein Tiegel, Absorptionsapp. oder dergl., dessen spezifisches Gewicht wesentlich verschieden ist von dem der Gewichtsstücke, so muß unter allen Umständen die Reduktion auf den luftleeren Raum vorgenommen werden, unter Berücksichtigung des Luftdruckes, der Temp. und womöglich auch des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft im Wagekasten im Augenblick der Wägung. Hierbei ist das mittlere spezifische Gewicht der verwendeten Gewichtsstücke (Messing, Pt, Al) in Rücksicht zu ziehen. Bei einer hygroskopischen oder porösen, an der Luft wasseranziehenden Substanz ist am besten der Tiegel + Substanz nach völligem Erkalten im Exsiccator in ein luftdicht verschließbares Wägegias zu stellen und mit diesem zu wägen. (Chem.-Ztg. 34. 1097–98. 15/10. 1108–9. 18/10. Turin.)

BLOCH.

R. Mellet, *6-Sulfo- β -naphtholazo-m-oxybenzoesäure*, ein neuer Indicator für Alkali- und Acidimetrie. Die Diazotierung der 4-Amino-m-oxybenzoesäure führt zu einem inneren Anhydrid der Formel I., einem gelben Pulver von großer Unbeständigkeit. Mit β -Naphthol entsteht aus diesem *4-Diazo-m-oxybenzoesäureanhydrid*, ein Azofarbstoff, welcher gegen SS. u. Basen sehr empfindlich ist u. damit charakteristische rote und violette Färbungen ergibt. Die Alkalisalze dieses Farbstoffes sind in W. stark l. (violette Färbung), während die S. selbst (rot) darin unl. ist. Gibt man zu alkal. Lsgg. eine Mineralsäure, z. B. verd. HCl, so schlägt der Farbstoff in ein lebhaftes Rot um, bleibt einige Augenblicke kolloidal gel. und fällt dann aus. Die *β -Naphthol-azo-m-oxybenzoesäure* eignet sich daher nicht als Indicator, wenigstens für Titrationen, welche eine gewisse Zeit beanspruchen. — Die Kupplung der Diazosäure mit 6-Sulfo- β -naphthol in alkal. Lsg. führt zum Trinatriumsalz der



β -naphtholazo-m-oxybenzoesäure (II.), einem schwarzvioletten Pulver, welches sll. in W. ist und eine intensiv violette Lsg. ergibt. Mit überschüssigem Alkali wird die Lsg. kirschrot, mit SS.

schlägt sie scharf in Rot um, ohne einen Nd. zu bilden. Die mit SS., z. B. HCl, freigemachte 6-Sulfo- β -naphtholazo-m-oxybenzoesäure ist ebenfalls in W. sll. mit intensiv lebhaft roter Farbe (in sehr verd. Lsg. mit orangeroter Farbe. Mit überschüssigem Alkali schlägt die rote Fl. augenblicklich in Dunkelviolett um, sobald der Neutralisationspunkt erreicht ist.

Dieser Indicator läßt sich nicht in Form von Reagenspapier verwenden, er wäre nur gegen SS. oder höchstens gegen sehr verd. Alkalien brauchbar. Dagegen ist er gut brauchbar für Titrationen alkal. und saurer Lsgg. Seine Lsg. wird nicht schimmelig wie Lackmuslg. und ist gegen alle Mineralsäuren, gegen die meisten organischen SS. und gegen alle Basen, einschließlich des NH_3 , empfindlich. Die 1%ig. Lsg. des Na-Salzes zeigt im Vergleich zur Lackmuslg. gleichen Gewichtes eine dreißigmal so starke Färbekraft. Nach besonderen Verss. hat der Indicator gegen $\frac{1}{100}$ -n. Lsgg. eine vollkommen genügende Empfindlichkeit. Die verwendeten Mengen Normalflüssigkeit entsprechen den erforderlichen Mengen Phenolphthalein (farblos nach rot), wenn der Farbenumschlag bis zur äußersten Färbung durch-

geführt wird. Diese beiden Indicatoren können einander anstandslos ersetzen. Welcher Verdünnungsgrad auch vorliegt, der Indicator zeigt stets nahezu dieselbe Empfindlichkeit (bis zum Gesamtvolumen der Fl. von etwa 80 cem). Die Titration kann mit derselben Genauigkeit nach beiden Richtungen hin erfolgen, wenn dabei bis zum äußersten Punkt des Farbenumschlages titriert wird. Der Umschlag vom äußersten Rot zum äußersten Violett u. umgekehrt erfordert weniger Normalflüssigkeit als bei den anderen Indicatoren; die Übergangsfärbungen sind auf engere Grenzen beschränkt als bei jenen. (Chem.-Ztg. **34**. 1073—74. 11/10. Lausanne.)

BLOCH.

Raphael Ed. Liesegang, *Die Veraschung von Mikrotomschnitten*. Die beim Glühen von Gefrier- u. Paraffinschnitten auftretende Verkohlung befindet sich an jenen Stellen, wo sich die betreffenden (kohlenstoffhaltigen) Substanzen vorher befanden, und läßt feine Strukturunterschiede aufdecken. Bis jetzt war ein lokalisierter Nachweis von Fe, J und von Phosphaten in den mkr. Schnitten nicht möglich. (Biochem. Ztschr. **28**. 413—17. 25/10. [5/9.] Frankfurt a. M. Neurolog. Inst.)

RONA.

B. Moreau, *Qualitative Analyse von Salzmischungen, deren Nachweis besonders schwierig ist*. Der Vf. bespricht Methoden zum Nachweis solcher Säuren, die im Salzmisch aufeinander reagieren, gleiche Rkk. geben, oder von denen die eine so intensiv reagiert, daß sie die Rk. der anderen verdeckt. Er gibt Ratschläge für den Nachweis von Sulfat neben Sulfid, Sulfat neben Sulfit, Sulfat neben Thio-sulfat, Sulfit neben Thiosulfat, von Sulfit oder Thiosulfat neben Sulfid, von Nitrat in Ggw. von Sulfit, Thiosulfat oder Sulfid, von Carbonat in Ggw. von Sulfit, Thio-sulfat oder Sulfid, von Phosphat in Ggw. von Arseniat, von Chlorid in Ggw. von Bromid und Jodid, von Bromid in Ggw. von Jodid, von Nitrat in Ggw. von Bromid und Jodid, von Chlorid, Bromid oder Jodid in Ggw. von Sulfid, von Chlorid in Ggw. eines Sulfits oder Thiosulfats, von Bromid oder Jodid in Ggw. eines Sulfits oder Thiosulfats, von Acetat in Ggw. eines Nitrats, von Nitrat in Ggw. eines Chlorats. Bezüglich der für diese Fälle vom Vf. bevorzugten Methoden muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 509—14. Sept. Fac. de méd. et pharmacie Lyon.)

BLOCH.

Dumitrescu und E. Nicolau, *Der Nachweis und die Bestimmung des Mangans im Wein*. (Forts. von S. 1567.) Zum qualitativen Nachweis des Mn verfahren Vf. in der l. c. angegebenen Weise. Hierbei stellte sich heraus, daß sämtliche untersuchte Weine die Manganreaktion gaben, daß die Intensität der Rk. aber von einem Wein zum andern schwankte. Weiter beobachteten Vf., daß eine verdünntere Ammonium-persulfatlg. das Mn selbst in Ggw. von Fe und Al quantitativ als braunes Hydrat fällt, ohne Fe u. Al mitzureißen. Zur quantitativen Best. des Mn im Wein dampft man 100 cem Wein in einer Pt-Schale zur Trockne, verascht den Rückstand, nimmt die Asche mit einigen Tropfen verd. HNO₃ wieder auf, dampft von neuem ein, behandelt den Rückstand mit sd. W., filtriert, wäscht das Filter mit sd. W. aus, gibt zum Filtrat 1,5 cem 40%ig. Ammoniumpersulfatlg. und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stde. über direkter Flamme, aber ohne die Fl. ins Sieden zu bringen. Man filtriert den Nd. ab, wäscht ihn aus, trocknet und verascht. Von 52 untersuchten Weiß- und Rotweinen enthielten 6 zwischen 1,8 u. 3,9 mg, 8 zwischen 5 u. 6 mg, 15 zwischen 7 u. 9 mg, 23 zwischen 10 u. 27 mg Mn pro l. Aus den Resultaten ließ sich nicht folgern, daß die Rotweine mehr Mn enthalten, als die Weißweine, denn gerade die letzteren zeigten in der Hauptsache einen Mn-Gehalt zwischen 12 und 22 mg Mn. (Ann. des Falsifications **3**. 407—10. Okt. Bukarest. Städt. Lab.)

DÜSTERBEHN.

H. P. Bassett, *Zur Bestimmung von Fuselöl in destillierten Flüssigkeiten*. Vf. empfiehlt folgende Modifikation der SAVELLESchen Methode zum Nachweis von Fuselöl: Man erhitzt 25 ccm der zu untersuchenden Probe im Wasserbade unter Rückfluß 1 Stde. lang mit 5 ccm n.-Alkalihydroxydls.; alsdann destilliert man 25 ccm über, fügt zum Rückstande 5 ccm W. und destilliert nochmals 5 ccm ab. Das Destillat erhitzt man nach Zugabe von 0,2 g m-Phenylendiaminchlorhydrat 1 Stde. lang am Rückflußkühler und destilliert abermals zuerst 25 ccm und nach Hinzufügen von 5 ccm W. zum Rückstande weitere 5 ccm über. Das gesamte Destillat mischt man langsam mit dem gleichen Vol. konz. H_2SO_4 , erhitzt die Mischung fast bis zum Sieden und fügt, während sie noch heiß ist, 5—10 Tropfen einer 1 $^{o}/_{100}$ ig. Furfurolsg. hinzu. Die rötliche oder rote Färbung, die bei Ggw. höherer Alkohole auftritt, vergleicht man mit derjenigen, die eine gleich behandelte Standlsg. von Amylalkohol gibt. Man soll auf diese Weise noch weniger als 0,01 $^{o}/_{100}$ Fuselöl bestimmen und 1 Tl. in 20000 Tln. nachweisen können. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 389—90. September. Newark. Delaware Experiment Station.)

HELLE.

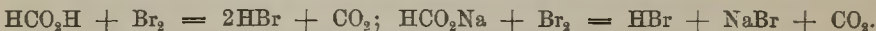
J. Böeseken, *Ein Hinweis auf die Phenylhydrazinreaktion*. Vf. empfiehlt die Verwendung einer 10 $^{o}/_{100}$ ig. wss. Lsg. von Phenylhydrazin in schwefliger S. zur *Abscheidung von Aldehyden und Ketonen*. Geprüft wurde das Reagens mit Erfolg für Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Acetophenon, Cuminaldehyd, Furfurol, p-Chloracetophenon, Lävulinsäure, Acetylaceton, Acetonylaceton, Acetylessigester, ferner für Monosen d-Glucose, d-Fructose, d-Galaktose, d-Mannose, d-Xylose und Rhamnose. Man bereitet die Phenylhydrazinlsg., indem man in ein Gemisch der Base mit der 10-fachen Menge W. gewaschenes SO_2 -Gas einleitet. Es bilden sich Krystallblättchen, die sich aber nach einiger Zeit wieder auflösen. In der Lsg. sind die Verb. $C_6H_5N_2H_3 \cdot SO_2$ u. $(C_6H_5N_2H_3)_2SO_2$. (Chemisch Weekblad 7. 934. 22/10. Delft. Organ. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

Ernst Welde, *Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung flüchtiger Fettsäuren*. Vf. dampft die zu untersuchende Fl. im Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von 60° und leitet zugleich Wasserdampf in die Fl. Das Destillat wird mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert (Indicator Phenolphthalein) und der Säuregehalt in ccm $\frac{1}{10}$ -n. S. ausgedrückt. Wird die Fl. ohne Zusatz von S. destilliert, so erhält man den Maximalwert der freien flüchtigen Fettsäuren, bei Zusatz einer nicht flüchtigen S., z. B. Phosphorsäure, wird die Gesamtmenge derselben bestimmt. Die Methode hat gegenüber den älteren Verff. viele Vorzüge u. eignet sich auch zum Nachweis kleinster Mengen flüchtiger Fettsäuren. (Biochem. Ztschr. 28. 504—22. 25/10. [20/9.] Berlin. Kaiserin Auguste-Viktoria-Haus.)

RONA.

A. F. Joseph, *Die Bestimmung der Ameisensäure*. Der Vf. beschreibt eine einfache und genaue volumetrische Best. der Ameisensäure, welche auf der oxydierenden Wirkung von Brom beruht, das nach folgenden Gleichungen reagiert:



Zuerst wurde die Analyse durch Best. des zur Oxydation verwendeten Broms mit Thiosulfat in Jodkaliumlsg. versucht. Die Methode wurde aber verworfen, weil eine Bromlsg. ihren Titer stark ändert. Die Best. der gebildeten HBr führte aber zu befriedigenden Resultaten. Die genau neutrale Lsg. wird gekocht und Bromwasser hinzugefügt, bis die Farbe nicht mehr verschwindet. In Abwesenheit flüchtiger SS. wird die Best. durch Titration der gebildeten HBr mit Alkali ausgeführt. Da Bromwasser, für sich allein gekocht, auch etwas HBr durch Hydro-

lyse bildet, muß eine Menge, die der zum Vers. gebrauchten gleich ist, vorher gekocht u. titriert werden. Die Methode ist, wie die mitgeteilten Analysen zeigen, genau für Ameisensäure u. ameisen-saure Salze allein u. auch in Ggw. anorganischer Salze. In Ggw. von Acetaten aber muß, um Fehler zu vermeiden, das gesamte gebundene Brom, welches nach der Vertreibung des freien Broms zurückbleibt, bestimmt werden, am besten mit Hilfe der VOLHARDSchen Methode durch Silbernitrat und nachfolgende Thio-cyanattitration. — Zum Schluß weist der Vf. darauf hin, daß es ganz unnötig ist, Brom in gelben Flaschen aufzubewahren. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 1189—90. 31/10. Ceylon Medical College, Colombo.) BLOCH.

V. Staněk, *Über die Wasserbestimmung im Rohrzucker mittels Eintauchrefraktometer*. Vf. hat eine Tabelle aufgestellt, mittels deren man aus den am PULFRICH-schen Eintauchrefraktometer bei 17,5° abgelesenen Brechungsquotienten direkt den Wassergehalt der Zuckerprobe finden kann, u. eine Korrektions-tabelle zu der ersten, die auch das Arbeiten bei anderen Tempp. gestattet. Eine Reihe von Vergleichsbest. des Wassergehaltes durch Trocknen einerseits u. durch die bequemere refraktometrische Methode andererseits zeigt die Anwendbarkeit der letzteren. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 57—64. November. Prag. Versuchsstation für Zuckerind.) PINNER.

K. Moeckel und E. Frank, *Ein einfaches Verfahren der Blutzuckerbestimmung*. II. Mitteilung. Die Ermittlung des Zuckergehaltes im Gesamtblut nach der von Vf. empfohlenen Methode (vgl. I. Mitt. Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 323; C. 1910. I. 1851) gibt nur dann gut übereinstimmende Werte, wenn das Kupferoxydul erst nach dem Abkühlen der Lsg. filtriert wird, da es sonst durch das Filter durchläuft. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 85—88. 17/10. [7/9.] Wiesbaden. Innere Abt. des städt. Krankenhauses.) KEMPE.

Richard Fischel, *Der histochemische Nachweis der Peroxydase*. Überschiebt man einen durch Lufttrocknung fixierten Deckglas-aufstrich von gonorrhöischem Eiter mit einer 2%ig. wss. Lsg. von benzidinmonosulfosaurem Natrium, der 0,3% H₂O₂ in einer Menge von z. B. 0,01 cem zugesetzt wurde, so tritt Blaufärbung ein; mkr. erscheinen die Leukocyten-granula blau tingiert. Die gleichen Resultate ergeben die Myelocyten des Knochenmarkes. Die Lymphocyten geben bei dieser Konzentration keine Rk., wohl aber wenn man die dem Benzidinderivat zugesetzte H₂O₂-Menge erhöht. Die roten Blutkörperchen des Menschen reagieren mit einer von 0,5 cem angefangenen Menge von 0,3%ig. H₂O₂-Lsg. mit Blaufärbung. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Leukocyten- u. Erythrocytenrk. besteht darin, daß bei der ersten Gruppe Kochen der Präparate oder trockne Erhitzung auf 100° die Rk. vernichtet, während die Erythrocyten sich gegen diese Temperatureinw. in ihrer Reaktionsfähigkeit widerstandsfähig erweisen. (Wien. klin. Wchschr. 23. 1557—58. 2/11. Prag. K. K. dermatologische Klin.) PROSKAUER.

Casimir Funk, *Über die reduzierenden Substanzen des Harnes*. Vf. untersuchte, ob bei Best. des Zuckers im Harn nach BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1285; C. 1907. I. 763) durch die Ggw. reduzierender Substanzen, wie Harnsäure, Kreatinin und Urochrom, Fehler verursacht werden. Die reduzierende Wrkg. dieser Stoffe macht sich nur in konzentrierten Lsgg. geltend. Kupferoxydul halten sie nicht in Lsg. Nach Glucosezusatz zum Harn wird der Zucker quantitativ wiedergefunden. Bei Ggw. von größeren Kreatininmengen muß der Harn erst entsprechend verdünnt werden. Die Verwendung von Blutkohle zur Klärung verursacht Verluste. Die Reduktion des normalen Harns wurde im Durchschnitt zu

0,002—0,042% (als Glucose berechnet) gefunden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 72—75. 17/10. [3/9].) KEMPE.

C. Neuberg und A. Hildesheimer, *Die Bestimmung der Phenole im Rinderharn*. Vff. zeigen, daß die Angaben von MOOSER (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 155; C. 1910. I. 125) über die Brauchbarkeit der Phosphorsäure für die direkte jodometrische Phenol-, bezw. Kresolbest. bei Herbivorenharnen unzutreffend sind. Für die jodometrische Ermittlung ist daher bei Pflanzenfresser- u. Diabetikerurinen die von NEUBERG angegebene Modifikation des KOSSLER-PENNYschen Verf. erforderlich. (Biochem. Ztschr. 28. 525—28. 25/10. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Kgl. Landwirtsch. Hochsch.) RONA.

Neumann Wender, *Bestimmung des Zuckers durch Reduktion von Farbstoffen*. Bemerkung zu der Mitteilung von K. A. Hasselbalch und J. Lindhard. (Vgl. S. 1331.) Vf. weist darauf hin, daß er die Safraninprobe unter den Reduktionsproben zum Nachweis von Traubenzucker bereits vor 20 Jahren (Anleitung zur Unters. des Harnes, Wien 1890, S. 33) beschrieben hat. (Biochem. Ztschr. 28. 523—24. 25/10. [5/9.] Czernowitz.) RONA.

Hermann Führer, *Über den toxikologischen Nachweis des Colchicins*. Zum forensischen Nachweis des Colchicins, $C_{15}H_9(OCH_3)_3 \cdot NH \cdot COCH_3 \cdot COOCH_3$, empfiehlt sich eine Kombination der chemischen u. biologischen Prüfung. Für die chemische Probe (ZEISEL, Monatshefte f. Chemie 7. 557; AUTHENRIETH, Die Auffindung der Gifte. Tübingen 1909) wird die der Farbrk. vorausgehende Colchicinspaltung besser mit verd. HCl (5 Tropfen 15—20% ig. S.) vorgenommen, weil eine weiter als bis zum Colchicein, $C_{15}H_9(OCH_3)_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot COOH$, gehende Verseifung des Colchicins mit $FeCl_3$ kein in Chlf. l. rotes Prod. liefert. Zum biologischen Nachweis kleiner Colchicinmengen lassen sich weiße Mäuse verwerten, welche durch $\frac{1}{10}$ mg Colchicin BOEHRINGER unter Durchfällen nach 24 Stdn. sterben. Die Colchicinimmunität der Frösche läßt sich durch Erwärmen derselben gleich wie ihre Immunität gegen Tetanustoxin aufheben. $\frac{1}{10}$ mg Colchicin BOEHRINGER tötet Wasserfrösche bei 30—32° in 2—4 Tagen. Die Giftigkeit des Colchicins für Frösche ist bei dieser Temperatur Zimmertemperatur gegenüber etwa 500-fach gesteigert, so daß sie auch zum biologischen Colchicinnachweis dienen können. Frösche scheiden subcutan beigebrachtes Colchicin teilweise in wirksamer Form im Harn aus. — Zur Isolierung des Colchicins aus dem Organismus eines vergifteten Tieres wird der Magen-Darminhalt samt Exkrementen mit A. extrahiert, der A.-Rückstand in wss. Lsg. mit PAe. von Fett befreit, dann mit Chlf. ausgezogen und der Extrakt-rückstand der biologischen Prüfung unterzogen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 357—73. 13/10. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Paul Maschner, *Über die Unterscheidung der Kunstseidarten*. Nitrocelluloseseide, Kupferoxydammoniakcelluloseseide u. Viscoseseide unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen konz. H_2SO_4 . Übergießt man gleiche Mengen (ca. 0,2 g) dieser Kunstseidarten mit je 10 cem konz. H_2SO_4 , schüttelt und betrachtet die Prodd. nach 40—60 Min., so zeigt die die Nitrocelluloseseide enthaltende Fl. eine schwach gelbliche, die die $CuO \cdot NH_3$ -Celluloseseide enthaltende Fl. eine gelblichbraune, die die Viscoseseide enthaltende Fl. eine rostbraune Färbung. (Färber-Ztg. 21. 352 bis 353. 1/11.) HENLE.

Technische Chemie.

Charitschkow, *Klärung von viel suspendierte Stoffe enthaltendem Wasser*. Vf. hat das W. kaukasischer Flüsse, die trüb und reich an Sulfaten sind, vor der Enthärtung mit Calciumpermanganat oxydiert. Dadurch wurde das W., das 6% suspendierte Teile enthielt, durch 0,01 g $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ auf 1 l sehr schnell gereinigt und vollkommen geklärt. Ein Überschuß des Mittels wirkt schädlich. (Chem.-Ztg. 34. 1175. 5/11. Tiflis.)
ALEFELD.

A. Gärtner, *Das Bacterium coli als Indicator für fäkale Verunreinigung eines Wassers*. Vf. legt dar, daß der Begriff des typischen Bacterium coli kein scharf abgegrenzter und fest umschriebener, daß er vielmehr auch zurzeit noch ein schwankender ist. Daher müsse es als ein gewagtes Unterfangen bezeichnet werden, auf die Auffindung einer gewissen Menge von Bakterien hin, die von den einen als echt, von den anderen als unecht hingestellt werden, ein W. und eventuell eine ganze Wasserversorgung zu verwerfen oder zuzulassen. Ebenso offen ist die Frage, ob man die deutlich atypischen Coli für die Diagnosestellung verwenden soll oder nicht. Die in Jena gemachten Unterss. (vgl. auch KONRICH, Klin. Jahrb. 23. 1; C. 1910. I. 2033) haben ergeben, daß das Bact. coli in der Außenwelt sehr weit verbreitet ist; fast immer ist es in 0,1—0,5 g Erde enthalten, die von bewirtschafteten Flächen oder dem Verkehr unterliegenden Plätzen und Wegen stammt. Je weiter aber ein Platz von Verkehr und Bodenkultur entfernt war, um so weniger häufig fand sich der Mikrobe, aber gänzlich fehlte er auch da nicht; auf Pflanzen von Kulturland wurde er häufig, auf solchen von Ödland selten angetroffen. Wenn Colibacillen in W. mit Nährsubstanzen, z. B. in Flußwasser, hineingelangen, so können sie sich zunächst aber nur für recht kurze Zeit vermehren; dann aber geht die Mehrzahl in einigen (3—4) Wochen zugrunde. Dunkelheit und niedrige Temp. scheinen konservierend zu wirken und vermögen die angegebene Zeit nicht unwesentlich zu verlängern. Vereinzelte Exemplare halten sich indessen lange Zeit, bis zu $\frac{1}{2}$ Jahr und mehr. Eine frische Verunreinigung durch Fäkalien kann nur durch eine erhebliche Zahl von Colibacillen im W. nachgewiesen werden. Wie groß sie sein muß oder sein soll, ist absolut unsicher und wird sich wahrscheinlich nie bestimmen lassen.

Es besteht zurzeit kein stichhaltiger Grund, die nicht typischen Bacillen von der Diagnose der Fäkalverunreinigung auszuschließen. Nimmt man nur das sogenannte Bact. coli typicum als Indicator, so erhält man zu geringe Werte. Der *Colinachweis im Wasser* durch feste Nährböden ist unter anderem bei 37—42° möglich auf gewöhnlichem, mit Lackmus gefärbtem Agar oder auf DRIGALSKI-CONRADI-, sowie auf Endoplatten oder auf MC KONKEY-Platten mit taurocholsaurem Natrium. Bei Züchtung auf gewöhnlichem, mit Lackmus versetztem 1%ig. Agar bei 37—42° ist nicht zu befürchten, daß die Colikulturen überwuchert werden, sofern man bei stark verunreinigten Wässern einige Verdünnungsplatten macht. Bei der Züchtung auf anderen, in der Literatur empfohlenen Nährböden, die in der Abhandlung angeführt sind, dürften vielleicht wohl die gesunden, aber nicht alle geschwächten Colikeime zum Auswachsen kommen. Sind wenig Colibakterien zu erwarten, so wende man vorher das Fällungsverf. unter Benutzung von mittleren Wassermengen an. Zur Züchtung aus fl. Substraten benutzt man am besten Traubenzuckerbrühe, die mit Lackmus etwas gefärbt ist, in Gärungskölbchen bei 37—42°. Von dort aus erfolgt die Isolierung auf festen Nährböden oben erwähnter Art und die Diagnostizierung der isolierten Keime. Die EIJKMANSche Annahme, es genüge die Züchtung bei 46°, hat sich nicht als zutreffend erwiesen.

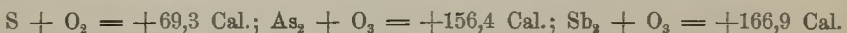
Die mittels der Vorkultur in Fil. erzielten Resultate erscheinen wenig zuverlässig; bei großen, d. h. etwas über 10 ccm betragenden Wassermengen ist die Überwucherung durch andere Bakterien zu fürchten, wenn ohne Zusatz hemmender Stoffe gearbeitet wird. Bei kleinen, unter 1 ccm liegenden Mengen ist dem Zufall zuviel Spielraum gegeben. Da die Umgrenzung des Colibegriffes schwer möglich ist, und die Grenzen von den einzelnen Forschern recht willkürlich gezogen werden, da die Verf. zur Best. sehr ungenau sind, sogar Schwankungen bis zum 10fachen der gefundenen Zahl stets in der angegebenen Zahl liegen, so kann wenig Vertrauen in die erhaltenen Befunde gesetzt werden, besonders wenn große über 10 und 100 ccm oder kleine unter 1 ccm liegende Dosen verwendet werden, und zwar um so weniger, als die von Tieren und von Menschen stammenden Colibacillen nicht voneinander unterscheidbar sind. Über die Filtrationskraft des Bodens und den in ihr liegenden Schutz geben die Colibacillen nicht mehr an als die übrigen Bakterien. Eine große Zahl von Colibakterien weist auf eine direkte oder indirekte, nicht zu fern liegende Verschmutzung mit Fäkalien hin. Die Ggw. einzelner Colibakterien ist wohl nicht höher zu bewerten als die anderer Bacillen; wo Colibacillen in nennenswerter Zahl im W. fehlen, darf man das W. als zurzeit nicht infiziert ansehen. Über den gerade vorliegenden Moment hinaus, also über die Beschaffenheit des W. in näherer oder fernerer Zukunft, sagt der negative Colibefund nichts; er ist hierin von dem Gesamtbakterienbefund nicht verschieden. Der Colibefund an sich, sei er nun positiv oder negativ, ist daher ohne Kenntnis der örtlichen und sonstigen Verhältnisse nur von Belang, wenn die Frage zu beantworten ist, ob ein W. zurzeit infiziert sein kann, oder ob diese Gefahr zurzeit nicht vorliegt. Soll ein über den augenblicklichen Befund hinausgehendes Urteil abgegeben werden, so sind unbedingt die örtlichen und sonstigen Verhältnisse mit heranzuziehen und zur Beurteilung in erster Linie zu verwerten, sonst erhält man aus den an sich schon wenig bedeutungsvollen Colizahlen unrichtige oder mindestens höchst unsichere Resultate. Vf. bespricht die Bedeutung der Colibefunde bei der Versorgung mit Oberflächenwasser, im filtrierten W., im Quellwasser und Grundwasser. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 67. 55—110. 28/10. Jena. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

P. Weiller, *Die Metallographie in der Praxis*. Vf. diskutiert den Nutzen der Metallographie für den Fabrikbetrieb. (Chem.-Ztg. 34. 1190—91. 10/11.)

GROSCHUFF.

C. Guillemain, *Speisen und ihre Zugutmachung*. Die Methode des Vfs. beruht darauf, daß thermochemisch bei der Oxydation von Arsen und Antimon eine erhebliche Wärmeentw. eintreten muß, die wie die bei der Verbrennung des Schwefels entwickelte wohl geeignet erscheint, den Röstprozeß zu unterhalten.



Diese *Desarsenizierung* unter Vermeidung der Schmelzung läßt sich in wirklicher Weise durch Vermischen der feingemahlten Speise mit schwer schmelzbaren Substanzen (Kalkstein, saure Schlacken von der *Kupfersteinarbeit*, Sand, Schamottebrocken) durchführen. Aus einer rohen Speise von 9,9 Pb, 6,65 Cu, 48,5 Fe, 3,4 Ni + Co, 21 Ag, 18,5 As, 3,4 Sb und 6,2 S enthielt die aus den Gasen verdichtete Substanz 1,6 Pb, 8 Ag, 47,8 As, 11,4 Sb und 0,88 S; die nach einmaligem Durchstechen im Schachtofen erzielte Speise, bezw. Stein enthielt 4,75 Pb, 8,15 Cu, 30,8 Fe, 11,25 Ni, 1,25 Co, 25 Ag, 20,6 As und 0,95 Sb. Beim zweiten Durchstechen würde die Speise etwa 45% Ni + Co ergeben. Vgl. auch DRP. 195465. (Metallurgie 7. 595—602. 8/10.)

BLOCH.

A. Roitzheim, *Die Kondensation der Zinkdämpfe in den Vorlagen der Zinköfen*. Der Vf. schließt, daß die Verflüssigung der Zinkdämpfe bedingt ist durch eine Temp. der Vorlage über dem F. des Zinks. Die Abkühlung der Dämpfe muß ein allmählicher Übergang sein. Ist die Abkühlung plötzlich, so entsteht erfahrungsgemäß, trotzdem die Vorlage die Temp. des fl. Zinks hat, vorzugsweise Zinkstaub. Die Verdünnung der Zinkdämpfe durch Kohlenoxyd bei der Herst. von Zink im Muffelofen macht, was die Kondensation betrifft, keine Schwierigkeiten. Das Kohlenoxyd scheint einen gewissen Einfluß auf die Struktur des Zinks zu haben. (Metallurgie 7. 607—10. 8/10.)
BLOCH.

J. E. Duschsky, *Rechtsdrehende Substanzen in der Rübe der Kampagne 1908 bis 1909*. Vf. bespricht eingehend die Literatur über die Frage der in der Zuckerrübe enthaltenen optisch-aktiven Nichtzucker. Die eigenen, an Rüben der Kampagne 1908/09 angestellten Verss. des Vfs. ergeben mit großer Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein solcher Stoffe. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 65—74. Nov. Kijew. Lab. der allrussischen Gesellsch. d. Zuckerfabrikanten.)
PINNER.

A. Trenkler, *Die elektrolytische Leitfähigkeit von Osmoseprodukten*. (Vgl. S. 687.) Die Unters. hat den Zweck, durch Best. der Leitfähigkeiten von Osmoseprodd. die durch die Osmose bewirkte Verschiebung in der Zus. der Salze zu verfolgen. Es ergab sich, daß die leichter diffundierbaren Nichtzuckerstoffe des Osmosewassers eine größere äquivalente Leitfähigkeit besitzen als die des Osmoserückstandes. Durch Feststellung der „Grammleitfähigkeit“ kann man daher ohne weiteres feststellen, ob eine Melasse einer Osmose entstammt oder nicht. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 39. 704—13. Außg a. d. E. Zuckerraffinerie.)
PINNER.

G. Goldacker, *Zur Frage der Heißwasserweiche*. Polemik gegen MOUFANG (vgl. S. 1727). (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 545—46. 5/11.)
PINNER.

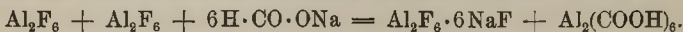
C. Bleisch, *Der Einfluß heißer Weichtemperaturen auf die Keimung der Gerste*. 8 verschiedene Gersten wurden bei 37,5, 50 u. 62,5° während je 10, 20 u. 30 Min. der Weiche unterworfen und ihre Keimungsenergie untersucht. Gegenüber der in der ungeweichten Gerste bestimmten Keimungsenergie wurde durch die Weiche bei 37,5° in vielen Fällen eine Erhöhung bewirkt. Nach dem Weichen bei 50° war ein Wachsen der Keimungsenergie nur zu bemerken, wenn kurze Zeit geweicht wurde (10 Min.). Längere Einw. des h. W. schädigte stets die Keimung. Bei der höchsten der angewandten Temp. (62,5°) endlich wurde die Keimfähigkeit auch durch kurzes Weichen völlig vernichtet. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 538—40. 5/11.)
PINNER.

Charitschkow, *Über das Imprägnieren des Holzes durch Salzsole in Rußland*. Das Verf. wird in Südrubland zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen (aus Fichten- und Eichenholz) mit großem Erfolge angewandt. Jede Schwelle soll 70—100% ihres Gewichtes an Salzlg. aufnehmen, etwa 8—12 Pfund auf trockenes Salz berechnet. Die benutzte Sole hat eine D. von 10,2—14 nach Bé.; sie enthält in 1 l bis 164 g Trockensubstanz; diese besteht nach einer Analyse AMBARDANOFFS (g in 1 l) aus: NaCl 136,41, MgSO₄ 16,64, CaCl₂ 3,14, CaSO₄ 0,65, SiO₂ 0,03, Al₂O₃ + F₂O₃ 0,05, organ. Stoffe 0,82. (Chem.-Ztg. 34. 1159. 1/11.)
RÜHLE.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 228668 vom 29/6. 1909. [17/11. 1910].

Georg Muth, Langen b. Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Aluminium-, Chrom- und Eisenformiaten*. Die Alkaliformiate werden in die entsprechenden Metallformiate dadurch umgewandelt, daß man bei Ggw. von Aluminiumfluorid die betreffenden Metallfluoride auf die Formiate einwirken läßt, z. B.:



Neben *Aluminium-, Chrom-,* bezw. *Eisenformiat* erhält man hierbei *Aluminiumnatriumfluorid*, das aus der Lsg. ausfällt.

Kl. 12o. Nr. 228697 vom 27/9. 1908. [14/11. 1910].

Oskar Blank, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd*. Das Gemisch von *Methylalkoholdampf* und Luft wird über *Silber* als Sauerstoffüberträger geleitet. Die Ausbeute an *Formaldehyd* ist hierbei fast theoretisch.

Kl. 12o. Nr. 228698 vom 18/8. 1909. [17/11. 1910].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines stickstoffhaltigen Oxydationsproduktes des Acenaphthens*. Es wurde gefunden, daß Salpetrigsäureester, wie z. B. Äthylnitrit, Amylnitrit oder Körper, die derartige Salpetrigsäureester bilden, auf *Acenaphthen* in Ggw. von Kondensationsmitteln ein Prod. von der Zus. eines *Acenaphthenchinonmonooxims* entsteht. Das gelbe Prod. krystallisiert aus Eg. und schm. bei etwa 220°, wird aber nach dem Schmelzen bald wieder fest und schm. dann erst viel höher. Es gibt mit Ätzalkalien eine gelb bis gelbrot gefärbte Lsg., aus der durch Kohlensäure das ursprüngliche Prod. wieder ausgefällt wird. Verseifende Mittel, z. B. starke Mineralsäuren, spalten einen Teil in *Acenaphthenchinon*.

Kl. 12o. Nr. 228756 vom 3/12. 1909. [19/11. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Nitrothioanthonen und ihren Derivaten*. Das Verf. besteht darin, daß man Nitrodiphenylsulfidcarbonsäuren oder ihre Derivate mit anhydridhaltiger Schwefelsäure behandelt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *4-Nitrothioanthon*, F. 216—218°, aus *2-Nitrodiphenylsulfid-2¹-carbonsäure*. Ferner ist erwähnt die Anwendung von *4-Nitrodiphenylsulfid-2¹-carbonsäure*, *2-Nitro-4-sulfosäurediphenylsulfid-2¹-carbonsäure* und *4-Nitro-2-sulfosäurediphenylsulfid-2¹-carbonsäure* zur Darst. der entsprechenden Nitrothioanthone.

Kl. 12q. Nr. 228722 vom 1/5. 1908. [17/11. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 225245 vom 24/4. 1908; C. 1910. II. 932.)

Chemikalienwerk Griesheim, G. m. b. H., Griesheim a/M., *Verfahren zur Darstellung von Azoxy- und Azobenzol*. Das Verf. besteht darin, daß man Nitro-, bezw. *Azoxybenzol*, gegebenenfalls in Ggw. eines organischen Lösungsmittels, mit *Melasse* und Alkalien, mit oder ohne Druck, erhitzt. Es entstehen so aus 100 kg Nitrobenzol 65—70 kg eines Gemenges von *Azoxybenzol* und *Azobenzol*.

Kl. 22a. Nr. 228794 vom 5/9. 1909. [19/11. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 220722 vom 4/12. 1908; C. 1910. I. 1566.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen*. Die Abänderung des geschützten Verf. besteht

darin, daß man anstatt der Diazoverbb. von Aminoaryläthern der Benzol- oder Naphthalinreihe oder ihrer Homologen oder Substitutionsprodd. hier die Diazoverbb. der Sulfosäuren der genannten Aminoaryläther mit sulfierten Phenylpyrazolonen oder ihren Substitutionsprodd. vereinigt. Aus diazotierter *2-Aminophenyl-o-tolyl-äther-4-sulfosäure* und *Methylphenylpyrazolonsulfosäure* erhält man einen gelben, ll. Farbstoff.

Kl. 22 a. Nr. 228094 vom 30/8. 1907. [18/11. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 224810 vom 29/8. 1907; C. 1910. II. 706.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von mindestens tetrahalogenierten Indigos*. Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpat. die grünschwarzen Bromadditionsprodd. des Pat. 224809 (C. 1910. II. 704) durch diejenigen des Pat. 228093 (erhalten aus chloriertem *Indigo* durch Behandlung mit überschüssigem Brom), behandelt man also die letzteren mit bromentziehenden Mitteln (Bisulfit, Jodnatriumlsg. etc.), oder erhitzt man sie auf höhere Temp. im Luftstrom, so erhält man blaue, hochbromierte Indigos, z. B. einen *Chlortribromindigo*.

Kl. 22 g. Nr. 228633 vom 8/12. 1909. [14/11. 1910].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 28/1. 1909 ist anerkannt.)

Frank Hornsey Walker, Bromley, und **Charles Emile Sohn**, London-Harringay, England, *Verfahren zur Herstellung von Farbenbindemitteln, die mit Wasser und mit Ölen mischbar sind*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Rückstände von Mineralölen mit starker Schwefelsäure, erforderlichenfalls unter Erwärmung, sulfoniert werden, und das rohe Reaktionsgemisch sodann neutralisiert wird.

Kl. 23 b. Nr. 228672 vom 23/7. 1909. [15/11. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 226959 vom 1/4. 1909; C. 1910. II. 1349.)

Josef Weiser, Mährisch-Schönberg, Österreich, *Verfahren zur Abscheidung des Paraffins aus Paraffinbutter*. Es wird eine Preßvorrichtung verwendet, die aus zwei ineinander angeordneten durchlochtem u. gegebenenfalls zu einer Batterie vereinigten Preßrohren besteht, von denen das äußere an der inneren und das innere an der äußeren Fläche mit Filtertuch bedeckt ist, u. wobei in das innere Preßrohr ein Heizrohr zum Ausschmelzen des vom Öl befreiten *Paraffins* hineinragt.

Kl. 26 a. Nr. 228782 vom 6/2. 1907. [19/11. 1910].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 6/2. 1906 ist anerkannt.)

George Wilton, London, *Verfahren zur Reinigung von bei der trockenen Destillation von Kohle und anderen kohlenstoffhaltigen Massen erzeugten Gasen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gas in der Vorlage in Form von Bläschen durch einen gekühlten Gaswasserstrom hindurchgeleitet wird, der durch die Vorlage und einen mit ihr verbundenen Abscheider für dickfl. Teer hindurch aufrecht erhalten wird, wodurch die von den leichten Teeren absorbierten und zusammen mit der Fl. weitergeführten schweren Teere u. Naphthaline in genanntem Abscheider ausgeschieden werden.

Kl. 39 b. Nr. 228639 vom 5/2. 1907. [15/11. 1910].

Bakelite Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von unlöslichen, unsmelzbaren und als plastische Massen verwendbaren Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die *Phenole* mit mehr *Formaldehyd* oder mit mehr kondensierend wirkendem Salz oder mit mehr *Formaldehyd* und Kondensationsmittel erhitzt, als zur B. der in organischen Lösungsmitteln l. harzartigen Kondensationsprodd. erforderlich ist. Als

Kondensationsmittel kommen unter anderem neutrale oder alkal. reagierende Salze, wie Kaliumchromat, neutrales Natriumsulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Trinatriumphosphat, Natriumbicarbonat, Natrium-, Kalium- u. Ammoniumcarbonat oder Natriumacetat, zur Anwendung. Die unl. Kondensationsprodd. eignen sich für kunstgewerbliche u. elektrische Zwecke, z. B. für die Knopfindustrie.

Kl. 39 b. Nr. 228705 vom 24/3. 1909. [15/11. 1910].

Société Française de la Viscose, Paris, *Verfahren zur Herstellung einer homogenen Cellulose-Kautschukmischung*. Das Verf. besteht darin, daß man Viscose mit Kautschukmilchsaft innig verrührt, die Lsg. nach den zur Abscheidung von Cellulose aus Viscose gebräuchlichen Verff. koaguliert u. den von der Lsg. abgetrennten Nd. gegebenenfalls mit Vulkanisationsmittel behandelt. Die Lsgg. von Kautschuk in Benzin u. dgl. lösen zum Unterschied von Kautschukmilchsaft Viscose nicht auf.

Kl. 39 b. Nr. 228706 vom 22/6. 1909. [14/11. 1910].

Sally Lissauer, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer feuerfesten und wasserdichten Masse*. Es werden Kieselgur, wolframsaures u. phosphorsaures Natrium und Dextrin mit Wasserglas und Asphalt zu einer homogenen M. verarbeitet.

Kl. 42 e. Nr. 228707 vom 10/8. 1909. [18/11. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 210118 vom 17/6. 1906.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Vorrichtung zum Messen von durch geschlossene Leitungen strömenden Mengen von Dämpfen oder Gasen mittels einer mit Flüssigkeit gefüllten Rohrwage*. Die Vorrichtung beruht darauf, daß der in einer von Dämpfen oder Gasen durchströmten Leitung vor und hinter einer Drosselung erzeugte Druckunterschied mittels einer Rohrwage, welche eine Fl., z. B. Quecksilber, enthält, auf die Auslauföhre einer Meßflüssigkeit übertragen wird.

Kl. 42 i. Nr. 228784 vom 10/11. 1909. [18/11. 1910].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 8/12. 1908 ist anerkannt.)

Bertrand Chase Hinman, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Analyse von Gasen oder Gasmischungen, bei dem das zu untersuchende Gas oder Gasmisch mit einer Reaktionssubstanz zusammengebracht wird*. Es wird die Größe der Temperaturänderung (Wärmetönung) gemessen, welche entsteht, wenn das zu bestimmende Gas mit dem festen oder fl. Reaktionsmittel zusammengebracht wird.

Bibliographie.

- Guichard, M.**, Manuel de travaux pratiques de Chimie Minerale. Préparations. Paris 1910. 8. toile. Mark 6.
- Harker, D.**, Tables for Calculation of Rock Analyses. Cambridge 1910. 4. cloth. Mark 1,20.
- Hinrichsen F. W.**, und **Memmler, K.**, Der Kautschuk und seine Prüfung. Leipzig. 1910. 8. mit 64 Figuren. Mark 8.
- Holtkamp, H.**, Beiträge zur Theorie der Fabrikation von Thoriumsalzen. Berlin. 1910. 8. 46 SS. mit 11 Figuren. Mark 2.
- Joly, A.**, et **Lespieau, B.**, Metaux. Chimie organique. 6. édition. Paris 1910. 12. 558 pg. av. 1 planche et figures. Mark 4,50.

Schluß der Redaktion: den 5. Dezember 1910.