

Apparate.

C. von der Heide, *Beschreibung einiger neuer Perforations- und Extraktionsapparate*. Zu den Arbeiten über Best. der Bernsteinsäure und der Äpfelsäure (vgl. S. 1610 und 1611) hat Vf. 3 Perforationsapp. konstruiert, die ein quantitatives Ausziehen der Lsgg. gewährleisten und an Hand von Abbildungen beschrieben werden. Einer dieser App. (Fig. 53), der zur Perforation mit Ä. oder Chlf. dient, bezw. mit Fl., die spezifisch leichter oder schwerer sind als die zu perforierende Leg., besteht aus 4 Tln.: 1. Der Hauptteil ist ein zylindrisches Rohr *a*, das bis zum Ansatzrohr *b* etwa 100 ccm faßt, bei *e* befindet sich ein zweites Ansatzrohr, das in dem Rohr *r* eine angemessene Strecke hochgeführt ist. Die Öffnung in dem Schliffe *d* entspricht der Öffnung *o* des Kühlers *B*. 2. Die Konstruktion des Kühlers *B* (Länge etwa 10 cm) ist aus der Figur ersichtlich. Sein unterer Teil ist in den Hauptteil eingeschliffen. 3. Der Einsatz *C* besteht aus einer unten umgebogenen (*u*) und oben zu einem Trichter *A* erweiterten Glasröhre, an der eine Anzahl Tellerchen mit kleinen Ansätzen zur Führung der Perforationsflüssigkeit angeschmolzen sind. Das Siedegefäß *D* ist durch Schliff mit dem Hauptteil verbunden. Zur Ätherperforation wird das Ansatzrohr *e* des Hauptteils mit 3—4 ccm Hg versperrt, die zu perforierende Fl. in *a* eingefüllt und der Einsatz *C* so eingesetzt, daß sich das Trichterchen *A* oben befindet. Der Kühler wird so eingesetzt, daß sich seine Öffnung *o* mit der Öffnung *d* des Hauptteils deckt. Die Wirkungsweise des App. bedarf keiner Erläuterung. Zur Chloroformperforation werden in den Hauptteil zunächst 30—50 ccm Chlf. eingefüllt, dann der Einsatz *C* mit dem Trichterchen nach unten eingesetzt u. die zu perforierende Fl. auf das Chlf. geschichtet. Die Wirkungsweise des App. ist ebenfalls ersichtlich.

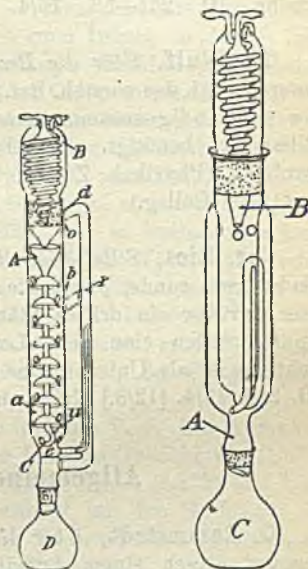


Fig. 53.

Fig. 54.

Ferner wird eine Abänderung des SOXHLETSchen App. beschrieben, die eine Extraktion beim Kp. des Extraktionsmittels gestattet (vgl. Fig. 54). In den Hauptteil *A* wird die SCHLEICHERsche Papierbülse gebracht, der Kühler *B*, der dem zum vorstehend beschriebenen App. benutzten fast genau entspricht, eingesetzt und nach Anfügen des mit Ä. gefüllten Siedegefäßes *C* erhitzt. Sämtliche App. sind von C. GERHARDT in Bonn zu beziehen. (Ztschr. f. Unt. Nahrsgs.- u. Genußmittel 17. 315—20. 15/3. [29/1.] Geisenheim. Önochem. Vers.-Stat.)

RÜHLE.

Th. Wulf, *Ein neues Elektrometer für statische Ladungen. III.* Der Vf. hat sein Quarzfadenelektrometer (Physikal. Ztschr. 8. 246; C. 1907. I. 1609) noch weiter verbessert. Die Fäden werden unten durch eine elastische Feder (gebogener Quarzfaden) gehalten, so daß der App. ohne Arretierung transportfähig ist, und die Isolationsprüfung jederzeit unterwegs angestellt werden kann. Da die Spannung bei dieser Einrichtung ein wenig mit der Temp. veränderlich ist, kann man die Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten Quarz-Messing durch Anbringen von Nickelstahlstangen kompensieren. Auch kann die Empfindlichkeit durch Änderung der Spannung variiert werden. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen u. die Fäden sicher in derselben Ebene zu halten, können zwei Drähte als Influenzschneiden eingebaut werden. Ein künstliches Altern der Instrumente durch länger dauernde Erschütterung wird bei allen Instrumenten vorgenommen. Die Eichkurve nähert sich durch die Veränderungen noch mehr einer Geraden. Der Meßbereich des App. beträgt je nach der Empfindlichkeit 40—1400 Volt; auch ist die Kapazität noch verkleinert worden. Die Änderung der Kapazität mit dem Ausschlag ist im ungünstigsten Falle 1,3%. (Bezugsquelle GÜNTHER & TEGETMEYER-Braunschweig.) (Physikal. Ztschr. 10. 251—53. 15/4. [15/3.] Valkenburg. Holland-L. IGNATIUS Colleg.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Th. Wulf, *Über die Bestimmung kleiner Kapazitäten mittels des Fadenelektrometers.* Vgl. das vorsteh. Ref. Der Vf. hat eine Methode zur Kapazitätsbestimmung des vollständig zusammengesetzten Instrumentes ausgearbeitet, die keine weiteren Hilfsmittel benötigt. Betreffs der Ausführung muß auf das Original verwiesen werden. (Physikal. Ztschr. 10. 253—54. 15/4. [15/3.] Valkenburg. Holland-L. IGNATIUS Colleg.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Chr. Ries, *Selbsttätiger Unterbrecher und sprechende Funkenstrecke.* Man verbindet zwei runde, parallelliegende Kohlenstäbchen mit einer Stromquelle und legt quer darüber ein drittes Stäbchen. Bei entsprechender Stromstärke tritt an den Kontaktstellen eine helle Leuchterscheinung und ein lauter Ton auf. Die Einrichtung ist als Unterbrecher eines Induktoriums zu verwenden. (Physikal. Ztschr. 10. 260. 15/4. [12/3.] Uffenheim.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Rammstedt, *Über die chemischen Kenntnisse der Chinesen im achten Jahrhundert.* Nach einem Aufsatz von J. KLAPROTH im I. Bande der „Nordischen Blätter für die Chemie“ (Halle 1817) zeigt sich aus einem Buche von MAO HHÓA aus dem Jahre 756 („Geständnisse des friedfertigen Drachens“), daß die Chinesen schon damals ziemlich deutliche Kenntnisse vom Sauerstoff, besonders von seiner Wrkg. hatten. Sie wußten, daß sich beim Verbrennen von Schwefel und Kohle diese Körper mit dem Sauerstoff der Luft vereinigen zu neuen Körpern, u. stellten den Sauerstoff schon aus Salpeter dar. Danach dürften sie wahrscheinlich schon Schießpulver gehabt haben. Nach MAO HHÓA gibt es neben Gold fünf *Hauptmetalle*: Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei. Gold verbindet sich nicht mit Luft, die größte Hitze verändert es nicht. MAO HHÓA gibt an, wie aus dem Kupfer eine grüne und eine blaue Farbe zu ziehen ist, und daß LAO-DSÜ alles Silber in Gold verwandeln konnte. Der Vf. regt Berufene zur Prüfung der KLAPROTHschen Quelle an. (Apoth.-Ztg. 24. 209. 24/3.)

BLOCH.

G. D. Hinrichs, *Der konstante oder gebliebene Irrtum in den Laboratoriumsarbeiten über die Bestimmung der Atomgewichte.* Die Arbeit ist ein Bericht über

die den bisherigen Laboratoriumsarbeiten insbesondere der STASSchen und Neu-STASSchen Schule über Atomgewichte anhaftenden Fehler, über die hierfür geltenden Gleichungen etc. Dann wird der Fall der Verbrennung des Diamanten u. die Synthese des Silbernitrats besprochen. Über das Atomgewicht des Silbers vergl. S. 431. (Moniteur scient. [4] 23. I. 5—13. Januar 1909. [November 1907.]

BLOCH.

H. v. Wartenberg, *Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Flüssigkeitsmengen.* Vf. hat auf Anregung von NERNST einige Methoden zur Best. der D. von Fl. geprüft, von denen nur einige Kubikmillimeter zur Verfügung stehen. Für sämtliche Bestat. benutzte man die NERNSTsche Mikrowage (NERNST, RIESENFELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2086; C. 1903. II. 520). Als Hindernis zeigten sich die Capillarkräfte, die bei Gewichten von einigen mg von der Größenordnung der zu messenden Massenkräfte werden; aus diesem Grunde gelang es nicht, die D. zu messen durch den Auftrieb eines 3—4 mm großen, an einem Kokonfaden hängenden Glaskügelchens. Geringe Verunreinigungen der Flüssigkeitsoberfläche bewirkten hier bedeutende Ausschlagsänderungen. — Man arbeitete deshalb mit Pyknometern. Ein kleines Glaskölbchen von ca. 4 mm Inhalt, in dessen Hals Marken eingeritzt waren, wurde am Wagebalken aufgehängt. Enthielt das Kölbchen Ä., so stand der Zeiger auf Teilstrich 0, enthielt es Chlf., so stand er auf 10; hierdurch wurde fast die ganze Skala der Wage ausgenutzt zur Messung der Differenz der D.D. von Ä. und Chlf. (0,7—1,5). Da bei der Füllung des Kölbchens Luftblasen sich schwer vermeiden ließen, da ferner Verdunstung stattfand, und da der Meniscus bei erneuerten Füllungen nicht genau auf die Marke einzustellen war, so verwendete man schließlich ein pipettenartiges Gefäß, das in horizontaler Lage mittels Drahtbügels an der Wage aufgehängt wurde. — Durch Wägen einiger Fl. von bekannter D. wird die Skala direkt in spezifischen Gewichten geeicht, so daß aus einer Kurve zu jedem Skalenteil die D. abzulesen ist. Immerhin hat auch diese Methode Übelstände; leicht flüchtige Substanzen verdunsten, schwer flüchtige bleiben an der Oberfläche des Glases hängen (bei der Füllung des Pyknometers). Die Apparate sind durch Figuren erläutert.

Vf. verdeutlicht an einigen Beispielen die Anwendung des Verf. Zur Aufnahme der Eichkurven wurde in einer kleinen Pipette, die leer ein Gewicht von 0,009 g besaß und ca. 4 mm faßte, Ä. (0,717), W. (1,000), verd. H_2SO_4 (1,272) und Chlf. (1,486) gewogen; schließlich wog man den Ä. noch einmal, um den Nullpunkt der Wage zu kontrollieren. Vor Füllung mit einer neuen Fl. wurde die Pipette sorgfältig gereinigt und vorgespült. Die D.D. der Fl. bestimmte man mit einem Aräometersatz, der mit einer MOHRSchen Wage kontrolliert war. Aus einer 3 Beobachtungsreihen enthaltenden Tabelle ist ersichtlich, daß bei Ä. und Chlf. infolge Verdunstung die Zeigerausschläge mit der Zeit abnehmen, so daß nur die zuerst abgelesenen Werte brauchbar sind. Trägt man die Ausschläge als Ordinaten, die D.D. als Abszissen auf, so erhält man eine fast geradlinige Kurve; der wahrscheinliche Fehler einer Ablesung beträgt $\pm 0,5\%$; mehr ließ sich die Fehlergrenze nicht herabdrücken. — Weitere Verss. wurden angestellt mit einer Pipette von 0,035 g und ca. 20 mm Inhalt. Die hier auftretenden Fehler von $\pm \frac{1}{4}\%$ der D. dürften herrühren von den verschiedenen Mengen W., die trotz des Abwischens mit Fließpapier an den Pipettenschnäbeln hängen blieben; durch schwaches Einfetten der letzteren läßt sich die Genauigkeit auf fast 0,1% steigern. — Bei Best. der D.D. von Anilin, Glycerin und Chlf.-A., eine Woche nach Aufnahme der Kurve, zeigte sich, daß die Empfindlichkeit der Wage konstant geblieben war. Die aus den gefundenen Ausschlägen mittels der Kurve gefundenen D.D. stimmten befriedigend überein mit den durch Aräometer gemessenen. — Jede Messungsgruppe

bei einer Fl. dauerte mit allen Vorbereitungen ca. 10 Minuten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1126—31. 24/3. [17/3.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Philip Blackman, *Eine einfache Methode der Dampfdichtebestimmung.* (Vgl. S. 119 und 887.) Dissoziation des *Phosphorpentachlorids*. Das PCl_5 begann bei 160 — 170° sich zu verflüchtigen; bei etwa 180° war die Verdampfung vollständig; ein Teil der Substanz wurde fl. Es zeigt sich, daß die gefundenen Dampfdichten bei entsprechenden Temp. größer sind als die nach DUMAS, eine Erscheinung, die zweifellos darauf zurückzuführen ist, daß unter dem beträchtlichen inneren Druck das PCl_5 in geringerem Maße dissoziiert war, als es unter Atmosphärendruck der Fall gewesen sein würde. Die Beobachtungen sind in einer Tabelle zusammengestellt. — Dissoziation des *Chloralhydrats*. Bei ca. 96° schmolz die Substanz zu einer Fl. von beträchtlichem Dampfdruck. Bei 105° und $2,61$ Atm. waren z. B. vorhanden $1,62\%$ $\text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$ und $98,38\%$ $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$; bei 112° und $3,06$ Atm. ca. 30% $\text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$; bei 120° und $3,55$ Atm. ca. 56% ; bei 155° und $7,02$ Atm. ca. 95% (135° und $4,02$ Atm.: 100% $\text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$). — Dissoziation des *Aldehydammoniaks*. Die Dissoziation nimmt zu mit steigender Temp.; bleibt diese gleich, so ist die Dissoziation um so kleiner, je größer der innere Druck ist; z. B. 103° und $1,90$ Atm.: $72,02\%$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{NH}_3$ und $23,98\%$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$; 106° und $2,03$ Atm.: ca. 98% $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{NH}_3$ (Tabellen). (Journ. of Physical Chem. 13. 138—43. Februar. London. N. E. HACKNEY Techn. Inst.) JOST.

C. R. Marshall, *Die Theorie der Emulsionsbildung.* Folgende Beobachtungen beweisen die von RAMSDEN (Proc. Royal Soc. London 72. 156; C. 1903. II. 1157) und PICKERING (Proceedings Chem. Soc. 23. 256; C. 1908. I. 601) aufgestellten Theorien: 1. Bei sehr starker Vergrößerung können die die Tröpfchen umgebenden Häutchen bei einigen Emulsionen u. Mk. gesehen werden. 2. In einigen Fällen scheinen sich als Zwischenschicht zwischen 2 Fll., welche imstande sind, Emulsionen zu erzeugen, feste Häutchen zu bilden. 3. Unl. Pulver besitzen die Fähigkeit, Emulsionen zu bilden. 4. Alle wichtigen, Emulsionen erzeugende Stoffe besitzen ultramikroskopische Teilchen. — Die Trennung einer Emulsion in eine dicke und in eine dünne Schicht wird durch den Einfluß der Schwere hervorgebracht. Diesem Einfluß läßt sich mehr oder minder entgegen treten, indem man 1. zur Herst. Fll. mit möglichst gleicher D. wählt und 2. die Viscosität der Emulsion vergrößert. Eine vollständige Zers. der Emulsionen findet statt, sobald Stoffe zugesetzt werden, welche auf die die Kügelchen umgebenden Häutchen einwirken, wie z. B. SS. bei Seifenemulsionen und absol. A. bei Gummiemulsionen. Eine Zers. der Emulsionen tritt auch durch die Einw. der Luft ein. (Pharmaceutical Journ. [4] 28. 257—66. 27/2. [15/1.]) HEIDUSCHKA.

Ch. Lattès, *Methode zur Messung schwacher Ströme.* Eine Modifizierung der von MOULIN angegebenen Methode; vgl. Le Radium 5. 130—41; C. 1908. II. 474. Das die Kompensation anzeigende Elektrometer wird als Nullapp. benutzt. (Le Radium 6. 73—74. März. [15/1.] Paris. Lab. CURIE.) BUGGE.

Günther Schulze, *Über die Maximalspannung der elektrolytischen Ventilzellen.* Der Vf. hat in mehreren Abhandlungen folgende Anschauung für die elektrolytische Ventilwrkg. begründet: Bei der Formierung der Ventilmetalle bildet sich eine feste Haut und in ihren Poren eine dünne Gasschicht, die als die eigentliche Ursache der Ventilwrkg. aufzufassen ist. Ist das Metall Kathode, so können die freien, negativen Elektronen die Haut passieren, ist es Anode, so ist eine hohe Spannung

zum Stromdurchgang erforderlich, weil die Lsg. keine freien Elektronen, sondern nur negative Ionen enthält. (Ann. der Physik [4] 26. 372; C. 1908. II. 375) und frühere Arbeiten.) Weitere Verss. zur Formierung von *Aluminiumanoden* zeigen, daß die feste, aus Al-Oxyd bestehende Haut stets viel dicker ist als die Gasschicht, u. daß während der Formierung bis zur Maximalspannung der weitaus überwiegende Teil der Stromarbeit zur Entw. von Sauerstoff verbraucht wird. Zur Erklärung dieser Gasentw. bieten sich 2 Möglichkeiten. 1. Das Anodenmetall ist so reaktionsträge, daß es nicht rasch genug mit den zugeführten Anionen reagiert. 2. Die Anionen geben bei hinreichend hohem Spannungsgefälle ihre negative Ladung ab, ehe sie durch die poröse Haut hindurch zur Elektrode gelangen. Der Vf. schließt sich auf Grund von Beobachtungen über die Lichterscheinungen an Al-Anoden u. die Abhängigkeit der Maximalspannungen von der Zus. der Lsg. u. den Stromvariablen der letzteren Auffassung an. Besonders beweisend ist das Ergebnis, daß die Spannung, bei der ein Durchschlagen der schützenden Schicht durch Funkenentladung eintritt, von der Formierungstromdichte und der Temp. unabhängig ist. (Ann. der Physik [4] 28. 787—807. 16/3. [15/1.] SACKUR.

E. P. Schoch, *Die elektromotorische Kraft von Nickel und die Wirkung von okkludiertem Wasserstoff*. Die Ergebnisse der Unters. werden wie folgt zusammengefaßt: Das Potential von Nickel in n. Nickelsulfatlsg. ist 0,48 Volt. Es ist dies das wahre reversible Potential, weil es von beiden Seiten als der Schlußpunkt des Gleichgewichts erreicht wurde. *Okkludierter Wasserstoff* steigert das Nickelpotential. Ein Metallniederschlag erfolgt erst bei Potentialen 0,2—0,3 über 0,48 Volt, weil Wasserstoff mit niedergeschlagen wird, und in der Regel ein Nd. dann erfolgt, wenn das Potential der niederzuschlagenden Teilchen erreicht ist. (Amer. Chem. Journ. 41. 208—31. März. Chem. Lab. of the Univ. of Texas.) LEIMBACH.

E. P. Schoch, *Das Verhalten der Nickelanode und die Passivitätsphenomene* sind noch nie unter Berücksichtigung der Best. des Gleichgewichtspotentials oder sonst von einem besonde-

ren Potential ausgehend untersucht worden. Diese Lücke sucht Vf. mit seiner Unters. auszufüllen. Es wird die Veränderung des Potentials der Ni-Anode mit steigender Stromdichte bestimmt für n. Nickelsulfatlsg. bei 25° (s. Kurventafel, Fig. 55, I), n. Nickelchloridlsg. bei 25° (II) für dieselben bei höheren Temp. bis 96° (III u. IV), für n. Nickelsulfatlsg. mit $\frac{1}{100}$ -n. H_2SO_4 (V) und mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (VI), für n. Nickelchloridlsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl (VII), für n. Kaliumsulfatlösung (VIII), für Nickelsulfatlösung unter Benutzung der Anode von VIII (IX), für n. Kaliumsulfatlsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH (X), für $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumhydroxydlsg. (XI). Aus dem Vergleich der

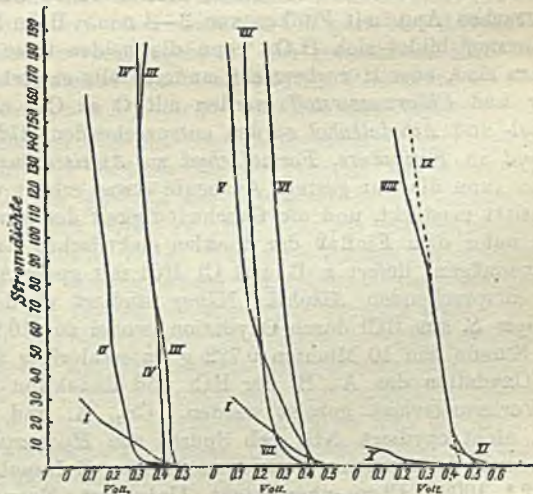


Fig. 55.

Aus dem Vergleich der

mit den verschiedenen Elektrolyten erhaltenen Resultate, deren Einzelbesprechung hier nicht wiedergegeben werden soll, ist zu schließen, daß die Ausdehnung der verschlechternden Wrkg. auf die Anodenoberfläche, welche bei größeren Stromdichten hervorgebracht wird, ungefähr proportional der Konzentration der Hydroxylionen in dem Elektrolyten ist. Die Verschlechterung der Oberfläche in neutralen und alkal. Lsgg. kann in beliebigem Maße erzeugt werden und ist ebenso wie die Potentialänderung völlig kontinuierlich bis zu dem Potential, mit welchem Sauerstoff entwickelt wird. Die Rückkehr zu hohen Potentialen tritt bei einem Betrag ein, der proportional der Konzentration von Wasserstoffionen in dem Elektrolyten ist. Als besonders wichtiges praktisches Ergebnis der Arbeit ist mitzuteilen, daß eine mit Sauerstoff bedeckte Anode Potentiale niedriger als 0,48 Volt zeigt.

Außerdem wurden noch die Erscheinungen studiert, welche passives Nickel zeigt, und die theoretischen Beziehungen der Ionisationsgeschwindigkeit und des Sauerstoffniederschlags bei diesen Erscheinungen erörtert. (Amer. Chem. Journ. 41. 232—55. März. Chem. Lab. of the Univ. of Texas.)

LEIMBACH.

Philip Blackman, *Tabellen molekularer Leitfähigkeiten*. Vf. hat mittels der (Philos. Magazine [6] 11. 418; C. 1906. I. 1134) angegebenen Gleichungen die molekularen Leitfähigkeiten einer großen Zahl Verb. berechnet und tabellarisch zusammengestellt (z. B. LiBr, AgCl, Ca·C₂H₃O₂, Zn(SCN)₂, BaSO₄, Mg(NO₃)₂, CuCO₃, PbCl₂, (NH₄)₂SO₄, CaF₂, SrJ₂, Li·OH, Rb·OH, Zr(OH)₂, K₃PO₄, K₂WO₄, K₂MoO₄, KAsO₃, K₂B₄O₇, CoBr₂, etc.). (Journ. of. Physical Chem. 13. 144—53. Februar. London. N. E. HACKNEY Techn. Inst.)

JOST.

Ezio Comanducci, *Einfluß der dunklen elektrischen Entladung auf einige Gemische von Gasen und Dämpfen*. Beim Durchleiten von Sauerstoff mit anderen oxydierbaren Körpern durch einen in Arbeit befindlichen Ozonerzeuger werden die oxydierbaren Körper mehr oder weniger stark oxydiert ohne weitere B. von Ozon. Zu den Verss. benutzte Vf. einen SIEMENSschen Ozonerzeuger mit einem RUHM-KOEFFSchen App. mit Funken von 3—4 mm. Beim Durchleiten von Sauerstoff mit Wasserstoff bildet sich H₂O, wenn die beiden Gase in fast gleichen Mengen vorhanden sind, oder H vorherrscht, anderenfalls entsteht H₂O und O₃, aber kein H₂O₂. Chlor und Chlorwasserstoff werden mit O zu CO₂ und unterchloriger S. oxydiert, Methyl- und Äthylalkohol zu den entsprechenden Aldehyden, Acetaldehyd und Paraldehyd zu Essigsäure, Formaldehyd zu Ameisensäure. In den zuletzt erwähnten Fällen kann die nur geringe Ausbeute etwas erhöht werden, wenn man die Stromintensität verstärkt, und die Geschwindigkeit des O verlangsamt. Auch Wasserstoff zeigt unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung ein stärkeres Reduktionsvermögen, liefert z. B. mit Cl HCl mit guter Ausbeute und mit Acetaldehyd den entsprechenden Alkohol. Näher studiert wurde vom Vf. die B. von unterchloriger S. aus HCl durch Oxydation, wobei aus 10,95 g HCl zugleich mit 40 l O in 1 Stunde und 10 Minuten 0,722 g unterchloriger S. = 6,59% erhalten wurden. Die Oxydation des A., B. der HCl und Reduktion des Aldehyds zum A. können als Vorlesungsverss. gezeigt werden. CS₂, Ä. und Aceton wurden nach diesem Verf. nicht oxydiert, NH₃ gab Spuren von Hydroxylamin. (Estr. aus Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisiche et Matem. di Napoli 1909. Januar-Februar 1909. [12/12.* 1908.] Chem.-pharmazent. Univ.-Inst. Neapel. 3 Seiten. Sep. vom Vf.)

ROTH-Cöthen.

Wologdine, *Über die magnetischen Eigenschaften einiger Eisenverbindungen*. Vf. bestimmte die magnetische Umwandlungstemp. einiger Eisenverb., indem er die Substanz in Pulverform in einer geeigneten hochsd. Fl. erhitze u. das Röhrchen

in das magnetische Feld zwischen 2 Kobaltstäbe brachte. Es verlor seinen Magnetismus: Fe_3O_4 bei 525° , *Pyrrhotin* bei 300° , Ni-haltiges *Pyrrhotin* bei 300° , Fe_2C bei 180° , $2Fe_3C \cdot 3W_2C$ bei 80° , *Franklinit*, $Fe_2O_3 \cdot ZnO$ bei 61° , Fe_2P bei 445° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 776—77. [22/3.*]) DÜSTERBEHN.

A. Byk, *Fortschritte der Photochemie im Jahre 1908*. Besprochen werden die neueren Arbeiten über physikalische, chemische und physikalisch-chemische Änderungen unter dem Einfluß des Lichts, photochemische Dynamik, Einfluß der Intensität und der Wellenlänge des wirksamen Lichts etc. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie I. 14—24. 1/4. [1/1.]) BÜGGE.

A. Byk, *Zur Berechnung photochemischer Prozesse*. Vf. weist darauf hin, daß die von WEIGERT (S. 1137) bestätigten Gleichungen von ihm herrühren; genannter Autor hat, nach Veröffentlichung der Formeln des Vfs. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 10. 67; Ztschr. f. physik. Ch. 62. 454), unter Verzicht auf seine frühere Annahme von Zwischenkörpern zur Erklärung seiner Versuchsergebnisse, diese Formeln neu abgeleitet, und zwar aus der gleichen Voraussetzung, daß die gesamte von der lichtempfindlichen Substanz absorbierte Energie oder ein konstanter Bruchteil derselben zur Arbeitsleistung gegen die im Dunkeln freiwillig vor sich gehende Gegenrk. verwandt wird. — Nach Ansicht des Vfs. ist WEIGERTS rein thermodynamische Theorie der photochemischen Prozesse seiner eigenen nicht nur in einigen Punkten ähnlich, sondern sie ist der erste thermodynamische Teil der Theorie des Vfs., was sich am deutlichsten zeigt bei der Betrachtung von WEIGERTS Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit, die als Differentialgleichung des Vorganges den eigentlichen Kern der Theorie darstellt. Vf. stellt fest, daß die von ihm gegebene Gleichung mit der genannten identisch ist, wenn man $\alpha E_A = \text{konst.}$ setzt. Da erst durch Annahme dieser Konstanz die thermodynamische Behandlungsweise möglich wird, hatte Vf. im ersten Teil seiner Arbeit die Theorie ausdrücklich unter Annahme eines konstanten Ausnutzungsfaktors durchgeführt.

Die neuen Verss. von WEIGERT über die Polymerisation des *Anthracens* zu *Dianthracen* bilden die Ausführung von durch die Theorie des Vfs. gestellten Aufgaben. Bei diesen Verss. scheinen Verhältnisse vorzuliegen, die sich genauer mit Hilfe des rein thermodynamischen Ansatzes darstellen lassen, als dies für Phenetol als Lösungsmittel möglich ist. — Der Wert von αE_A , der pro Sekunde ausgenutzten Strahlungsenergie, ist, da direkte Messungen über die Umwandlungswärme oder -arbeit noch nicht vorliegen, zunächst nur eine Rechengröße der Theorie; die errechnete Zahl muß sich kleiner stellen, als die gesamte auf das Gefäß in der Zeiteinheit auffallende Strahlungsenergie; letztere wurde zu etwa $\frac{1}{1000}$ des Wattverbrauches der Lampe gefunden. Nach den neuesten Bestst. WEIGERTS beträgt die chemisch ausgenutzte Energie etwa $\frac{46}{1000}$ der vom Anthracen absorbierten; diese Zahl gestattet eine weit schärfere Kontrolle der Theorie als der früher benutzte Wert. Wäre die Theorie falsch, so könnte die aus bloßen Konzentrationsänderungen errechnete Umwandlungsarbeit die zugeführte, frei verwendbare Energie sehr wohl übersteigen. Diese Wahrscheinlichkeit ist viel größer, wenn man als zugeführte Energie nur die vom Anthracen absorbierte Strahlung betrachtet, als wenn man die etwa 50-mal so große, nach dem Wattverbrauche geschätzte, Gesamtstrahlung zugrunde legt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1145—49. 24/4. [9/3.]) JOST.

H. Lehmann, *Über einen neuen Projektionsschirm mit metallischer Oberfläche für farbige und lichtschwache Bilder*. (Physikal. Ztschr. 10. 272—79. — C. 1909. I. 1303.) W. A. ROTH-Greifswald.

Eugen Bassler, *Polarisation der X-Strahlen, nachgewiesen mittels Sekundärstrahlen*. Die früheren Methoden zum Nachweis von Polarisation der X-Strahlen waren niemals fehlerfrei. Vf. wählt folgende Versuchsanordnung: Ein X-Strahlenbündel, dessen Achse senkrecht zur Achse des erzeugenden Kathodenstrahlenbündels verläuft, wird auf Polarisation untersucht, indem man es auf einen kugelförmigen Radiator fallen läßt, der hierdurch sekundäre X-Strahlen nach allen Richtungen abgibt. Die Intensität der Sekundärstrahlung wird gemessen an dem Grad der Ionisierung der Luft und in einer durch den Radiator senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlen gelegenen Ebene untersucht. Ist die Sekundärstrahlung senkrecht u. parallel zur Richtung der Kathodenstrahlen eine verschiedene, so muß die primäre Röntgenstrahlung als polarisiert bezeichnet werden.

Als Sekundärstrahler dienten Gase, feste und fl. Körper. Als wirksamster Sekundärstrahler erwies sich Paraffin, als unwirksamster Blei. Bei mittelweichen Primärstrahlen zeigt Paraffin 10% Polarisation, d. h. würde die Intensität der Sekundärstrahlen ohne Polarisation in jeder Richtung 100 Einheiten betragen, so mißt sie infolge Polarisation parallel zu den Kathodenstrahlen 90, senkrecht zu ihnen 110 Einheiten. Bei sehr weichen Strahlen wurde der maximale Wert der Polarisation von 16% gefunden. Je härter die Primärstrahlen sind, um so weniger Polarisation vermag der Sekundärstrahler anzuzeigen, und um so größer ist die Intensität der Sekundärstrahlen. Aluminium zeigt bei mittelweichen Strahlen 5% Polarisation, Blei gar keine. Paraffiniertes Blei zeigt um so mehr Polarisation, je dicker die Paraffinschicht ist. Werden in den Gang der Primärstrahlen absorbierende Medien gestellt, so zeigt der Paraffinradiator erhöhte Polarisation. Die Polarisation hängt von dem Winkel zwischen Strahlungs- u. Einfallsebene nicht ab. Sämtliche Vers., die Polarisation photographisch nachzuweisen, schlugen fehl, doch konnten hierfür ausreichende Erklärungen abgegeben werden. (Ann. der Physik [4] 24. 808 bis 884. 16/3. 1909. [16/12. 1908.] München. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

J. Stark und W. Steubing, *Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen mit Hilfe großer Dispersion*. Vgl. S. 122. Die Versuchsbedingungen werden ausführlicher beschrieben, die Fehlergrenzen diskutiert. Namentlich infolge der Unvollkommenheiten jeder photographischen Methode können die Fehler der Zahlen bis zu 10% ansteigen. — Für alle 4 Wasserstofflinien ist v_I/λ konstant. Die Verteilung der bewegten Intensität im Geschwindigkeitsspektrum der Kanalstrahlen wird mit einem Mikrophotometer genau gemessen. Die allgemeinen Typen der Verteilungskurven scheinen sich mit wachsendem Kathodenfall bei allen Linien der Serie (H_α bis H_δ) zu wiederholen; im einzelnen ändert sich die Gestalt der Kurven systematisch mit der Wellenlänge. Das Quadrat von $\frac{v_{II}}{v_I}$, also des Verhältnisses der beiden Schwellenwerte der Geschwindigkeit in der Verteilungskurve der bewegten Intensität ist etwa 2. — $\frac{e}{m}$ kann aus der Kombination der Messung u. des maximalen Dopplereffektes nicht genau ermittelt werden. (Ann. der Physik [4] 28. 974—98. 30/3. [22/1.]) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Cotton, *Über die Spaltung der durch chemische Synthese erhaltenen, durch Kompensation inaktiven Körper. Versuch, zirkular polarisiertes Licht zu verwenden*. Der Vorschlag von LE BEL und VAN'T HOFF, zur Spaltung von Racemverbindungen zirkular polarisiertes Licht zu verwenden, wurde, ohne Erfolg, zuerst von FREUNDLER (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 657) experimentell ausgeführt. Der Vf. versucht ebenfalls mit zirkular polarisiertem Licht von optisch-inaktiven Körpern zu

aktiven zu gelangen. Sein Verfahren weicht aber insofern von dem FREUNDLERS ab, als er beabsichtigt, durch das zirkular polarisierte Licht den einen der beiden durch Synthese entstehenden Körper zu zerstören. Dadurch, daß man den Sinn des zirkular polarisierten Strahles ändert, soll man beliebig die eine oder die andere der beiden Isomeren erhalten. Die Verss., die mit alkal. Lsgg. von *Kupfer-racemat* ausgeführt wurden, hatten nur negativen Erfolg; nach der Einw. des zirkular polarisierten Lichts war eine Aktivität der Racematlg. nicht festzustellen. Der Vf. glaubt aber, daß diese Methode zu positiven Ergebnissen führen wird, wenn sie einige Abänderungen erfährt. Die Konzentration der Lsgg. muß geringer sein, ihre Zers. während der Einw. des polarisierten Lichts muß berücksichtigt und die Natur der Strahlung, welche diese Zers. bewirkt, genauer untersucht werden. — Außer den eigenen Verss. werden die Arbeiten von PASTEUR, JUNGFLIECH u. a. über diesen Gegenstand eingehend besprochen, insbesondere wird die Frage nach dem Ursprung der natürlich vorkommenden opt.-akt. Körper erörtert. Das Rotationsvermögen des *Chlorophylls*, das von BYK (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 652; C. 1905. I. 318) als sicher angenommen wird, stellt der Vf. in Frage. (Journ. de Chim. physique 7. 81—96. 28/2. Paris. École normale supérieure.) BUGGE.

Ph.-A. Guye und G. Druginin, *Über die Bildung der aktiven Körper nach der Methode von Pierre Curie.* (Vgl. vorst. Ref.) Die von CURIE angegebene Methode besteht darin (Journ. de phys. [3] 3. 641), daß bei der B. der *racemischen Körper* die miteinander reagierenden Substanzen sich in einem *magnetischen* und einem *elektrostatischen Felde* befinden. Die Resultate waren negativ, doch sollen die Verss. mit stärkeren Magnetfeldern fortgesetzt werden. Als Beispiele werden erwähnt die B. von *Dibrombernsteinsäuremethylester* aus *Fumarsäuremethylester* und Br in Chlf.-Lsg., sowie die analoge Addition von Br an *Zimtsäuremethylester*. In beiden Fällen konnte nicht die geringste Spur von optischer Aktivität beobachtet werden. (Journ. de Chim. physique 7. 97—100. 28/2. Februar. Genf. Univ. Chem.-physik. Lab.) BUGGE.

Anorganische Chemie.

Max Bodenstein und Massao Katayama, *Die Dissoziation von hydratischer Schwefelsäure und von Stickstoffdioxyd.* Mit dem von BODENSTEIN beschriebenen Quarzmanometer (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 544; C. 1908. II. 1228) wurde zunächst die Dissoziation von hydratischer Schwefelsäure bestimmt. In das Versuchsgefäß wurden bekannte Mengen verschieden konz. S. (85—100,5% H_2SO_4) eingebracht u. aus dem erhaltenen Druck die Konzentrationen der Komponenten H_2O , SO_2 und H_2SO_4 , sowie die Gleichgewichtskonstante berechnet. Die Verss. erstrecken sich über ein Temperaturintervall von 325—480°. Aus der Neigung der $\log K$ -Kurve gegen die $1/T$ -Achse wurde eine Wärmetönung von 22850 cal berechnet. Die NERNSTsche Näherungsformel verlangt dann hälftige Spaltung bei 599°, während aus den Beobachtungen für diese Dissoziation eine etwas abweichende Temp. von 623° extrapoliert wird. Fügt man jedoch zur NERNSTschen Näherungsgleichung ein in T lineares Glied, das den Änderungen der spez. Wärmen Rechnung trägt, hinzu, so erhält man fast völlige Übereinstimmung mit der Erfahrung durch die Gleichung:

$$\log K = \frac{-23850}{4,751 T} + 0,75 \log T - 0,00057 T + 4,086.$$

Nach der gleichen Methode wurde die Dissoziation des *Stickstoffdioxyds* bestimmt. Zwischen 100 und 200° ist die Dissoziation $N_2O_4 = 2NO_2$ nahezu voll-

ständig, die Dissoziation $\text{NO}_2 = \text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, Null, das Gas folgt also in diesem Gebiet den Gasgesetzen. Aus den Abweichungen bei niederer und höherer Temp. konnte also die Zus. des Gasgemisches berechnet werden. Die cal. Best. der Wärmetönung der 2. Dissoziation liefert den Wert 27400 cal. Nach der NERNST'schen Näherungsformel erhält man daher für diese Dissoziation die Gleichung:

$$\log K = \frac{-27400}{4,751 T} + 0,75 \log T + 4,086$$

die die Beobachtungen oberhalb 200° in nahezu idealer Weise wiedergibt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 244—49. 15/4. [11/3.]) SACKUR.

Otto Ruff und Julian Zedner, *Über das Verhalten von Fluor gegen Stickstoff, Sauerstoff und Chlor im elektrischen Lichtbogen und Induktionsfunken*. Da das Verhalten von F gegen N, O und Cl bei höheren Temp. der apparativen Schwierigkeiten wegen bisher nicht geprüft worden ist, haben Vff. zwei App. konstruiert, die es ermöglichen, Fluor und fluorhaltige Gasgemische im elektrischen Lichtbogen, bezw. durch den Induktionsfunken zu erhitzen. Es wurden Mischungen von Fluor mit N oder Cl erhitzt; die Unters. der erhitzten Gasgemische ergab, wie Vff. am Schluß der Arbeit zusammenfassend ausführen, keinerlei sichere Anhaltspunkte dafür, daß das Fluor mit den genannten Gasen in Rk. tritt; sofern bei sehr hohen Temp. trotzdem Verb. dieser Gase mit Fluor entstehen sollten, so könnten solche unter den beschriebenen Versuchsbedingungen nur in sehr geringer Menge aufgetreten sein.

In dem für die erste Versuchsreihe, in der die Gase durch einen elektrischen Lichtbogen getrieben und danach möglichst rasch abgekühlt wurden, konstruierten App. wird der Lichtbogen zwischen zwei als Elektroden dienenden Platinröhren rotierend erzeugt, die voneinander durch einen Flußspatstopfen isoliert sind, wobei Kupferamalgam zur Befestigung und Dichtung diente. Hierdurch wurde ein fluor-fester und luftdichter Abschluß erzielt. Die den Lichtbogen verlassenden Gase wurden durch ein Kupferrohr, das mit dem konischen Ende des einen Platinröhrens durch einen eingeschliffenen Kupferstopfen in Verbindung steht, den Vorlagen zugeführt. Die Einzelheiten des App. und der Versuchsanordnung sind aus der Abbildung und Beschreibung des Originals zu ersehen. — Beim Durchleiten von kohlenstofffreier, trockener Luft durch den Lichtbogen unter Anwendung dieses App. erhielten Vff. Ausbeuten bis zu 5,5% Stickoxyd. — Aus dem experimentellen Teil sei erwähnt, daß sich bei dem Versuch mit Fluor und Chlor in der ersten Vorlage (–79°) eine gelbbraune Fl. kondensierte, die aus nahezu reinem Cl bestand; die Ursache der Färbung, die auch erhalten wurde, als Chlor allein durch den Lichtbogen getrieben wurde, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Der für die zweite Versuchsreihe, bei der in den verflüssigten Gasen ein Induktionsfunke erzeugt wurde, gebrauchte App. war dem von FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 946; C. 1906. I. 1217) benutzten ähnlich gebaut. Die Schwierigkeit, daß sich durch das Gemisch von fl. F und N der Induktionsfunke selbst bei einem Abstand der Elektroden von nur 2 mm nicht dauernd aufrecht erhalten ließ, wurde dadurch beseitigt, daß zu der Fl. etwas geglühtes Platinrohr gefügt wurde; dasselbe erwies sich bei den Vers. mit F + O und F + Cl als vorteilhaft. Weitere Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1037—46. 20/3. [16/2.] Danzig. Anorganisch- und Elektrochem. Lab. der K. Techn. Hochschule Danzig.) BUSCH.

E. Orlow, *Die pyrogenetische Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Kontaktwirkung*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 895—97. — C. 1909. I. 984.)

FRÖHLICH.

R. W. Wood, *Die vollständige Balmersche Serie im Spektrum des Natriums*. Ein Druckfehler in der S. 824 besprochenen Arbeit wird berichtigt. Es scheint, als wenn beim Natrium ein schwaches, kontinuierliches Emissionsspektrum zu beobachten ist, das am „Kopf“ der Wasserstoffserie beginnt. (Physikal. Ztschr. 10. 258—59. 15/4. [5/3].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Frederick Soddy und Alexander S. Russell, *Die γ -Strahlen des Uraniums*. U sendet nach EVE nur schwache und wenig durchdringende γ -Strahlen aus. Die Vf. trennen das UX aus 50 kg Uranyl nitrat ab. Das UX liefert die β - und die γ -Strahlen des U. Beide klingen gleich schnell ab; die Halbzzeit beträgt 22 Tage. Wenn man unter Anwendung einer 2,5 cm dicken Bleischicht, die harten γ -Strahlen von UX und Ra vergleicht, ergibt sich, daß die γ -Strahlen der beiden Elemente U und Ra sich etwa wie $1 : 5 \times 10^8$ verhalten. Die *Absorptionskoeffizienten der β -Strahlen des Uran-X* werden in einer großen Reihe von Substanzen bestimmt. Die Absorption gehorcht, nachdem eine kritische Anfangsschichtdicke der Substanz durchdrungen ist, streng einem Exponentialgesetz; der Absorptionskoeffizient ist der D. der Substanz angenähert proportional. $\frac{\lambda(\text{cm})^{-1}}{d}$ ist im Mittel etwa 0,055. Die γ -Strahlen des UX werden etwa $2\frac{1}{2}$ -mal so stark absorbiert wie die des Ra. Die absorbierenden Platten bilden bei den Verss. der Vf. die Grundplatte des Elektroskops. Es ist wahrscheinlich noch eine sehr weiche γ -Strahlung vorhanden.

— Das „Dichtegesetz“ scheint nicht ganz streng zu gelten; die Werte von $\frac{\lambda}{d}$ schwanken zwischen 0,045 (Eisen) und 0,068 (Paraffin). Werden Pb-Schichten verwendet, die dicker als 5 cm sind, so scheint λ viel kleiner zu werden, was auf das Vorhandensein einer noch durchdringungskräftigeren Strahlung hinweist. Die Verss. mit den γ -Strahlen von Ra sind revisionsbedürftig u. versprechen noch mancherlei Aufklärung. (Physikal. Ztschr. 10. 249—51. 15/4. [27/2.] Glasgow. Phys.-chem. Lab. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

R. W. Boyle, *Die Absorption der radioaktiven Emanationen durch Holzkohle*. (Philos. Magazine [6] 17. 374—89. — C. 1909. I. 347.)

BUGGE.

B. Szillard, *Über das Aktinium und Ionium*. Der Vf. weist mit Sicherheit die gleichzeitige Anwesenheit von *Ionium* und *Aktinium* in Th-freien Uranmineralien nach. Gleichzeitig werden die Rkk. dieser beiden Elemente in Ggw. und in Abwesenheit von seltenen Erden untersucht. — Die Verss. wurden mit *Autunit* von AUTUN angestellt; der U-Gehalt des Minerals betrug 49%, Th oder seltene Erden konnten mit gewöhnlichen chemischen Methoden nicht nachgewiesen werden. Zur Abscheidung des Aktiniums wurde die Methode von DEBIERNE angewandt, die darin besteht, daß die Hydrate der Fe-Gruppe mit HF behandelt werden. Dabei hinterblieb ein geringer, sehr aktiver Nd., der zur Umwandlung in Carbonat mehrere Stdn. lang mit einer Lsg. von K_2CO_3 u. KOH gekocht wurde. Die salzsaure Lsg. wurde mit NH_4OH gefällt und die erhaltenen Hydrate wieder in HCl gelöst. Nach fünfmaligem Wiederholen dieser Operation wurde die Reinigung unterbrochen, um Ac-Verluste zu vermeiden. Die Konzentrierung des Ac geschah durch Fälln mittels BaSO_4 und Überführen in Carbonat; die HCl-Lsg. gab beim Fälln mit Ammoniak Ac-reiche Hydrate. Die trockenen Hydrate entwickeln am leichtesten Aktiniumemanation. Die Aktivität der Hydrate u. die induzierte Aktivität wurden untersucht; die Art der ausgesandten Strahlung konnte durch die Absorption, die sie durch Al-Blättchen erfuhr, ermittelt werden. Anfangs nahm das Durchdringungsvermögen immer mehr zu, ohne daß das Produkt Induktion

erkennen ließ. Erst nach 4 Tagen hatte sich das Durchdringungsvermögen der Strahlen in bezug auf ein Al-Blättchen von $\frac{1}{100}$ mm Dicke verdoppelt. Die Abnahme der induzierten Aktivität ergab nach 10 Tagen eine Kurve, die mehr der des Ra als des Ac entsprach; nach 18 Tagen begann die induzierte Aktivität der Aktiniumemanation vorzuherrschen, und nach 60 Tagen konnte eine Abklingungskurve erhalten werden, die mit der des Ac identisch war. Aus der Anwesenheit von Ac in Abwesenheit von Th folgt mit großer Wahrscheinlichkeit die Verwandtschaft des Ac mit dem U. Daß auch das Ionium zu diesen beiden Elementen in naher Beziehung steht, wurde durch den Nachweis von Ionium im Autunit bewiesen.

Eine salzsaure Lsg. von 50 g Autunit wurde mit wenigen cg Th-Acetat versetzt und letzteres dann wiederholt mit Oxalsäure gefällt. Die Oxalatfällungen enthalten viel Ac und etwas Ra. Um zu Ra-freien Prodd. zu gelangen, empfiehlt es sich, die Oxalate in Sulfate überzuführen und diese nach und nach mit verd. warmer H_2SO_4 aufzunehmen; das basische Th-Sulfat enthält dann Spuren von Ba und damit das Ra. Der größere Teil des Ac und das Ionium bleiben beim Th. Die Trennung der Oxalate geschieht nach BOLTWOOD mit Na-Hyposulfit. Es gelingt so, das Ac zu isolieren; die Reinheit des Ioniums konnte nicht ermittelt werden, da zu viel Th zugegen war. Die zur Konzentration unternommene fraktionierte Fällung der HCl-Lsg. mit Oxalsäure ist nicht sehr vorteilhaft.

In Abwesenheit von Th läßt sich das Ionium durch Fällung mit $BaSO_4$ mitfällen. Hierzu wurden nicht die ursprünglichen Lsgg. des Minerals verwendet, sondern die Hydrate aus der Behandlung des Minerals mit HF. Das Verf. von DEBIERNE zur Konzentrierung des Ac kann zugleich für die des Ioniums benutzt werden. Dahingehende Verss., sowie die Resultate der Absorptionsmessungen müssen im Original nachgesehen werden.

Die Möglichkeit, das Ionium, bzw. Aktinium durch $BaSO_4$ mitzufällen, scheint bedingt zu sein durch den Fe-Gehalt der Fl. Die Trennung des Ioniums mit Ammoniumsulfhydrat (nach RUTHERFORD) gelang nicht. Das Verhältnis, in dem Ionium und Aktinium im Mineral vorkommen, konnte bis jetzt nicht genau festgestellt werden. (Le Radium 6. 80—82. März. [15/3.] Paris. Lab. CURIE.)

BUGGE.

Paul Gmelin, *Der Zeeman-Effekt einiger Quecksilberlinien in schwachen Magnetfeldern. Absolut gemessen.* Durch einige frühere Messungen ist die Proportionalität zwischen der magnetischen Aufspaltung von Linien und der Feldstärke für größere Feldstärken erwiesen worden. Der Vf. dehnt diese Messungen auf schwächere Feldstärken an einigen Quecksilberlinien mit Erfolg aus und beweist dadurch die Richtigkeit der LORENTZschen Theorie des Zeeman-Effektes. Auf die Versuchsanordnung, die lediglich physikalisches Interesse bietet, kann im Referat nicht eingegangen werden. Bei künftigen Unterss. über das ZEEMANSche Phänomen sind nunmehr absolute Messungen des Magnetfeldes entbehrlich; es genügt, im benutzten Magnetfeld die Aufspaltung irgend einer von RUNGE und PASCHEN gemessenen Linie mit zu bestimmen. Der aus den Verss. des Vfs. berechnete Wert für $\frac{e}{m}$ stimmt mit den besten in der Literatur vorliegenden Messungen dieser Größe ausgezeichnet überein. (Ann. der Physik [4] 28. 1079—87. 30/3. [15/2.] Tübingen. Physik. Inst.)

SACKUR.

Robert Jack, *Zeeman-Effekt an Wolfram und Molybdän.* Der Vf. hat den ZEEMANSchen Effekt an Wolfram und Molybdän im ganzen erreichbaren Spektralgebiet eingehend untersucht und seine Resultate in Tabellen mitgeteilt. Beide Spektren zeigen eine ungeheure Zahl von Triplets, aber nur eine kleine Anzahl

von Linien ergibt eine normale Trennung. Es bestätigt sich die Regel, daß beim Fortschreiten von Gruppe zu Gruppe im periodischen System die Serien weiter ins Violett u. beim Fortschreiten in einer Gruppe selbst weiter ins Rot rücken. Für alle Linien mit mehr als 3 Komponenten wurde die RUNGESCHE Regel bestätigt, daß die Trennungen Vielfache eines aliquoten Teils von einem Normalintervall sind. Obgleich beide Elemente zu der gleichen Gruppe gehören, ist die Zahl gleichwertiger Zerlegungen bei Linien mit mehr als 3 Komponenten sehr gering. (Ann. der Physik [4] 28. 1032—66. 30/3. [25/1.] Göttingen.) SACKUR.

Otto Ruff, *Über den Titanstickstoff* (vgl. RUFF u. EISNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2250; C. 1908. II. 490). Die Darst. des Titanstickstoffs nach WÖHLER aus Titandioxyd und Ammoniak muß im Porzellanrohr bei mindestens 1000—1100°, besser bei ca. 1400—1500° erfolgen; selbst unter letztgenannten Bedingungen wird die Nitridbildung erst nach 4—6 Stdn. vollständig. — Die Best. des N im reinen, halogenfreien Titanstickstoff wird am besten nach DUMAS im Porzellanrohr ausgeführt; sie kann nicht durch Zersetzen des Nitrids mit sd. konz. KOH geschehen, da deren Angriff sehr langsam und anscheinend unter gleichzeitiger Entw. von H vor sich geht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 900. 20/3. [8.3.] Danzig. Anorgan. und Elektrochem. Lab. der K. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Organische Chemie.

E. Orlow, *Die Darstellung des Äthylens aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 893—95. — C. 1909. I. 735.) FRÖHLICH.

H. Fühner, *Über gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung wässeriger Lösungen von Äther, Chloroform, Phenol u. a.* Beim Zusammengießen von gesättigten, wss., vollständig klaren Lsgg. von Ä. und Chlf. tritt eine starke Trübung auf, die in offenen Gefäßen nach einiger Zeit infolge von Verdampfung der gel. Substanzen verschwindet, in vollen, gut verschlossenen Flaschen sich aber lange hält und erst allmählich dadurch verschwindet, daß sich Äther-Chloroform in kleinen Tropfen am Boden des Gefäßes absetzt. — Die Tatsache, daß sich beide Narkotica gegenseitig aus ihren wss. Lsgg. verdrängen, bietet eine Erklärungsmöglichkeit dafür, daß bei der *Mischmarkose* die Mischung wirksamer erscheint als ihre Komponenten. — Verss. mit anderen gesättigten, wss. Lsgg. ergaben: Phenollsg. bleibt klar beim Mischen mit Chlf.-Lsg., dagegen entsteht eine stark milchige Trübung beim Zusammenbringen mit Ä.-Lsg.; in dieser Lsg. scheiden sich bald ölige Tropfen an der Oberfläche ab. *Benzollösung* mischt sich klar mit Ä., Chlf.- u. Phenollsg., dergleichen Lsgg. von *Petroläther*, *Schwefelkohlenstoff* und *Äthylchlorid*. Dagegen mischt sich eine Lsg. von *Gärungsamyalkohol* zwar klar mit Chlf- und Ä.-Lsg., gibt aber milchige Trübung mit Phenollsg.; *Essigesterlsg.* vermengt sich klar mit Ä.-Lsg., gibt mit Chlf.-Lsg. Trübung und mit Phenollsg. milchige Mischung. Ä. ist l. in W. von 20° zu 6,48, Phenol zu 8,40 Gewichtsprozenten; milchige Trübung tritt noch auf beim Zusammengießen von 5%ig., nicht aber 4%ig. Lsgg. beider Substanzen.

Für die sich in ihrer Löslichkeit negativ beeinflussenden Komponenten der Mischungen verschiebt sich das Verteilungsverhältnis zwischen W. und z. B. Olivenöl oder Bzl. zugunsten der lipiden Phase. Für das System W.-Bzl. stellte Vf. quantitativ fest, daß bedeutend mehr Phenol aus der wss. Phase in die Benzolphase übergeht bei gleichzeitiger Ggw. von Ä. als ohne diesen. Bei Ggw. von Phenol muß umgekehrt auch mehr Ä. aus der wss. Phase ausgepreßt werden und sich im Bzl.

anreichern (vgl. auch ROTHMUND und WILSMORE, Ztschr. f. physik. Ch. 40. 611; C. 1902. II. 4). Für A. fand Vf., daß er in viel geringerem Maße den Verteilungskoeffizienten des Phenols zwischen W. und Bzl. beeinflusst wie der Ä. — Bei ungesättigten Lsgg., die sich beim Vermengen nicht mehr trüben, läßt sich eine Beeinflussung in genannter Richtung auch capillarimetrisch feststellen, wobei Vf. das Stalagmometer von TRAUBE verwandte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 887 bis 889. 20/3. [27/2.] Freiburg i. B. Pharmakolog. Inst. der Univ.) BUSCH.

Armand Buelens, *Über Äthylisoamylcarbinol und Methylisohexylcarbinol.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 113—19. 1/4. — C. 1909. I. 832.) HENLE.

F. Schwers, *Über die physiko-chemischen Eigenschaften des Äthylenglykols und seiner Lösungen in Wasser.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 42—67. 1/4. — C. 1909. I. 515.) HENLE.

H. Marais, *Über die isomorphen Gemische von Äthylaminchlor- und -bromhydrat.* Etwas erweiterte Wiedergabe des bereits S. 515 Gesagten. (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 41—50. Februar.) ETZOLD.

Emil Fischer, *Notiz über Acetylalsulfid.* Die Vers., aus dem Prod. der Einw. von KSH auf Chloracetal die dem Aminocetal u. Oxyacetal entsprechende Mercaptoverb. $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ zu isolieren, gelangen nicht. Dagegen wurde das Sulfid des Acetals, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (Mol.-Gew. 266,26) = $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, sowohl beim Erhitzen mit einer wss.-alkoh. Lsg. von K_2S wie auch von KSH auf 120—150° erhalten. Zu seiner Darst. versetzt man 50 g Chloracetal mit einer sehr konz. wss. Lsg. von K_2S , die mindestens das Doppelte der berechneten Menge K_2S enthält, und mit so viel A., daß eine klare Mischung entsteht, und erhitzt 9—10 Stdn. im Autoklaven auf 130°. Das Sulfid ist eine farblose, schwach riechende, in den gewöhnlichen organischen Solvenzien unl. Fl. vom Kp.₇₆₀ etwa 280° (korr.) unter teilweiser Zers., Kp.₁₁ 143—147°. Es ist merklich l. in W., wird aus der Lsg. durch NaCl abgeschieden; es erstarrt in fl. Luft amorph, riecht beim Kochen mit W. erheblich stärker nach Art von höher molekularen Sulfiden, wird bei 100° durch 1%ige HCl rasch gel. und in eine farblose Fl. übergeführt, die in der Wärme alkal. Kupferlsg. verändert und ammoniakal. Silberlsg. unter B. eines Spiegels reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1070—71. 24/4. [19/3.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

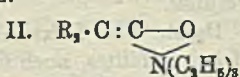
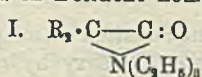
A. J. Uitée, *Beitrag zur Kenntnis der Cyanhydrine.* (I. Mitteilung.) (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. s. C. 1906. II. 104.) Zwecks Reindarst. von Ketocyanhydrinen und anderen Oxynitrilen verfährt man am zweckmäßigsten in der Weise, daß man ein Gemisch des Ketons mit überschüssiger Blausäure mit 1 oder 2 Tropfen einer konz. Lsg. von KOH, K_2CO_3 oder KCN versetzt, worauf das Gemisch sich alsbald spontan erhitzt u. ins Sieden gerät. Man läßt erkalten, fügt eine geringe Menge konz. H_2SO_4 hinzu und destilliert die nicht in Rk. getretenen Anteile des Ketons und der Blausäure bei ca. 100° ab. Der Rückstand wird durch wiederholte Dest. unter vermindertem Druck gereinigt.

Die folgenden Ketocyanhydrine wurden dargestellt. Acetoncyanhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CN})$, krystallinische M., F. —19°, $n_D^{19} = 1,40002$, l. in W. und organischen Lösungsmitteln außer PAe.; äquimolekulare Mengen der Komponenten vereinigen sich, wie Bestst. des Dissoziationsgrades ergaben, bei 0° zu 94,15%, bei 25° zu 88,6%. — Methyläthylketocyanhydrin, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})(\text{CN})$, farblose Fl., die bei niedriger Temp. zu einer harten, glasartigen M. erstarrt; bei 0° vereinigen sich die

Komponenten zu 95,57%, bei 25° zu 90,36%. — *Diäthylketoncyanhydrin*, $(C_2H_5)_2C(OH)(CN)$; die Komponenten vereinigen sich bei 0° zu 95,9%, bei 25° zu 91,29%. — *Methylpropylketoncyanhydrin*, $(CH_3)(C_2H_7)C(OH)(CN)$, $D_{13} = 0,9166$, $n_D^{18} = 1,42585$; die Komponenten vereinigen sich bei 0° zu 93,87%, bei 25° zu 88,08%. — *Methylisopropylketoncyanhydrin*, $(CH_3)(C_2H_7)C(OH)(CN)$, $n_D^{18} = 1,42755$; die Komponenten verbinden sich bei 0° zu 95,88%, bei 25° zu 91,32%. — *Methylbutylketoncyanhydrin*, $(CH_3)(C_4H_9)C(OH)(CN)$; die Komponenten verbinden sich bei 0° zu 94,24%, bei 25° zu 87,45%. — *Methylisobutylketoncyanhydrin*, $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$; die Komponenten verbinden sich bei 0° zu 82,51%, bei 25° zu 69,84%. — *Pinakolincyanhydrin*, $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot C(CH_3)_3$, Krystalle aus PAe., F. 103—104°, sehr unbeständig. — *Dipropylketoncyanhydrin*, $(C_2H_7)_2C(OH)(CN)$; die Komponenten verbinden sich bei 0° zu 92,88%, bei 25° zu 84,81%. — *Monochloracetonecyanhydrin*, $CH_2Cl \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_3$; die Komponenten verbinden sich bei 0° zu 97,75%, bei 25° zu 94,94%. — *Cyclohexanoncyanhydrin*, $(CH_2)_6 > C(OH)(CN)$, F. 29°, Kp._{17.5} 126°; die Komponenten verbinden sich bei 25° zu 98,61%. Mit Anilin reagiert dieses Cyanhydrin unter B. von *α-Anilino-α-cyancyclohexan*, $CH_2 \cdot \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(CN) \cdot NH \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln aus PAe., F. 73°. — *Brenztraubensäureäthylestercyanhydrin*, $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CO_2C_2H_5$; bei 25° verbinden sich die Komponenten zu 98,17%. — *Acetessigsäureäthylestercyanhydrin*, $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, krystallinische M., unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln außer PAe.; die Komponenten verbinden sich bei 0° zu 94,02%, bei 25° zu 87,71%.

Lävulinsäureäthylester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, und HCN reagieren bei Ggw. von KCN unter B. von *Cyanvalerolacton*, $CH_3 \cdot \overbrace{C(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, Krystalle, F. 29—30°, Kp.₁₈ 139—141°, wl. in CCl_4 . (Rec. trav. chim. Bays-Pas 28. 1—23. 1/4. Salatiga, Java) HENLE.

E. Wedekind und Moriz Miller, *Über Keteniumverbindungen (Studien über Kondensationsprodukte aus Säurechloriden; 4. Mitteilung)*. (3. Mitteilung: WEDEKIND, HAEUSSERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2297; C. 1908. II. 715.) Bei der Darst. des Diketotetramethylcyclobutans haben WEDEKIND und WEISSWANGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1639; C. 1906. II. 25) die B. eines öligen Nebenprod. beobachtet, das oberhalb 185° destillierte. Die Vf. haben diese Verb. gelegentlich einer Neudarst. des Diketons in größerer Menge erhalten. Sie erwies sich als stickstoffhaltig, hat die empirische Zus. $C_{10}H_{21}ON$ und ist als eine Verb. aus 1 Mol. Dimethylketen + 1 Mol. Triäthylamin, $(CH_3)_2C:CO + N(C_2H_5)_3$, aufzufassen, während die Ketenbasen von STAUDINGER (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1150; C. 1907. I. 1260) die Zus. 2 Mol. Keten + 1 Mol. Tertiärbase haben. Eine zweite Verb. von obigem Typus wurde bei der Einw. von Triäthylamin auf Phenylchloracetylchlorid erhalten; ihre Zus. entsprach der Formel $C_{14}H_{20}ONCl$. Sie ist als die Triäthylaminverb. des bisher unbekanntenen Phenylchlorketens, $C_6H_5 \cdot CCl:CO$, anzusehen. — Die neuen stickstoffhaltigen Ketenverbb., welche als *Keteniumverbb.* bezeichnet werden, unterscheiden sich von Ketenbasen STAUDINGERS abgeben von ihrer stöchiometrischen Zus. auch noch durch die Natur der beteiligten Tertiärbase und ihre große Beständigkeit. Eine definitive Konstitutionsformel läßt sich für die Keteniumverbb. noch nicht aufstellen, doch dürfte eine der beiden Formeln I. oder II. in Betracht kommen.



Dimethylketentriäthylum, $C_{10}H_{21}ON$. Die Umsetzung von Iso-butylchlorid mit Triäthylamin

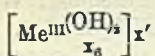
wurde im wesentlichen nach der früher für die Darst. von Diketotetramethylcyclobutan

gegebenen Vorschrift ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß nach Beendigung der Hauptreaktion noch etwas überschüssiges Triäthylamin hinzugefügt wurde. Nach der Abscheidung des festen Diketons wurden die in dem Petrolätherfiltrate enthaltenen öligen Prodd. fraktioniert destilliert. Aus der Hauptfraktion (Kp. 189—196°) wurde durch nochmalige Rektifikation die obige Keteniumverb. als schwach gelbliches Öl vom Kp. 192—193° gewonnen, das am Licht bald farblos wurde. Sie besitzt einen eigentümlichen Geruch, D_{18}^{20} 0,892, $n_D^{20} = 1,44$. Sie wird beim Kochen mit W., verd. SS. und Alkalien nicht verändert, beim Erhitzen mit rauchender HCl im Rohr auf 120—130° in Triäthylamin und Isobuttersäure gespalten.

Phenylchloraketentriäthylum, $C_6H_5 \cdot CCl:CO, N(C_2H_5)_3$. Triäthylamin, in niedrig sd. Lsg. gelöst, wurde in einer Wasserstoffatmosphäre mit einer Lsg. von Phenylchloracetylchlorid in den gleichen Lösungsmitteln zur Rk. gebracht, das salzsaure Triäthylamin abfiltriert und mit Ä. extrahiert. Die Ä.-Lg.-Filtrate und Extrakte gaben auf weiteren Zusatz von Triäthylamin keinen Nd. mehr; trotzdem verschwand der Amingeruch beim Umschütteln immer wieder, u. schließlich schied sich ein gelbliches Öl aus. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine dicke, braune M., aus der das Reaktionsprod. im hohen Vakuum (0,1 mm) bei 138—142° als eine hellgelbe, dicke, beim Stehen erstarrende Fl. überdestillierte. Die Keteniumverb. scheidet sich aus Methylalkohol auf Zusatz von W. als Krystallpulver vom F. 51° ab; meist ll.; wird durch Kochen mit W. oder beim Erhitzen mit diesem im Rohr auf 150—160° nicht verändert; gibt beim Erwärmen mit alkoh. KOH Chlorkalium; liefert beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 120 bis 130° Triäthylamin und Mandelsäure, welche letztere sich aus der primär entstandenen Phenylchloroessigsäure beim Abdestillieren der Base mit KOH bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1269—75. 24/4. [24/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

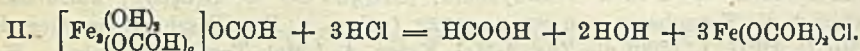
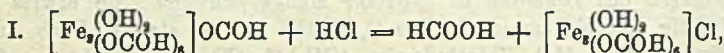
E. Belloni, *Über Eisenformiate*. Der durch Krystallisierenlassen einer Lsg. von frisch gefälltem Eisenhydrat in Ameisensäure entstehende Körper hat, auch bei Anwendung großer Säuremengen, konstant die Zus. $Fe_3(OCOH)_7(OH)_2 + 4H_2O$.



Dieses in der Heilkunde verwendete basische Ferriformiat

ist ein Vertreter einer Salzreihe von nebenstehender Form.

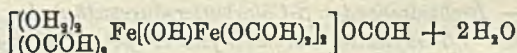
Ein Ersatz des Radikals x' durch ein anderes als die Formylgruppe ist bisher nicht gelungen, da die Rkk. anstatt nach Gleichung I. nach Gleichung II. vor sich gehen:



Der Körper $Fe(OCOH)_2Cl$ ist nichts anderes, als das *Ferridiformylchlorid* von ROSENHEIM und MÜLLER (Ztschr. f. anorg. Ch. 39. 175; C. 1904. I. 1251), von welchen bereits bekannt ist, daß die 2 Formylradikale keine ionogene Funktion haben; indirekt ist damit bewiesen, daß lediglich eines der 7 Formylradikale Anioncharakter hat. — Die drei folgenden Prodd.: $Fe_3(OCOH)_4Cl_3 + 3H_2O$ von SCHEURER-KESTNER (Ann. Chim. et Phys. [3] 68. 480), $Fe(OCOH)_2Cl + 1,5H_2O$ von ROSENHEIM u. MÜLLER und $Fe_2Cl_2(OCOH)_4 + H_2O$ von BENBATH (Journ. f. prakt. Ch. 72. 228) sind untereinander identisch, da Vf. stets nur das Ferridiformylchlorid, $Fe(OCOH)_2Cl + 1,5H_2O$, erhielt.

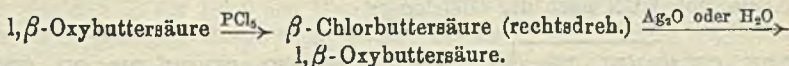
Experimenteller Teil. Zur Darst. des Hexaformiatodioltriferriformiats, $Fe_3(OCOH)_7(OH)_2 + 4H_2O$, löst man frisch gefälltes, noch feuchtes Eisenoxydhydrat auf dem Wasserbade in 50%ig. Ameisensäure, D. 1,124, filtriert die Lsg. noch h., dampft das Filtrat auf 7° Bé. ein u. trocknet die beim Erkalten auskrystallisierenden

kupferroten Nadeln bei 60—70°. Die in k. W. vollkommen zu einer sauer reagierenden Fl. l. Verb. verliert im Vakuum 2 Mol. W. und zers. sich bei 100—105° unter Verlust von W. und Ameisensäure. Die Verb. ist in h. W. ll. Die k. Lsg. ist rotbraun gefärbt und kann längere Zeit ohne wesentliche Zers. zum Sd. erhitzt werden. Bei gewöhnlicher Temp. scheidet die wss. Lsg. an der Luft allmählich ein ziegelrotes, basisches Formiat von der Zus. $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{COOH})$ ab, welches die Neigung besitzt, nach längerer Zeit auch das letzte Formylradikal einzubüßen. — Trägt man 17 g des Hexaformiatodioltriferriformiats in kleinen Portionen in 20 g w. konz. HCl ein, so scheidet sich beim Erkalten *Ferridiformylchlorid*, $\text{Fe}(\text{COOH})_2\text{Cl} + 1,5\text{H}_2\text{O}$, in citronengelben Kryställchen, swl. in k. W., leichter in h. W. mit tieferer Farbe, ab. Bei niedriger Temp. entsteht das gleiche Prod. — Auf Grund der Ergebnisse seiner Unters. teilt Vf. dem Eisenformiat mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution eines *Diaquohexaformiatodioltriferriformiats*:



zu. (Arch. der Pharm. 247. 123—30. 3/4. Mailand. Lab. d. Chem. Fabrik CARLO ERBA.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und Helmuth Scheibler, *Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung IV.* (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2891; C. 1908. II. 1420). Alle bisherigen Verss. über die Veränderung der Konfiguration bei Substitution am asymm. C-Atom wurden mit α -Derivaten von SS. ausgeführt. Die Entscheidung der Frage, ob die unmittelbare Haftung des Carboxyls am asymm. C-Atom eine Bedingung für die WALDENsche Umkehrung ist, darf man von einer Unters. der β -substituierten Fettsäuren erwarten. Die Vff. haben einen Teil der Rkk., bei denen eine solche Umkehrung der Konfiguration statthat, auf die β -Derivate der Buttersäure angewendet, u. zwar deswegen, weil die Oxyverb. derselben schon in der optisch-aktiven Form bekannt ist und sich im Harn von Diabetikern zuweilen in recht erheblicher Menge findet. Ihr Ester läßt sich daraus verhältnismäßig leicht gewinnen. Wird der Methylester mit PCl_5 bei niedriger Temp. behandelt, so entsteht in erheblicher Menge der aktive β -Chlorbuttersäuremethylester, der sich mit HCl zu aktiver, stark rechtsdrehender β -Chlorbuttersäure verseifen läßt. Wird die aktive β -Chlorbuttersäure mit W. u. Ag_2O im Brutraum mehrere Tage geschüttelt, so wird neben Crotonsäure eine erhebliche Menge β -Oxybuttersäure zurückgebildet. Diese hat qualitativ dasselbe Drehungsvermögen, wie die als Ausgangsmaterial dienende natürliche Oxyverb., quantitativ ist es geringer, es findet bei beiden Rkk. starke Racemisation statt. Ähnlich, aber unter geringerer Racemisation verläuft die Wrkg. von kochendem W. auf die Chlorsäure und ihren Methylester. Es bestehen also zwischen Oxy- u. Chlorbuttersäure folgende Beziehungen:



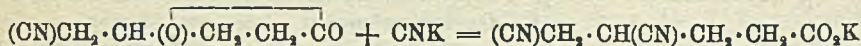
Eine WALDENsche Umkehrung ist also hier nicht nachweisbar. Sie könnte allerdings zweimal erfolgen. Da aber S. u. Ester bei der Wrkg. des PCl_5 sich gleich verhalten, so ist diese Annahme nicht wahrscheinlich. — Bei Einw. von NaOH u. Na_2CO_3 -Lsg. auf die aktive β -Chlorbuttersäure verschwindet die optische Aktivität gänzlich; das Hauptprod. ist Crotonsäure, daneben entsteht in kleiner Menge inaktive Oxsäure.

1, β -Oxybuttersäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (Mol.-Gew. 118,08). Darst. aus dem Diabetikerharn nach MAGNUS-LEVY (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 45. 390)

bis zur Rohsäure, die beim Verdampfen der äth. Auszüge zurückbleibt. Diese verestert man mit Methylalkohol u. HCl, dest. unter geringem Druck ab u. wiederholt mit den Rückständen die Veresterungsoperation mehrmals. Der reine Ester ist farblos, hat schwachen Geruch, Kp_{13} 67–68,5°, ist ll. in W., A., Ä. und Bzl., schwerer l. in PAe.; D_{20}^{20} 1,058; $[\alpha]_D^{20} = -21,09^\circ$ (der *Methylester* der *inaktiven* β -Oxybuttersäure, dargestellt aus dem Na-Salz mit Methylalkohol u. HCl, gleicht der aktiven Verb.; Kp_{13-18} 67–68°). Der aktive Ester gibt bei der Verseifung mit alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. NaOH das *Na-Salz der freien Säure*, $Na \cdot C_4H_7O_3$ (126,10); $[\alpha]_D^{20}$, gel. in W. = $-14,1^\circ$. Der Ester dürfte demnach keine erheblichen Mengen von Racemkörpern enthalten. Die freie S. hat Kp_1 112°. Die S., bezw. das Na-Salz entsteht auch, wenn 1 g aktiver β -Chlorbuttersäuremethylester mit 15 g W. 40 Std. unter Rückfluß gekocht wird; optisch glatter erfolgt die Umsetzung von freier aktiver β -Chlorbuttersäure mit W.; unter stärkerer Racemisierung die Umsetzung mit Ag_2O u. W. — *Rechtsdrehender β -Chlorbuttersäuremethylester*, $C_5H_9O_2Cl$ (136,52). Aus 5 g trockenem $1, \beta$ -Oxybuttersäuremethylester bei Kühlung in einer Kältemischung auf Zusatz von 11 g rasch gepulvertem PCl_5 in 10 Portionen unter Schütteln; Kp_{13} 48–51°; $[\alpha]_D^{20} = +23,89^\circ$. Als Nebenprod. entsteht ein Cl- und P-haltiger Körper vom Kp_{13} 115–125°. — *Rechtsdrehende β -Chlorbuttersäure*, $C_4H_7O_2Cl$ (122,50); aus 2 g des Methylesters durch Verseifung mit 20 cm rauch. HCl von D. 1,19 (Schütteln bis zur klaren Lsg. drei Tage bei 37°); Kp_{13} 99–100°; $[\alpha]_D^{20}$ (0,0966 g gel. in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH zu 0,9144 g) = $+29,8^\circ$; $[\alpha]_D^{20}$ (0,0416 g gel. in W. zu 3,0510 g) = $+42^\circ$; die S. entsteht auch in geringerer Ausbeute aus $1, \beta$ -Oxybuttersäure u. PCl_5 in einer Kältemischung neben viel *Crotonsäure*. Zur *Trennung von Crotonsäure u. β -Chlorbuttersäure* läßt man das Gemisch im Vakuum-exsiccator über Kali oder Natronkalk unter zeitweiligem Zusatz von wenig W. stehen; dabei verflüchtigt sich der größte Teil der Crotonsäure. — Das Ag-Salz der S. ist wl. — Das neutrale aktive β -chlorbuttersäure Natrium geht in h. wss. Lsg. nicht in aktive β -Oxybuttersäure über, sondern beim Erhitzen der 10%ig. Lsg. im zugeschmolzenen Rohr auf 100° tritt Gasentw. ein u. es entsteht ein ziemlich leicht flüchtiges, esterartig riechendes Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 1219–28. 24/4. [24/3.*] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

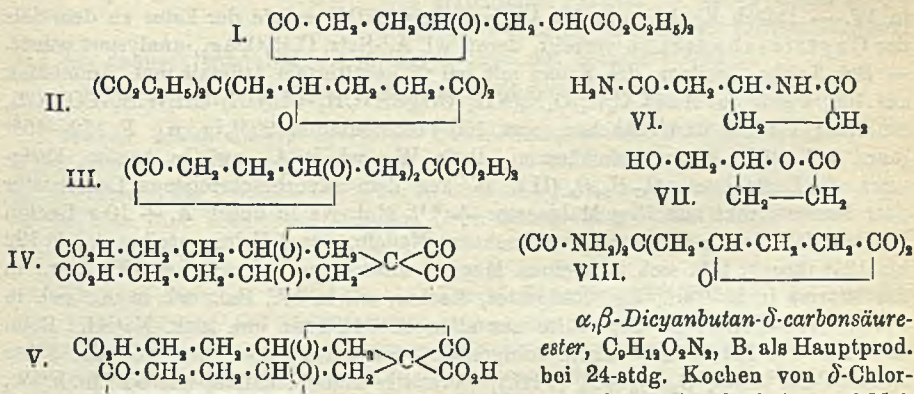
BLOCH.

Hermann Leuchs und Ernesto Möbis, *Verwendung des δ -Chlorvalerolactons zur Darstellung von Säuren und Lactonen*. Das in δ -Stellung chlorierte Valerolacton ist ein für synthetische Verss. sehr geeignetes Material (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1937; LEUCHS u. SPLETTSTÖSSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 301; LEUCHS und FELSEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1732; C. 1905. II. 50; 1907. I. 535; 1908. II. 40). Bei der Rk. mit KCN fand nicht nur Austausch von Cl gegen CN statt, sondern das primär vorhandene δ -Cyanvalerolacton reagierte mit noch einem Mol. KCN nach der Gleichung:



unter B. der δ, γ -Dicyanbutan- α -carbonsäure. Scheinbar vermindert die Einführung einer negativen Gruppe wie des CN in den Lactonring seine Festigkeit in ähnlicher Weise, wie sie der Eintritt von CH_3 -, C_6H_5 - erhöht. Die Konstitution des als Zwischenprod. auftretenden δ -Cyanvalerolactons konnte in der Weise erwiesen werden, daß es zum Lacton der p-Oxyadipinsäure verseift, in den chlorhaltigen Ester $(CH_2O_2C)CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ und dieser in das Amid der Pyrrolidon- α -essigsäure übergeführt wurde, die sich in gleicher Weise auch aus der γ -Bromadipinsäure gewinnen ließ. — Mit Natriummalonester reagierte das Chlorvalero-

lacton, indem je nach den Mengenverhältnissen das fl. Lacton I. oder das feste Lacton II. entstand. Letzteres gab bei der Verseifung zwei isomere SS., deren Auftreten sich dadurch erklärt, daß für die Carboxyle aus der Malonsäure sowohl wie für die aus dem Chlorvalerolacton sich die alkoh. OH-Gruppe in γ -Stellung befindet. Es ist also die B. der SS. III, IV. u. V. möglich.



KCN auf dem Wasserbade am Rückflußkühler neben wenig δ -Cyanvalerolacton; der Ester stellt ein farbloses, dickflüssiges, schweres Öl dar, Kp.₁₄ 198—200° (korr.) unter geringer Zers.; riecht namentlich in der Verd., ähnlich wie Cyanessigester; ll. in organ. Lösungsmitteln, wl. in PÄe. u. W.; unl. in k. NaOH; wird beim Erwärmen damit verseift, und bei anhaltendem Kochen wird aus den Nitrilgruppen Ammoniak entwickelt; er reagiert nicht mit Na, weder in Ä. noch in sd. Bzl. — α, β -Dicyanbutan- δ -carbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, B. durch $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen des Esters in Ä. + einem Äquivalent $\frac{1}{1}$ -n. NaOH auf dem Wasserbade; $\text{Na} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$, weißes, an der Luft rasch zerfließendes Pulver, aus Aceton. Nadeln, aus Ä. (darin ll.); sl. in W., wl. in Aceton; $\text{Ag} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$, wl. in W., die freie S., die nur als zähe M. erhalten wurde, reagiert und schmeckt stark sauer; ll. in W. und Ä., sonst meist swl. — Dicyanbutan-carbonamid, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2$, B. aus dem Ester + methylalkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp.; massive, sechsseitige Tafeln, aus 3 Volumenteilen h. Essigester, F. 90—91° (korr.), ll. in W., Ä., w. Aceton, Essigester und Chlf., swl. in Ä. — Bei der Verseifung des Dinitrilesters durch Erwärmen mit einer wss. Barytlsg., bis nur noch ein ganz schwacher Geruch nach Ammoniak vorhanden war, wurde die α, β, δ -Butantricarbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$ erhalten; aus 3 Tln. Aceton + 3 Tln. Bzl., F. 122—123°; Aggregate von vierseitigen, rechtwinkligen Tafeln, aus Aceton; ll. in W., Ä., w. Essigester, Aceton, schwerer in der Kälte, swl. in Bzl., Chlf., zwl. in Ä.

Das bei der Rk. zwischen Chlorvalerolacton u. KCN entstandene δ -Cyanvalerolacton, das sich in der bei 9 mm Druck von 120—140° sd. Fraktion befand, konnte wegen seiner geringen Menge nicht isoliert werden u. wurde durch Verseifung mit Baryt in das Lacton der γ -Oxyadipinsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, übergeführt, moosartig verwachsene, mkr. Krystalle, aus 20 Tln. h. W., F. 197—198° (korr. 201—202°); wl. in W., Bzl., Chlf., Ä., l. in Aceton, Essigester, ll. in Ä. — Pyrrolidon- α -essigsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (VI.), B. durch Veresterung der Lactonsäure durch Methylalkohol u. HCl u. 3-stdg. Erhitzen des Esters im Rohr mit methylalkoh. Ammoniak auf 100°; farblose Nadeln oder dünne Prismen, aus 200 Volumenteilen Essigester, F. 147—148° (korr. 149 bis 150°); sl. in W. und Ä., unl. in Ä. — δ -Oxy- γ -valerolacton, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (VII.), B. aus 10 g δ -Chlorvalerolacton in Ä. durch Kochen mit 4 Mol. $\frac{10}{1}$ -n. NaOH und 60 ccm W. und Eindampfen im Vakuum nach Zugabe von 45 ccm $\frac{5}{1}$ -n. HCl; farblose schwere Fl., Kp.₁₁ 165—166°; ll. in W. und organ. Lösungsmitteln, nur wl. in Ä.,

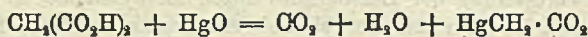
swl. in PAe.; KCN wirkt auch bei 24-stdg. Kochen nicht auf das in Ä. gelöste Lacton ein.

Lactonester $C_{13}H_{16}O_6$ (I.), B. aus 2 At. Na in A. + 2 Mol. Malonester + 1 Mol. δ -Chlorvalerolacton und fällen des Na mit alkoh. HCl nach mehrstdg. Stehen; schweres Öl, Kp.₁₄ 218—220° (F. g. i. D.); ll. in organischen Lösungsmitteln, unl. in W. — Durch Kochen mit 3,3 Äquivalenten NaOH wurde der Ester zu dem Salz der Oxytricarbonsäure verseift, deren wl. Ag-Salz, $C_6H_5O_7Ag_3$, analysiert wurde. — Bei 3-stdg. Erhitzen des Esters mit bei 0° gesättigtem äthylalkohol. Ammoniak auf 100° wurde das *Amid*, $C_8H_{15}O_4N_2(NH_2 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, erhalten; Nadeln und Stäbchen, aus 100 Volumenteilen 90%ig. A., F. 152—153° (korr. 154—155°) unter Aufschäumen; ll. in W., wl. in A., swl. in Aceton, Essigester. — *Lactonester*, $C_{17}H_{24}O_8$ (II.), B. aus dem zuvorbeschriebenen Lactonester oder besser direkt aus 16 g Malonester + 1½ Mol. Na in absol. A. + 10 g Lacton (1 Mol.); farblose, gebüschartig verwachsene Nadeln, aus 4 Volumenteilen A., F. 122 bis 123° (korr.); läßt sich in kleinen Mengen unzers. im Vakuum bei 300° dest.; in der Wärme ll. in Chlf., Eg., Essigester, Aceton, zll. in W., Bzl., wl. in Ä., swl. in PAe.; krystallisiert in der Kälte aus allen Mitteln aus; unl. in k. NaOH. Beim Erhitzen des Esters mit alkoh. Ammoniak oder bei längerer Einw. in der Kälte entsteht das *Amid*, $C_{13}H_{18}O_6N_2$ (VIII.); vierseitige schiefe Tafeln, aus 60 Tln. h. W., F. 239—240° (korr.); wl. in A., etwas leichter in der Wärme, sonst wl.

Durch 1-stdg. Erwärmen des Esters II. auf dem Wasserbad mit 5 Äquivalenten ½-n. Lauge wurde ein Gemisch von zwei verschiedenen Säuren $C_{13}H_{16}O_8$ (vergl. Formeln III.—V.) erhalten, die mittels h. A. voneinander getrennt wurden. Die eine bildet irisierende, sechseckige Blättchen aus A., lange Nadeln aus W., schm. bei 230—231° (korr. 235—236°) u. verliert dabei 1 Mol. CO₂; unl. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in h. Aceton, Essigester, l. in 25 Tln. h. W., zl. in h. Eg., swl. in der Kälte; durch Veresterung erhält man das Ausgangsprod. zurück; die S. neutralisiert in der Wärme 2 Mol. ½-n. Lauge, in der Wärme gegen 4. Die andere S. bildet aus W. schiefe, breite Prismen oder vierseitige Tafeln, aus A. winzige Prismen, F. 175 bis 178° (korr. 180—181°), verliert beim weiteren Erhitzen CO₂; l. in h. A. 1:4, in h. W. 1:3 bis 4; ll. in h. Aceton, Eg., zwl. in Essigester, swl. in Ä., Chlf.; verestert, liefert sie das Ausgangsmaterial; ihre erwärmte, alkal. Lsg. gibt beim Ansäuern wieder ein Gemisch der beiden SS.

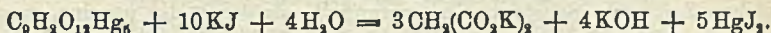
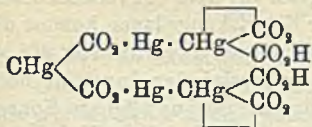
Bei 3-stdg. Kochen des δ -Chlorvalerolactons mit HJ (D. 1,7) und rotem P am Rückflußkühler, u. Schütteln der mit Kaliumcarbonat behandelten äth. Lsg. des im Vakuum eingedampften Filtrats mit Hg, bis sie farblos ist, erhält man in mehr als 50% Ausbeute das γ -Valerolacton, Kp.₁₃ 83—84°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1228 bis 1233. 24/4. [20/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Einar Billmann und Johannes Witt, *Organische Quecksilberverbindungen*. Die Angabe von SCHRAUTH u. SCHOELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2087; C. 1908. II. 297), daß bei der *Einw. von Malonsäuremethylester auf Mercurioxyd* ein *Quecksilberdimalonsäuremethylester* entstehe, der beim Verseifen u. Ansäuern in ein *Anhydrid der Oxyquecksilberessigsäure* verwandelt wird, haben Vff. nicht bestätigt gefunden. Statt der nach dem Reaktionsschema:



(bei Verwendung von 10 g Malonsäure) erwarteten ca. 2000 ccm CO₂, fand man nur 10 ccm, die wohl dem Natriumhydroxyd entstammten. Zudem traten nur etwa ¾ der Malonsäure in Rk., und es ließ sich nachweisen, daß nicht ein Derivat der Essigsäure, sondern ein solches der Malonsäure entstand, nämlich die Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 35. 2582; C. 1902. II. 569 von BILMANN beschriebene *Mercurimalonsäure* $C_6H_4O_{11}Hg_2$ (Formel nebenstehend). Als Beleg hierfür bringen Vff. die Analyse von vier Präparaten verschiedener Herkunft; eines derselben wurde nach BILMANN aus Mercurisulfat und Malonsäure bereitet. — Zur weiteren Identifizierung wurde der Körper mit Kaliumjodid zers. und das dadurch entstandene Kaliumhydroxyd mit Salzsäure titriert.



Wegen dieser entgegengesetzten Beobachtungen wären nähere Angaben von SCHRAUTH u. SCHOELLER erwünscht. Übrigens veranlassen außerordentlich kleine Abänderungen der Versuchsbedingungen bisweilen ganz unerwartet große Änderungen in der Zus. der erhaltenen Körper. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1067—70. 24/4 [11/3.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Thomas Stewart Patterson und David Paterson Mc Donald, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen*. Teil. XIV. *Weinsäureäthylester in Benzaldehyd und in Chinolin*. Weinsäureäthylester hat bei unendlicher Verdünnung $[\alpha]_D = +47,5^\circ$ in Benzaldehyd, D.²⁰. 1,0498, also eine noch höhere Rotation als in Nitrobenzol (S. 156). Die Rotation nimmt mit zunehmender Konzentration in fast geradliniger Kurve ab. Beim Erhitzen der Lsgg. verschiedener Konzentrationen sind dieselben Erscheinungen wie beim Nitrobenzol zu beobachten. Dagegen erinnert das Verhalten des *Chinolins*, Kp.₁₇ 114°, als Lösungsmittel in vieler Beziehung an das des Benzantialdoxims (Journ. Chem. Soc. London 91. 508; C. 1907. I. 1480), denn die Rotationkonzentrationskurve zeigt ein Maximum, das ungefähr bei der Konzentration: 2 Mol. Chinolin auf 1 Mol. Weinsäureester liegt; wenn auch hieraus zunächst kein weiterer Schluß zu ziehen ist, so spricht doch auch die Beobachtung, daß diese Lsgg. sich schon bei 130°, wo beide Bestandteile, für sich erhitzt, noch völlig beständig sind, so weit unter Dunkelwerden zers., daß eine weitere Beobachtung unmöglich wird, dafür, daß die beiden Substanzen nicht indifferent gegeneinander sind. Der Verlauf der Rotationstemperaturkurven ist ebenfalls anormal. Wegen der weiteren Zahlenangaben muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London 95. 321—27. März. Glasgow. Univ.) FRANZ.

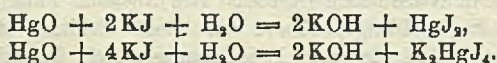
Ernst Alefeld, *Berichtigung betreffs Bernsteinsäurehalbalddehydnitrophenylhydrason*. (Vgl. HARRIES, ALEFELD, S. 519.) Die genannte Verb. hat den F. 175°, nicht 158°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1426. 24/3. [30/3.]) SCHMIDT.

A. Reclaire, *Beiträge zur Kenntnis der Hydrazone der Zuckerarten*. (Nachtrag zu einer früheren Abhandlung, vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3665; C. 1908. II. 1815.) *Xylose-o-nitrophenylhydrason*, $C_{11}H_{15}O_6N_3$, lange, rote Nadeln, aus Methylalkohol (darin ll.), F. 123°. — Bei dem Vers., Sorbosenitrophenylhydrason darzustellen, erhielt Vf. *Sorbose-o-nitrophenylsazon*, $C_{18}H_{21}O_8N_3$, dunkelrotes Pulver, durch Auskochen mit A. gereinigt, F. 211—212°. — Die von Vf. früher (l. c.) beschriebenen Hydrazone sind zum Teil schon früher von ALBERDA VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 33; C. 1905. I. 1277) hergestellt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1424—25. 24/4. [18/3.] Göttingen. Agrrikulturchem. Lab.) BUSCH.

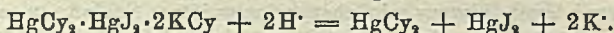
J. Tribot, *Über die Rolle der Magnesia bei der Umwandlung der Saccharose bei verschiedenen Temperaturen*. (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 706; C.

1908. II. 1774.) Vf. hat den Verlauf der Inversion unter dem Einfluß von unreinem, magnesiafreiem, von magnesiahaltigem u. von gereinigtem Invertin bei verschiedenen Temp. studiert und folgendes gefunden. Bei kurzer Einwirkungsdauer kommt die Umwandlung der Saccharose in Ggw. von magnesiahaltigem Invertin von 40° ab zum Stillstand, während sie in Ggw. des unreinen, magnesiafreien Invertins noch bis 60° weiter fortschreitet. Der Einfluß des gereinigten, nur unwägbarbare Spuren von Asche hinterlassenden Enzyms ist zwar sehr abgeschwächt, aber doch nicht gleich Null. Bei den höheren Temp. wird durch das magnesiahaltige Enzym in der gleichen Zeit mehr Saccharose umgewandelt, als durch das unreine, magnesiafreie Invertin. Die *Magnesia* spielt demnach bei den *Enzymen* die Rolle eines Thermokatalysators. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 788—90. [22/3.*.]) DÜSTERB.

E. Rupp und S. Goy, *Über das Quecksilberoxycyanid. II. Umsetzung mit Halogen und Halogenverbindungen.* Nach K. HOLDERMANN (Arch. d. Pharm. 243. 609; C. 1906. I. 188) entsteht bei tropfenweisem Zusatz von KJ-Lsg. zu einer k. gesättigten Quecksilberoxycyanidlsg. langsam ein blaßroter Nd. von flimmernden Krystallblättchen, der auf weiteren Zusatz von KJ farblos gel. wird. Das eingehendere Studium dieser Rk. ergab, daß Quecksilberoxycyanid auf KJ genau wie ein mechanisches Gemisch von HgO und HgCy₂ reagiert. Die Umsetzung zwischen HgO und KJ ist bekannt:

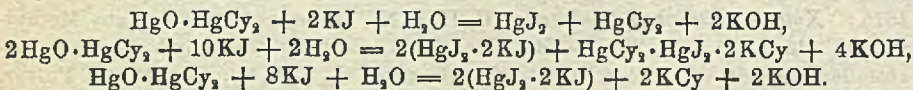


Mischt man Lsg. von äquimolekularen Mengen HgCy₂ und KJ und engt die Fl. ein, so krystallisiert das Tripelsalz HgCy₂·HgJ₂·2KCy in langen Nadeln aus: 2HgCy₂ + 2KJ = HgCy₂·HgJ₂·2KCy. Das Tripelsalz besitzt in Lsg. stark alkal. Rk. und wird schon durch schwache SS. in folgendem Sinne zers.:



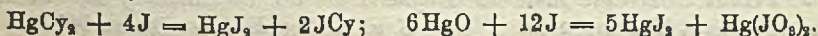
Setzt man zur Lsg. des Tripelsalzes nochmals KJ, so bildet sich Quecksilberjodidjodkalium, dessen Lsg. bei Zusatz von S. klar bleibt und das gesamte Cyanion abgibt: HgCy₂·HgJ₂·2KCy + 6KJ = HgJ₂·2KJ + 4KCy. Engt man solche mit überschüssigem KJ versetzte Lsgg. des Tripelsalzes ein, so wird nicht HgJ₂·2KJ, sondern wiederum das Tripelsalz, HgCy₂·HgJ₂·2KCy, ausgeschieden, da dieses auch aus HgJ₂ u. KCy hergestellt werden kann. Es liegt daher ein Gleichgewichtszustand vor: 2(HgJ₂·2KJ) + 4KJ ⇌ HgCy₂·HgJ₂·2KCy + 6KJ. Die beständigere feste Phase ist das Tripelsalz, die beständigere Lösungsphase das HgJ₂·2KJ.

Quecksilberoxycyanid + Jodkalium. Die Umsetzung gleicht einer solchen von HgO + HgCy₂ mit KJ und verläuft, je nachdem ob das KJ in ungenügender, genügender oder überschüssiger Menge vorhanden ist, nach einer der folgenden Gleichungen:

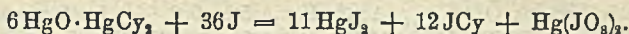


Die flimmernden Krystallblättchen der HOLDERMANN'schen Rk. sind also lediglich HgJ₂.

Quecksilberoxycyanid + Jod. Die Rk. verläuft auch hier so, als ob ein Gemisch von HgO und HgCy₂ vorläge. Die Cyanidkomponente wird zu Jodcyan u. HgJ₂ umgesetzt, während die Oxydkomponente HgJ₂ neben wechselnden Mengen von Quecksilberjodat liefert:

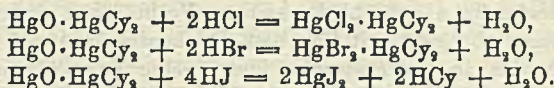


Die Umsetzung des Oxycyanids kann daher wie folgt formuliert werden:



Chlor und Brom liefern gleichfalls Halogeneyan neben HgCl_2 , bezw. HgBr_2 .

Umsetzung mit Halogenwasserstoffsäuren. Die resultierenden Prodd. sind völlig identisch mit denen aus $\text{HgO} + \text{HgCy}_2$:



Bei der Darst. der Doppelsalze $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgCy}_2$ u. $\text{HgBr}_2 \cdot \text{HgCy}_2$ aus Oxycyanid dürfen nur verd. SS. verwandt werden, da sonst die Cyanidkomponente unter Abspaltung von HCy in Mitleidenschaft gezogen wird. Ein analoges Jodidecyanid $\text{HgJ}_2 \cdot \text{HgCy}_2$ war weder aus den Komponenten, noch aus Oxycyanid darstellbar. (Arch. der Pharm. 247. 100—7. 3/4. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

Treat B. Johnson und Herbert H. Guest, *Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate. Eine neue Klasse von Isothiocyanaten. Isothiocyanäther*. VIII. Mitteilung (VII. vgl. JOHNSON, LEVY, Amer. Chem. Journ. 38. 456; C. 1907. II. 1972). Die Vf. untersuchten die *Einw. von Kaliumthiocyanat* auf 18 primäre, mehrere sekundäre u. tertiäre *Alkylhalogenide* der Formeln: $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{hal}$, $\text{R}_2\text{CH} \cdot \text{hal}$ und $\text{R}_3\text{C} \cdot \text{hal}$, um den Einfluß festzustellen, welchen der positive oder negative Charakter der R-substituierenden Gruppe hat in bezug auf die B. von Thiocyanaten ($\text{R} \cdot \text{SCN}$) oder Isothiocyanaten ($\text{R} \cdot \text{NCS}$) bei dieser Rk. Sie substituierten R in primären Alkylhalogeniden durch gesättigte u. ungesättigte Alkyl- u. Arylgruppen, durch die Ester-, Säureamid- und Diacylamidgruppe, erhielten aber mit keinem so substituierten primären Alkylhalogenid ein Isothiocyanat. Von acyclischen Gruppen schienen nur Vinyl, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot$, oder Derivate derselben der Isothiocyanatbildung günstig zu wirken. So geben Allyljodid, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$, und Chlorallylchlorid, $\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Thiocyanate, welche sich beim Erhitzen glatt in Isothiocyanate verwandeln. Von *substituierten Äthern* reagieren *Chlordimethyläther*, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, *Chlormethyläthyläther*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{Cl}$, und *Chlormethylisoamyläther*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{Cl}$, praktisch quantitativ mit KSCN u. liefern damit die entsprechenden Isothiocyanate. Denn die erhaltenen Körper werden durch Erhitzen mit alkal. Bleiacetatlag. leicht entschwefelt und reagieren mit Thiobenzoessäure unter B. von CS_2 . Sie verbinden sich auch glatt mit NH_3 u. organischen Basen zu Derivaten einer *neuen Klasse von Thioharnstoffen*, $\text{R}'\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHCH}_2\text{OR}$.

Diese Beobachtungen stimmen nicht mit der Theorie überein (vgl. MICHAEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 37. 509; DIXON, Proceedings Chem. Soc. 15. 62; Journ. Chem. Soc. London 75. 390; C. 88. 1202; 99. I. 876. 1108), daß ein stark negativer Charakter die Bildung von Isothiocyanaten begünstige. Benzoyl und Carbäthoxy sind von mehr negativem Einfluß als Methoxy und doch geben $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ Thiocyanate, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ dagegen gibt ein Isothiocyanat. Daß die gesättigten Gruppen wie Methoxy, Äthoxy und Isoamoxy ebenso wie die ungesättigten (Vinylgruppe $\text{CH}_2 : \text{CH}$) der B. von Isothiocyanaten günstig wirken, zeigt, daß der gesättigte Zustand des Moleküls nicht erheblich wirkt. Von Benzylchlorid und Allyljodid, welche einen ähnlichen Zustand der Sättigung haben, liefert das erste ein Thiocyanat, das zweite ein Isothiocyanat. — Die neuen *Ätherthioharnstoffe* sind Derivate des unbekanntem Oxymethylthioharnstoffs, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$; sie krystallisieren gut u. sind bei gewöhnlicher Temp. beständig.

Experimenteller Teil. *Isothiocyandimethyläther*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONS} = \text{CH}_3\text{OCH}_2 \cdot \text{NCS}$; aus 25 g Chlordimethyläther, gel. in 100 cem trockenem Bzl., bei zweitägigen

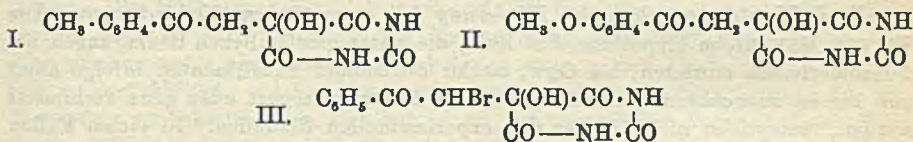
Erhitzen mit 75 g trockenem KSCN bei 110°; farbloses, stechend riechendes und die Augen angreifendes Öl, Kp.₇₇₀ 138°, Kp.₈₀ 56–60°. — *Isothiocyannmethyläthyläther*, C₄H₉ONS = CH₃CH₂OCH₂·NCS; bei 40-stdg. Erhitzen von Chlormethyläthyläther in Bzl. mit KSCN bei 120–130°; farbloses, unangenehm riechendes, die Augen angreifendes Öl, Kp._{97–100} 93–97°. — *Isothiocyannmethylisoamyläther*, C₇H₁₃ONS = C₆H₁₁OCH₂·NCS; Kp. 208–210°; Kp.₈₄ 122–125°; Kp._{23–23} 111 bis 114°; nicht so beständig wie die beiden anderen Verbb., setzt an der Luft allmählich eine gelbe Substanz ab; geht mit Bzl. und Thiobenzoesäure auf dem Wasserbade nach einigen Stunden in ein *Polymeres* über; gelbe prismatische Krystalle (aus 95%_{ig}. A.), F. 160–161°; unl. in wss. NaOH. — *Äthoxymethylthioharnstoff*, C₄H₁₀ON₂S = C₂H₅OCH₂·NH·CS·NH₂; aus Isothiocyannmethyläthyläther u. einem Uberschuß von starkem NH₃ beim Schütteln bis zur Lsg. des ersteren; Platten (aus Bzl.), F. 92–93°; sl. in W. u. A., zers. sich anscheinend beim Erhitzen damit. — *1-Phenyl-2-äthoxymethylthioharnstoff*, C₁₁H₁₄ON₂S = C₆H₅NH·CS·NH·CH₂OC₂H₅; aus 3 g Isothiocyannmethyläthyläther, gel. in wasserfreiem Ä., u. 2,4 g Anilin; sechsseitige Platten oder tafelförmige Krystalle (aus h. A.), F. 125–126°. — *p-Tolyl-2-äthoxymethylthioharnstoff*, C₁₁H₁₆ON₂S = CH₃C₆H₄NH·CS·NH·CH₂OC₂H₅; aus 4,5 g p-Toluidin, Ä. u. 5 g Isothiocyannmethyläthyläther; Platten (aus A.), F. 120°; gibt mit starkem wss. NH₃ bei 140–150° p-Toluidin. — *1-Phenyl-2-isoamoxymethylthioharnstoff*, C₁₃H₂₀ON₂S = C₆H₅NH·CS·NHCH₂OC₆H₁₁; aus Isothiocyannmethylisoamyläther und Anilin; rhombische Platten (aus h. Isoamylalkohol), F. 109°. — *1-p-Tolyl-2-isoamoxymethylthioharnstoff*, C₁₄H₂₂ON₂S; aus p-Toluidin u. Isothiocyannmethylisoamyläther in äth. Lsg.; Platten (aus Isoamylalkohol), F. 119°; gibt mit wss. NH₃ bei 140–150° p-Toluidin. — *1,1-Methylphenyl-2-isoamoxymethylthioharnstoff*, C₁₄H₂₂ON₂S = (CH₃)(C₆H₅)N·CS·NH·CH₂OC₆H₁₁; aus Isothiocyannmethylisoamyläther u. Monomethylanilin; derbe Prismen (aus Isoamylalkohol), F. 87°. (Amer. Chem. Journ. 41. 337–44. April. [18/1.] SHEFFIELD Lab. of Yale Univ. New Haven, Conn.)

BLOCH.

O. Kühling und B. Schneider, *Über Kondensationsprodukte des Alloxans*. Analog dem Acetophenon (KÜHLING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3003; 41. 1658; C. 1905. II. 1240; 1908. II. 53) kondensieren sich p-Methoxy-, p-Methyl-, p-Äthylacetophenon, α- u. β-Naphthylmethylketon, Propiophenon, Benzoylessigester und Benzylmethylketon mit Alloxan zu aldolartigen Verbb., die entsprechend der Phenacyldialursäure zusammengesetzt sind. Benzoylacetone gibt unter Ersatz der endständigen Gruppe CO·CH₃ durch den Dialursäurerest Phenacyldialursäure. Es werden einige dieser Kondensationsprodd., die ihnen entsprechenden Tartronur- u. Isohydantoinensäuren u. einige Derivate von bereits früher untersuchten Phenacyldialursäuren beschrieben.

Gibt man zu einer alkoh. Lsg. von p-Methylacetophenon eine wss. Lsg. von Alloxan u. sättigt die Mischung bei –7° mit HCl-Gas, so erhält man die *p-Methylphenacyldialursäure* (I.); Blättchen aus Aceton + W., enthält 1 Mol. Krystallwasser, schm. bei 241–242° unter Zers., wl. in k. W., zll. in A., Aceton, Eg., swl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg.; ist eine schwache S. — Na₂·C₁₃H₁₀O₆N₂. Aus der alkoh. Lsg. der S. durch Na-Äthylat. Amorph. — *Acetylverb.*, C₁₃H₁₁O₆N₂·CO·CH₃. Aus der S., Acetanhydrid u. H₂SO₄. Schief abgeschnittene Blättchen aus Aceton + W., zers. sich bei 220°; unl. in Lg., wl. in Bzl. und Ä., l. in W., ll. in Aceton u. h. A. — *Benzoylverb.*, C₁₃H₁₁O₆N₂·CO·C₆H₅. Aus der S., Benzoesäureanhydrid u. H₂SO₄ auf dem Wasserbade. Prismen aus h. A., zers. sich bei 215°, wl. in W., Ä., Bzl., Chlf., Lg., zl. in Eg. und sd. A., ll. in Aceton. — Wird die S. unter gelindem Erwärmen in dem Doppelten der äquinormalen Menge $\frac{1}{10}$ -n. Sodalg. gelöst, die Lsg. rasch abgekühlt und nach 3-stdg. Stehen mit HCl angesäuert, so erhält man einen Nd.,

der, im Vakuum getrocknet und mit Aceton geschüttelt, die *p*-Methylphenacyltartronursäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, als unl. Rückstand hinterläßt. Nadeln, schm. bei 139° unter Gasentw.; wird bei weiterem Erhitzen halbfest u. zers. sich schließlich bei 158° ; ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temp. wl., zers. sich aber bei längerem Erhitzen; l. in der äquinormalen Menge $\frac{1}{10}$ -n. Sodalsg. — $\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3)_2$. Nadelförmige Prismen. — Beim Kochen der Tartronursäure mit Aceton entsteht die *p*-Methylphenacylisohydantoinensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$; prismatische Blättchen aus Aceton, F. $163\text{--}164^\circ$ unter Gasentw., zll. in h. W. und Aceton, l. in A., Eg., Chlf., wl. in k. W., Aceton, Bzl., Ä., fast unl. in Lg., unl. in Sodalsg., ist eine sehr schwache S.



p-Methoxyphenacyldialursäure (II.), aus *p*-Methoxyacetophenon und Alloxan wie oben dargestellt. Prismatische Blättchen, F. 227° unter Zers., fast unl. in Lg., wl. in Ä. und Bzl., l. in A., Eg., h. W., sl. in Aceton; ist eine schwache S. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2$. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2$. Rechteckige Blättchen, F. 197° unter Zers., fast unl. in Lg., wl. in Ä., Bzl., W. und Chlf., ll. in Aceton und h. A., l. in überschüssiger Sodalsg. Verändert sich in Sodalsg. allmählich bei gewöhnlicher Temp. — *Benzoylverb.* Prismatische Blättchen aus A., F. 240° unter Zers., wl. in W., Chlf., Ä., Bzl., Lg., l. in h. A. und Eg., ll. in Aceton; l. in verd. Alkalicarbonaten. — Die S. wird in der bei der Darst. der Methylphenacyltartronursäure angegebenen Weise mit Soda behandelt, der mit HCl erhaltene und getrocknete Nd. mit Ä. statt mit Aceton ausgeschüttelt. Es hinterbleibt die *p*-Methoxyphenacyltartronursäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Nadeln aus Aceton + W. oder Aceton + Ä., schm. bei 144° unter Gasentw., wird bei weiterem Erhitzen wieder halbfest und zers. sich schließlich bei 157° ; l. in W., A., Aceton, swl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg.; l. in der äquinormalen Menge $\frac{1}{10}$ -n. Sodallösung. — $\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_3)_2$. Nadeln. — Die *p*-Methoxyphenacylisohydantoinensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, entsteht beim Kochen der Acetonlag. der eben beschriebenen Verb. oder der wss. Lsg. der Methoxyphenacyldialursäure; Krystalle aus Aceton, fast unl. in Ä., Lg., Bzl., zwl. in Aceton, A., W.; unl. in verd. Sodalsg.; ist eine sehr schwache S.

p-Äthoxyphenacyldialursäure (Formel entsprechend II.). *Acetylverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2$. Rechteckige Blättchen aus Aceton + W., F. 207° unter Zers., fast unl. in Lg., wl. in W., Bzl., ll. in Aceton u. h. A. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_2$. Prismatische Blättchen aus A., F. 224° unter Zers., wl. in W., Ä., Bzl., Lg., zl. in sd. A.; ll. in Aceton. — *p*-Äthoxyphenacyltartronursäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2$. Darst. entsprechend der *p*-Methoxyverb. Nadeln aus Aceton, schm. bei 134° unter Gasentw., wird darauf wieder fest und zers. sich bei 157° . — $\text{Pb}(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2)_2$. — *p*-Äthoxyphenacylisohydantoinensäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_3$, wie die entsprechende *p*-Methoxyverb. dargestellt. Säulenförmige Prismen aus Aceton, zers. sich bei $162\text{--}163^\circ$, fast unl. in Ä., Bzl., Lg., wl. in Aceton, l. in sd. W., ll. in h. A. — Beim Erwärmen einer Lsg. von *p*-Äthoxyphenacyldialursäure in Eg. mit einer Lsg. von Br in dem gleichen Lösungsmittel auf dem Wasserbade erhält man die *p*-Äthoxybromphenacyldialursäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Nadeln aus Aceton + W., bezw. Bzl. oder Lg., sintern von 171° an, zers. sich bei 201° ; fast unl. in Lg., swl. in Bzl., wl. in Ä. u. Chlf., zl. in A., Eg., ll. in Aceton und h. W., neutralisiert annähernd 3 Äquivalente $\frac{1}{10}$ -n. Natron-

lange. — $\text{Ag}_3 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}$. Amorpher, lichtempfindlicher Nd. — *Acetat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2\text{Br}$. Blättchen aus Aceton + W., sintern von 165° an, zers. sich bei $178-179^\circ$; wl. in Ä., Bzl., zl. in h. A., sll. in Aceton. — *Bromphenacyldialursäure* (III), analog der entsprechenden p-Äthoxyverb. gewonnen. Nadeln, schm. bei 217° unter Zers., fast unl. in Lg., wl. in Ä., Bzl., zl. in A. und Eg., sll. in Aceton; Verhalten gegen $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wie oben. — $\text{Ag}_3 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}$. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}$. Rechteckige Prismen, sintern von 181° an, schm. bei 194° unter Gasentw. — *Benzoylphenacyldialursäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Prismatische Nadeln aus A., F. 252° unter Zers., wl. in W., Bzl., Chlf., zll. in h. A., ll. in Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1285—96. 24/4. [30/3.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

P. J. Montagne, *Sterische Hinderung bei aromatischen Verbindungen*. Die VIKTOR MEYERsche Hypothese, daß Rkk., die unter gewöhnlichen Bedingungen bei Benzolderivaten eintreten, bei Ggw. zweier o-ständiger Substituenten infolge eines von diesen ausgeübten Einflusses sterischer Natur verzögert oder ganz verhindert werden, entspricht nicht immer den experimentellen Befunden. In vielen Fällen hängt es von der Natur der zur Einw. kommenden Reagenzien ab, ob eine Rk. eintritt oder nicht. Zur Erklärung dieser Tatsache kann man annehmen, daß die Atome des in Betracht kommenden aromatischen Moleküls nicht unbeweglich an ihrem Platz festgehalten sind, sondern daß ihnen eine gewisse Beweglichkeit innerhalb des Moleküls zukommt, doch so, daß ihr Zusammenhang und die Art ihrer Bindung untereinander nicht gelockert werden kann. Kommt nun ein fremder Stoff mit dem Molekül in Berührung, so ist es denkbar, daß die Lage der Atome durch denselben beeinflußt wird, und daß gewissermaßen eine Streckung oder Schrumpfung des Moleküls eintritt, die nun für eine in Betracht kommende Rk. günstig oder ungünstig sein kann. So wird es verständlich, daß nicht nur das aromatische Molekül selbst, sondern auch die Natur des auf dasselbe einwirkenden Stoffes entscheidend dafür ist, ob eine Rk. eintritt oder nicht. (Chemisch Weekblad 6. 272—82. 17/4. [14/1.*])

HENLE.

Otto Diels und Richard Rhodius, *Über Reduktionen mit Natriumamylat*. Die Beobachtung, daß das Cholesterin durch Behandlung mit Na und Amylalkohol in dasselbe Prod. übergeht wie bei der Einw. einer amyalkoh. Lsg. von Na-Amylat (DIELS, ABDEHOLDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 884; C. 1906. I. 1228; WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2637; C. 1907. II. 290), veranlaßte die Vff., an einfachen Beispielen zu prüfen, ob eine Lsg. von Na-Amylat energische Reduktionswrkgg. auszuüben vermag (vgl. GUERBET, C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 511. 1002; C. 99. I. 728. 1104). Verss. mit *Benzalanilin*, *Azobenzol*, *Zimtsäure*, *Indigo*, *Anthrachinon* und *Benzophenon* bestätigen die Annahme der Vff. — Vielleicht kann allgemein bei Reduktionen eine amyalkoh. Lsg. von Na-Amylat an Stelle des bisher üblichen Verf. mit Na und Amylalkohol Anwendung finden. — Häufig werden mit Na und Amylalkohol Reduktionseffekte erzielt, die mit A. ausbleiben. In der Regel wird dies auf die höhere Versuchstemp. bei Verwendung von Amylalkohol zurückgeführt. Da nun einerseits bei Reduktionsverss. mit Na-Äthylat im Rohr bei ca. $140-150^\circ$ (Temp. einer sd. Amylatlsg.) in den von den Vff. untersuchten Fällen keine Reduktionswrkg. beobachtet wurde, andererseits sich die Reduktion des Benzophenons zu Benzhydrol mit Na-Amylat bereits bei ca. 90° durchführen ließ, so scheint nicht die höhere Temp. den Reduktionsverlauf günstig zu beeinflussen.

Gibt man zu einer sd. amyalkoh. Lsg. von Na-Amylat eine h. Lsg. von *Benzalanilin* in dem gleichen Lösungsmittel, kocht 18 Stdn. und zers. die noch h. Lsg. vorsichtig mit W., so erhält man *Benzylanilin*. — Benzalanilin wird unter ähnlichen Bedingungen von Na-Äthylat nicht reduziert. — Fügt man zu einer sd. amyalkoh.

Lsg. von Na-Amylat Azobenzol in Amylalkohol und zers. die Lsg., sobald sie entfärbt ist (nach ca. 5 Minuten), so lassen sich neben unverändertem Ausgangsmaterial *Hydrazobenzol* und *Isoamylanilin*, $C_{11}H_{17}N$, isolieren. Nur die letztere Base wird erhalten, wenn man bei obigem Vers. die Versuchszeit auf 19 Stdn. ausdehnt; ihre B. dürfte in der Weise zu deuten sein, daß der durch die reduzierende Wrkg. des Amylats intermediär gebildete Isovaleraldehyd sich mit dem bei der weiteren Reduktion des Hydrazobenzols entstehenden Anilin zu einer SCHIFFSchen Base kondensiert, die dann analog dem Benzalanilin hydriert wird. — Beim 20-stdg. Kochen von Zimtsäure mit Amylalkoh. Na-Amylat wird die *Hydrozimsäure* erhalten. — Beim Erhitzen von Zimtsäure mit alkoh. Na-Alkoholat auf 150° findet keine Reduktion statt. — Benzophenon gibt bei $\frac{1}{3}$ -stdg. Kochen mit Na-Amylatlg. *Benzhydrol*. Die Reduktion läßt sich auch bei 90° durchführen, erfordert dann aber längere Zeit. — Wird Indigo mit Na-Amylatlg. behandelt, so wird die Lsg. orangefarben unter gleichzeitiger Abscheidung eines gelben Prod., das an der Luft Indigo zurückbildet. — Anthrachinon färbt sich beim Eintragen in sd. Na-Amylatlg. zunächst tiefgrün und geht dann mit purpurroter Farbe in Lsg. Wird diese mit W. vermischt, so färbt sich die wss. alkal. Lsg. ebenfalls tiefrot, zers. sich aber bald an der Luft unter Rückbildung von Anthrachinon. Diese und die Eigenschaften des Reduktionsprod. deuten auf *Oxanthranol*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1072—76. 24/4. [12/3.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Luigi Mascarelli, *Über die Additionsprodukte von aromatischen Nitroverbindungen und Sublimat (Gleichgewichte in ternären Systemen)*. Ausführlicher als Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 29; C. 1908. I. 947. Tabellarische Wiedergabe aller Einzelresultate (Gaz. chim. ital. 39. I. 251—84. 23/3. 1909. [Juli 1908.] Bologna. Lab. f. allgem. Chem. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. J. Blanksma, *Über 4,5- und 2,5-Dinitro-m-xylole*. Die durch Nitrierung von 5-Nitro-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^5$, sowie aus 4-Acetamino-5-nitro-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NHCOCH_3)^4(NO_2)^5$, durch Nitrieren und Elimination der CH_3CONH -Gruppe zu gewinnende, als 4,5-Dinitro-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,5}$, beschriebene Verb. vom F. 132° (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 165; C. 1906. II. 29) ist schon von KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 313; C. 96. I. 643) dargestellt, von diesem aber als 2,5-Dinitro-m-xylole angesprochen worden. Durch die im folgenden beschriebenen Verss. wird die Unrichtigkeit der Auffassung von KLAGES dargetan.

Wird das durch partielle Reduktion von 4,6-Dinitro-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}$, zu erhaltende 6-Nitro-4-amino-m-xylole acetyliert, so resultiert 6-Nitro-4-acetamino-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NHCOCH_3)^4(NO_2)^6$, F. 160° . Nitrierung dieses Körpers mit HNO_3 (D. 1,52) oder mit $HNO_3 + H_2SO_4$ ergibt 5,6-Dinitro-4-acetamino-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NHCOCH_3)^4(NO_2)_2^{5,6}$, Kristalle aus A., F. 217° , identisch mit der aus 4-Acetamino-5-nitro-m-xylole erhaltenen Verb. Durch Verseifung und Elimination der NH_2 -Gruppe wird sie in 4,5-Dinitro-m-xylole verwandelt. Das durch Nitrierung von 4,5-Dinitro-m-xylole zu gewinnende 4,5,6-Trinitro-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)_3^{4,5,6}$, vom F. 125° geht beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 über in 4,6-Dinitro-5-amino-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}(NH_2)^5$, F. 101° ; eliminiert man aus dieser Verb. die NH_2 -Gruppe durch Diazotieren und Kochen mit A., so resultiert 4,6-Dinitro-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}$, F. 94° .

2,5-Dinitro-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{2,5}$, wird wie folgt erhalten. Man reduziert das durch Nitrierung von 2-Nitro-m-xylole zu gewinnende 2,4-Dinitro-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{2,4}$, F. 82° , mittels Ammoniumsulfids zu 2-Nitro-4-amino-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^2(NH_2)^4$, F. 80° , und acetyliert diese Verb. Durch HNO_3 von der D. 1,52 wird die Acetylverb. (F. 147°) verwandelt in 2,5-Dinitro-4-acetamino-m-xylole,

$C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2(NHCOCH_3)^4$, hellgelbe Krystalle vom F. 233°, die durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 110° verseift werden zu *2,5-Dinitro-4-amino-m-xylol*, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2(NH_2)^4$, F. 145°. Elimination der NH_2 -Gruppe ergibt *2,5-Dinitro-m-xylol*, farblose, sich am Licht hell färbende Krystalle aus A., F. 101° — Durch Nitrierung mit $HNO_3 + H_2SO_4$ wird *2,5-Dinitro-m-xylol* übergeführt in *2,4,5-Trinitro-m-xylol*, F. 90°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 92—96. 1/4. Amsterdam.)

HENLE.

J. J. Blanksma, *Bromierung der Dinitroaniline*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 42; C. 1908. I. 725.) Es wurde die Einw. von Br auf 2,5-, 2,3-, 3,4- und 3,5-Dinitranilin untersucht. Bei Einwirkung von 1 Mol. Br auf *2,5-Dinitroanilin*, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)_2^{2,5}$, in Eisessiglösung entsteht *2,5-Dinitro-4-bromanilin*, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2^{2,5}Br^4$, gelbe Krystalle aus A., F. 186°, eine Verb., die auch aus *4-Brom-3-nitroacetanilid*, $C_6H_3(NHCOCH_3)(NO_2)^2Br^4$, F. 145°, erhalten werden kann. Wird nämlich letztgenannter Körper der Einw. von $HNO_3 + H_2SO_4$ unterworfen, so resultieren *4-Brom-2,5-dinitroacetanilid*, $C_6H_3(NHCOCH_3)(NO_2)_2^{2,5}Br^4$, farblose Krystalle aus A. vom F. 152°, und *4-Brom-2,3-dinitroacetanilid*, $C_6H_2(NHCOCH_3)(NO_2)_2^{2,3}Br^4$, farblose Nadeln aus A. vom F. 185°; erstere ergeben bei der Verseifung mittels konz. H_2SO_4 *2,5-Dinitro-4-bromanilin*. Bei weiterer Einw. von Br auf *2,5-Dinitro-4-bromanilin* in Eisessiglsg. resultiert *2,5-Dinitro-4,6-dibromanilin*, $C_6H(NH_2)(NO_2)_2^{2,5}Br_2^{4,6}$, F. 140°. — *4-Brom-2,3-dinitroacetanilid* liefert bei der Verseifung mittels konz. H_2SO_4 *4-Brom-2,3-dinitroanilin*, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2^{2,3}Br^4$, F. 158°; dieser Körper gibt bei weiterer Bromierung *4,6-Dibrom-2,3-dinitranilin*, $C_6H(NH_2)(NO_2)_2^{2,3}Br_2^{4,6}$, F. 100°.

Bei Einw. von 1 Mol. Br auf *2,3-Dinitroanilin* in Eisessiglsg. entsteht *6-Brom-2,3-dinitranilin*, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2^{2,3}Br^6$, dunkelrote Krystalle aus A., F. 158°; weitere Einw. von Br ergibt *4,6-Dibrom-2,3-dinitranilin*, F. 100°.

Bei Einw. von Br auf *3,4-Dinitranilin* in Eisessiglsg. entsteht *6-Brom-3,4-dinitranilin*, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)_2^{3,4}Br^6$, hellgelbe Krystalle aus A., F. 186°; weitere Einw. von Br ergibt *2,6-Dibrom-3,4-dinitranilin*, $C_6H(NH_2)(NO_2)_2^{3,4}Br_2^{2,6}$, gelbe Krystalle vom F. 201°. — Acetyliert man *6-Brom-3-nitranilin* und unterwirft das Acetylderivat (farblose Krystalle, F. 183°) der Einw. von $HNO_3 + H_2SO_4$, so resultiert *6-Brom-3,4-dinitroacetanilid*, $C_6H_2(NHCOCH_3)(NO_2)_2^{3,4}Br^6$, farblose Krystalle aus A. vom F. 165°, die bei der Verseifung mittels konz. H_2SO_4 gleichfalls *6-Brom-3,4-dinitranilin* (F. 186°) liefern.

Bei Einw. von Br auf *3,5-Dinitranilin* entsteht *2-Brom-3,5-dinitranilin*, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2^{3,5}Br^2$, F. 180°. Durch Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 150° wird diese Verb. in *3,5-Dinitro-1,2-diaminobenzol*, F. 215°, verwandelt; mit überschüssigem Br verbindet sie sich zu *2,4,6-Tribrom-3,5-dinitranilin*, $C_6(NH_2)(NO_2)_2^{3,5}Br_3^{2,4,6}$, F. 235°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 97—104. 1/4. Amsterdam.)

HENLE.

Fritz Ullmann und Karl Jüngel, *Über Aminoxydiphenylamine*. Das von ULLMANN und DAHMEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3744; C. 1908. II. 1862) beschriebene Verf. zur Darst. des p-Nitrodiphenylamins hat sich für die Gewinnung von Nitro-, resp. Aminoxydiphenylamine bewährt.

Die p-Chlornitrobenzol-o-sulfosäure erhält man zweckmäßig durch 6-stdg. Erhitzen von 157,5 g Chlornitrobenzol mit 200 cem rauchender H_2SO_4 (20% Schwefelsäureanhydrid) auf 160°. — *4-Nitro-4'-oxydiphenylamin-2-sulfosäure*, $SO_3H \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Das K-Salz, $K \cdot C_{12}H_{10}O_6N_2S$, entsteht beim Kochen einer mit Pottasche neutralisierten wss. Lsg. von Chlornitrosulfosäure mit salzsaurem p-Aminophenol und Kreide; rote Nadeln aus W.; ll. in W. mit gelber Farbe, l. in Eg., wl. in A. und Aceton. — Das Ba-Salz, $Ba(C_{12}H_{10}O_6N_2S)_2$, wird aus der Sulfosäure, salzsaurem p-Aminophenol und $BaCO_3$ in sd. wss. Lsg. erhalten; orangegelbe Nadeln aus W.;

ll. in sd. W., wl. in A.; die wss. Lsg. färbt sich mit Alkalien rotbraun. — Gibt man zu einer aus Chlornitrobenzolsulfosäure, salzsaurem p-Aminophenol und CaCO_3 in sd. W. gewonnenen Lsg. Salmiak und reduziert mit Zinkstaub, so erhält man die *4-Amino-4'-oxydiphenylamin-2-sulfosäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$; Nadeln aus W.; ll. in h. W., wl. in Eg. und A.; die Lsg. färbt sich mit verd. NaOH an der Luft blau, mit FeCl_3 erst rotbraun, dann violett. — Beim Erwärmen der Nitrooxydiphenylaminsulfosäure mit verd. H_2SO_4 oder beim Kochen mit rauchender HCl entsteht das *4-Nitro-4'-oxydiphenylamin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$; rotbraune Blättchen aus sd. W., F. 183°; ll. in A. und Eg., l. in Ä. mit oranger Farbe, wl. in Bzl., kaum l. in CCl_4 und Lg.; l. in NaOH mit rotbrauner Farbe. — *4-Nitro-4'-methoxydiphenylamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$; aus dem Amin durch Dimethylsulfat. Gelbbraune, stahlblau irisierende Nadeln, F. 151°; swl. in W., wl. in Ä., l. in Bzl. und A. mit gelber Farbe. — *p-Toluolsulfester*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$; aus dem Amin in NaOH durch p-Toluolsulfchlorid auf dem Wasserbade. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 143°; unl. in W., wl. in Lg., l. in sd. Bzl., ll. in Eg., A., Pyridin. — Das *4-Amino-4'-oxydiphenylamin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, wird aus dem Nitrooxydiphenylamin in sd. wss. Lsg. durch Salmiak und Zinkstaub oder besser aus der Aminooxydiphenylaminsulfosäure durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, bezw. durch Kochen mit starker HCl und etwas SnCl_2 gewonnen; Blättchen aus W. oder Toluol, F. 166°; swl. in Lg., wl. in sd. W., ll. in Eg., A., Aceton; die anfangs farblose Lsg. in verd. Alkalien färbt sich rasch blau. — $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. In h. W. ll., weniger l. in A., kaum l. in Eg. — *Diacetylverb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$. Blättchen aus Toluol, F. 141°; wl. in sd. W. und Bzl., ll. in A.

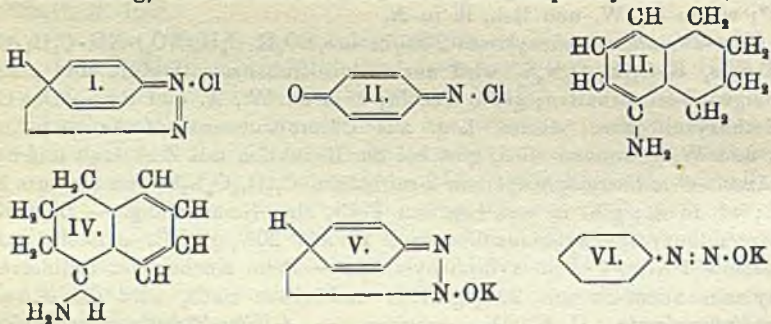
4-Nitro-4'-methoxydiphenylamin-2-sulfosäure, $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Das *K-Salz*, $\text{K} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$, wird aus Chlornitrobenzolsulfosäure und p-Anisidin nach obigem Verf. erhalten; gelbe Nadeln; l. in sd. W., A. und Eg. — Das *Ca-Salz* der Methoxysulfosäure, dessen Lsg. aus Chlornitrobenzolsulfosäure, p-Anisidin, CaCO_3 und W. gewonnen wird, gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak die *4-Amino-4'-methoxydiphenylamin-2-sulfosäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$; fast farblose Nadeln aus W.; wl. in A.; gibt in wss. Lsg. mit FeCl_3 eine Blaufärbung. — Beim Kochen des nitromethoxydiphenylaminsulfosäuren K mit 20%ig. HCl entsteht das oben beschriebene 4-Nitro-4'-methoxydiphenylamin. — Beim Kochen der Aminomethoxydiphenylaminsulfosäure mit 20%ig. HCl und etwas SnCl_2 wird das *4-Amino-4'-methoxydiphenylamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_2$, erhalten. — *4-Nitro-2'-methoxydiphenylamin-2-sulfosäure*. Das *K-Salz*, $\text{K} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$, erhält man, wenn man Chlornitrobenzolsulfosäure mit o-Anisidin, CaCO_3 und Glycerin auf 175–185° erhitzt und zu der mit W. verd. Schmelze Pottasche hinzufügt; gelbe Nadeln aus W.; wl. in A. und Aceton, unl. in Ä. — Aus dem K-Salz wird durch Reduktion mit Zinkstaub die *4-Amino-2'-methoxydiphenylamin-2-sulfosäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, gewonnen; fast farblose Nadeln aus W.; ll. in W.; färbt sich an der Luft blau. — *4-Nitro-2'-methoxydiphenylamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$; aus dem K-Salz durch sd. 20%ig. HCl erhalten. Gelbe Nadeln mit stahlblauem Oberflächenschimmer aus Bzl. + Lg., F. 111°; swl. in W. und Lg., l. in A. und Bzl. mit gelber Farbe. — *4-Amino-2'-methoxydiphenylamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_2$; aus der vorstehenden Nitroverb. durch Zinkstaub und NH_4Cl oder aus der Aminomethoxydiphenylaminsulfosäure durch verd. HCl dargestellt. Schwach rosa gefärbte Nadeln aus Lg., F. 80°; wl. in sd. W., l. in Bzl., ll. in A. und Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1077–83. 24/4. [11/3.] Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

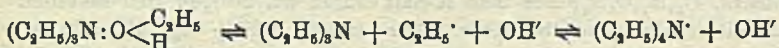
J. C. Cain, *Über die Konstitution der Diazonium- und Ammoniumsalze. (Eine Antwort an Herrn Hantzsch.)* (Vgl. S. 738.) Im Gegensatz zu der Anschauung von HANTZSCH, daß chinoide Stoffe in ihrem Verhalten im schärfsten Gegensatz zu

den Diazoniumsalzen stehen, demonstriert Vf. durch einen Vergleich des *Benzoldiazoniumchlorids* (I.) mit dem *p-Benzochinonchlorimid* (II.) die weitgehende Ähnlichkeit beider Körperklassen. I. ist l. in W., II. l. in h. W.; beim Erhitzen mit W. werden beide zers., wobei die Spaltung des Moleküls an dem doppelt an C gebundenen N-Atom stattfindet. Durch Einw. von konz. HCl gibt I. Chlorbenzol, II. Chlorphenol; I. explodiert beim Erhitzen, II. oberhalb 85°. Ferner finden die Additionsprodd. von Chinonen und Brom ihr Gegenstück bei den Diazoniumsalzen, z. B. im Diazobenzolperbromid. Des Vfs. neue chinoide Formeln ermöglichen eine Erklärung der Konstitution dieser Additionsprodd.; wahrscheinlich sind sie ähnlich konstituiert wie das Chinondibromid. Daß bei diesen Verbb. keine Isomerie (etwa $\text{ArN}_2\text{Cl} + \text{Br}_2$ und $\text{ArN}_2\text{Br} + \text{BrCl}$) sich auffinden ließ, ist verständlich in Anbetracht der leichten Beweglichkeit der Halogenatome im Diazobenzolring, der zufolge die stabilste Gruppierung entsteht.

Bezüglich der Reduktion der Diazoniumsalze handelt es sich nicht darum, ob die Bindung zwischen den beiden N-Atomen verändert wird, sondern ob sie gänzlich gelöst wird (was nach dem Vf. nur durch energische Reduktionsmittel möglich ist). Demnach läßt sich die Schlußfolgerung von HANTZSCH, daß, falls des Vfs. Formel zutrifft, ein Diamin entstehen müßte, nicht länger aufrecht erhalten. — Die Nichtexistenz aliphatischer Diazoniumsalze kann man erklären durch die Unmöglichkeit chinoider Konfiguration; die auf die Unbeständigkeit der durch höhere Alkyle substituierten Diazoniumsalze sich gründende Beweisführung von HANTZSCH ist nicht stichhaltig, weil sie sich auf die ar- u. ac-Naphthylamine (III. u. IV.)



nicht übertragen läßt. III. liefert ein Diazoniumsalz, IV. nicht; dieses Verhalten kann man nicht durch die BLOMSTRANDSche Formulierung erklären, wohl aber durch des Vfs. Theorie; denn nur bei III. ist die B. eines chinoiden Systems möglich. — Daß sich syn- und anti-Diazotate chemisch nur graduell, aber nicht prinzipiell unterscheiden, steht im Einklang mit der Formulierung V. und VI. — Ammoniumtheorie. Es ist nicht zulässig, die Gleichung:



deswegen als unmöglich zu bezeichnen, weil A. und Trialkylamin sich nicht miteinander vereinigen; es handelt sich um Ionen, u. die genannte Rk. würde zweifellos erfolgen, wenn es gelänge, den A. zur Dissoziation zu bringen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1208—11. 24/4. [3/3.] London.) JOST.

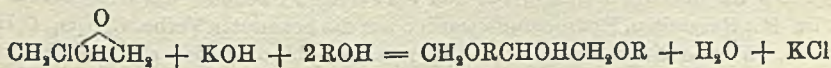
Geoffrey Martin und Frederic Stanley Kipping, *Benzyl- und Äthyl-derivate des Siliciumtetrachlorids*. Benzyl-derivate des Siliciums erhält man, in Abänderung einer früher (ROBINSON, KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 93. 439; C. 1908. I. 1687) beschriebenen Darstellungsmethode, wenn man Benzylchlorid zu Mg tropfen

läßt, das mit einer äth. Lsg. von Siliciumtetrachlorid überschichtet ist, nachdem man die Rk. durch etwas Benzylmagnesiumchlorid eingeleitet hat; die Aufarbeitung der Prodd. geschieht wie früher; die stets gleichzeitig entstehenden Mono-, Di- u. Tribenzyl-derivate werden durch Fraktionieren getrennt. *Benzylsiliciumtrichlorid*, $C_7H_7 \cdot SiCl_3$, farblose Fl., Kp_{100} 140–142°. *Dibenzylsiliciumdichlorid*, $(C_7H_7)_2SiCl_2$, F. 50 bis 52°, Kp_{100} 241–245°. *Tribenzylsilicylchlorid*, $(C_7H_7)_3SiCl$, F. 141°, Kp_{100} ca. 300 bis 360°. — Tribenzylsilicylchlorid wird durch W. langsam in Tribenzylsilicol verwandelt, das beim Erhitzen mit konz. HCl *Tribenzylsilicyloxyd*, $C_6H_4OSi_2 = [(C_7H_7)_3Si]_2O$, rhombische Tafeln aus Chlf. + PAe., F. 205°, ll. in Chlf., wl. in PAe., A., liefert. Beim Erhitzen auf 150° oder mit Essigsäureanhydrid tritt die Oxydbildung nicht ein; ein Zurückverwandeln des Oxyds in das Silicol oder Chlorid scheint nicht möglich zu sein. Dagegen erhält man das Chlorid aus dem Silicol beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid eine Rk., die wohl auf die relativ starken basischen Eigenschaften des Silicols zurückzuführen ist. Ebenso verhält sich auch Triphenylsilicol gegen diese Agenzien, mit denen es *Triphenylsilicylchlorid*, Kristalle aus PAe., F. 88–89°, nicht aber, wie früher angenommen, Triphenylsilicylacetat (KIPPING, LLOYD, Journ. Chem. Soc. London 79. 449; C. 1901. I. 999) liefert.

Silicophenyllessigsäure (Benzylmetakieselsäure), $C_7H_7O_2Si = C_7H_7 \cdot SiO_2H$, aus Benzylsiliciumtrichlorid und W., gelbe, leimähnliche M., die bei 70° ganz fl. wird, unl. in k. W., wl. in A., Methylalkohol, ll. in Ä., Essigester, Aceton, Anilin, Phenylhydrazin; ist beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid beständig. — *Benzylorthokieselsäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_3Si = C_7H_7 \cdot Si(OC_2H_5)_2$, aus Benzylsiliciumtrichlorid und absol. A., farbloses Öl, Kp_{768} 250–256°, Kp_{70} 170–175°; als Nebenprod. desselben entsteht *Benzyläthoxy-silicyloxyd*, $C_{21}H_{34}O_3Si_2 = [C_7H_7 \cdot Si(OC_2H_5)_2]_2O$, gelbes Öl, Kp_{75} 256–260°, unl. in W., l. in A. Konz. KOH zers. alle Benzylverb. in Toluol und Kieselsäure. Verss., zwei Si-Atome durch Einw. von Na auf Tribenzylsilicylchlorid direkt miteinander zu verknüpfen, hatten keinen Erfolg.

Bei der Rk. zwischen 2 Mol. Äthylmagnesiumbromid und Siliciumtetrachlorid entsteht nur wenig *Diäthylsiliciumdichlorid*, $Kp.$ 128–130°, das nur durch wiederholtes Fraktionieren vom Äthylsiliciumtrichlorid, $Kp.$ 100° (Journ. Chem. Soc. London 91. 214; C. 1907. I. 1192), und Triäthylsilicylchlorid, $Kp.$ 143°, getrennt werden kann; außer diesen entstehen noch nichtflüchtige Prodd., aus denen man nach der Behandlung mit W. die ganz unl. Verb. $C_2H_5O_4Si_2$ als gelbe, feste Substanz isolieren kann, die sich in w. KOH unter H-Entw. löst; aus dieser Lsg. fällt verd. H_2SO_4 Verb. $C_2H_5O_4Si_2$ (?). — *Diäthylsiliciumdichlorid* wird durch k. W. sofort in *Diäthylsilicon*, $C_4H_{10}OSi = (C_2H_5)_2SiO$, Öl, verwandelt, das in Bzl. u. Chlf. stark polymerisiert ist; das Hydrat scheint nicht zu existieren. — Alle diese Si-Verb. haben völlig andere Eigenschaften als die entsprechenden C-Verb. (Journ. Chem. Soc. London 95. 302–14. März. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

V. Zunino, *Einwirkung von Kalilauge auf das Epichlorhydrin bei Gegenwart einwertiger Phenole*. Die durch Lösen der betreffenden Phenole in w. KOH erhaltenen K-Salze verhalten sich gegen Epichlorhydrin wie die Alkoholate (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 6. II. 348; 9. I. 309; C. 98. I. 237; 1900. II. 32) nach der Gleichung:



in der R das Radikal eines einwertigen Phenols (Phenol, m-Kresol, o-Kresol, Thymol und Carvakrol) bedeutet. Die Rk. ist sehr lebhaft, auch in der Kälte, aber die Ausbeute gering.

Experimenteller Teil. *Diphenoläther*, $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_2OC_6H_5)_2CHOH$. B. Bei vorsichtigem Zusatz von Epichlorhydrin zur Lsg. von Phenol und KOH. Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 287—288°. — *Di-o-kresoläther*, $C_{17}H_{20}O_3$. B. Aus der auf dem Wasserbade bereiteten Lsg. von KOH und o-Kresol auf vorsichtigen Zusatz von Epichlorhydrin. Gelbliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 296°. Der entsprechende *m*-Äther (Ausbeute 30%) bildet eine gelbe Fl. $C_{17}H_{20}O_3$, Kp. 253—254°. — *Dithymoläther*, $C_{23}H_{32}O_3$. Dieser Äther entsteht, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Äthern, erst bei 70—75° bei mehrstündigem Erhitzen von Thymolkalium mit Epichlorhydrin am Rückflußkühler. Fl., Kp. 215°. — *Dicarvakroläther*, $C_{23}H_{32}O_3$. B. Leichter als sein Isomeres. Fl., Kp. 245—246°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 254—56. 7/3.* [1908.] 1909. Savona. K. Techn. Inst.)
 ROTM-Cöthen.

Achille Tagliavini, *Neue Salze der Guajacolsulfosäure*. *Guajacolsulfosaures Phenokoll* wurde aus molekularen Mengen Phenokoll, in Ä. gel., u. Guajacolsulfosäure, konz. in A. gel., hergestellt. Rötlichweißes Pulver, wl. in W., l. in A., unl. in Ä., F. 183°. Es reagiert gegen Lackmus neutral. Die wss. Lsg. des Salzes färbt sich mit 1%ig. Chromsäurelsg. dunkelbraun, mit $FeCl_3$ grünblau, mit Br-W. braun. — *Guajacolsulfosaures Euchinin*. Vf. geht von basischem *Euchininsulfat* aus, das er durch Einwirkenlassen von n. H_2SO_4 auf in W. suspendiertes Euchinin erhält. Beim Verdampfen dieser Lsg. wird ein Salz von der Formel: $C_{23}H_{28}O_4N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ erhalten. Dieses Salz setzt sich in wss. Lsg. mit dem guajacolsulfosaurem Ba (molekulare Mengen) zu $BaSO_4$ und guajacolsulfosaurem Euchinin um. Letzteres ist eine ölige M., die, bei 60° getrocknet, sich pulvern läßt. Das Pulver ist schmutzigweiß, von schwach bitterem Geschmack, l. in W., A., wl. in Ä., F. 84°. Aus wss. Lsgg. fallen Alkalien Euchinin, $FeCl_3$ erzeugt blaugüne Färbung. — *Guajacolsulfosaures p-Phenetidin*, entsteht durch Zusammenbringen der äth. Lsgg. der Komponenten in Form von graurötlichen Flocken, die u. Mk. krystallinisch erscheinen. Die Verb. ist in W., A. l., fast unl. in Ä., sie schmilzt bei 186 bis 188° unter Schwärzung. In wss. Lsg. wird durch KOH Phenetidin abgespalten, mit $FeCl_3$ tritt eine blaugüne, in Violett übergehende Färbung ein. (Boll. Chim. Farm. 48. 6—9. Januar 1909. [15/9. 1908.] Casena. Analyt.-chem. Lab. d. Bürger-spitalapotheke.)
 HEIDUSCHKA.

Kurt H. Meyer, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Additionsprodukte von Phenolen an Chinone*. Vf. hat eine Anzahl von neuen Phenochinonen dargestellt und dadurch die Kenntnis der stöchiometrischen Verhältnisse, nach denen sich Chinone und Phenole vereinigen, wesentlich erweitert. Entgegen der herrschenden Anschauung, daß 1 Mol. Chinon sich stets mit 2 Mol. eines einwertigen, dagegen nur mit 1 Mol. eines zweiwertigen Phenols verbinde, hat Vf. Körper isoliert, die 1 Mol. eines einwertigen Phenols auf 1 Mol. Chinon enthalten. Benzochinon bildet mit 1 Mol. Chlorphenol eine orange, mit 2 Mol. eine dunkelrotbraune Verb.; die entsprechenden Verbb. mit α -Naphthol sind dunkelrot, bezw. tiefdunkelbraun; mit 1 Mol. β -Naphthol entsteht ein fast schwarzes Additionsprod. Gewöhnliches Phenol lieferte stets nur das bekannte Phenochinon, $C_6H_4O_2 \cdot (C_6H_5 \cdot OH)_2$. Beim Brezocatechin ist die Verb. mit 1 Mol. bedeutend dunkler als die mit 2 Mol. (bereits von SIEGMUND dargestellt), während bei den einwertigen Phenolen das Umgekehrte der Fall ist. Mit Resorcin u. Hydrochinon wurden nur die bekanntesten Verbb. $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4O_2$ erhalten. Vom α -Naphthochinon und Phenanthrenchinon ließen sich Verbb. mit je 1 Mol. α -Naphthol neu gewinnen. — Die Beobachtungen sprechen zugunsten der Ansicht, daß man es hier mit lockeren Additionsverbb. zu tun hat, deren Bestandteile durch Partialvalenzen verknüpft sind. Die Substanzen scheinen verwandt zu

sein mit den kürzlich vom Vf. dargestellten halochromen Salzen der Chinone mit gewissen Metallchloriden.

Phenochinone des Benzochinons. *Verb.* $C_6H_4O_2, C_6H_4Cl \cdot OH$, aus der h. Benzinlsg. der Komponenten; orangefelbe Nadeln, die bei 85° zu einer orangefelben, bei höherer Temp. hellgelben Fl. schm. In der Verb. wurde das Chinon mittels KJ u. Thiosulfat titrimetrisch bestimmt. — *Verb.* $C_6H_4O_2(C_6H_4Cl \cdot OH)_2$, dunkelrotbraune Nadeln; F. 72° ; liefert beim Erwärmen mit Bzn. die vorige Verb. und entsteht aus ihr durch Einw. von Chlorphenol. — *Verb.* $C_6H_4O_2, C_6H_4BrOH$, orangerote Nadeln; F. 77° . — *Verb.* $C_6H_4O_2, (C_6H_4BrOH)_2$, dunkelrotbraune Nadeln; F. 62° ; Schmelzfluß orange; beim Abkühlen entsteht zunächst die vorige Verb. — Verbindungen mit α -Naphthol. *Verb.* $C_6H_4O_2, C_{10}H_7 \cdot OH$, aus den Komponenten in CS_2 ; dunkelrote Blättchen; F. ca. 100° unter Zers. — *Verb.* $C_6H_4O_2, (C_{10}H_7 \cdot OH)_2$, dunkelbraune Nadeln; F. unscharf 120° unter Zers. — *Verb.* $C_6H_4O_2, C_{10}H_7 \cdot OH$ (β -Naphthol), fast schwarze, im durchfallenden Licht rote Blättchen aus der Lsg. der Komponenten in viel Bzn.; F. 85° . — *Verb.* $C_6H_4O_2, C_6H_5O_2$ (mit Brenzcatechin), lange, dunkelgrüne, im durchfallenden Licht rote Nadeln aus Ä. beim Abdunsten; beginnt schon unter 100° zu schm., ist aber erst bei 150° völlig fl. — *Verb. des α -Naphthochinons mit α -Naphthol*, $C_{16}H_{12}O_2, C_{16}H_7 \cdot OH$, rote Nadeln aus Bzn., F. 97° . α -Naphthochinon läßt sich wie Benzochinon titrieren. — β -Naphthochinon färbt sich zwar mit manchen Phenolen in Bzn. dunkler, doch konnte kein Additionsprod. isoliert werden. — *Verb. des Phenanthrenchinons mit α -Naphthol* (1 Mol.); rote Blättchen; F. 139° ; wird durch A. u. Ä. momentan zers., wobei α -Naphthol in Lsg. geht, u. das Chinon zurückbleibt. Dieses Verhalten wurde zur Analyse benutzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1149—53. 24/4. [11/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XIII. Mitteilung. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1928; C. 1908. II. 247.) I. Benzaldehyd. In Ergänzung früherer Versuche (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 12. I. 235; C. 1903. I. 1397) und der von MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 376; C. 1907. I. 33) mitgeteilten Ergebnisse haben Vff. 100 g Benzaldehyd vom 19/5. 1905 bis 30/10. 1907 dem Licht ausgesetzt und dabei erhalten a) 0,8 g weiße Krystalle, F. 245 — 246° , identisch mit dem von MASCARELLI beschriebenen Trimeren, b) unveränderten Benzaldehyd, c) *Benzoessäure*, d) *Hydrobenzoin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, F. 136° . Die B. von c) u. d) schrieben Vff. früher der Ggw. geringer Mengen W. zu, doch entstanden diese Körper auch bei Insolation von möglichst wasserfreiem Benzaldehyd. e) Ein *Harz* (82,5 g) von der Zus. des Aldehyds, für das frühere Bestst. in Bzl. die Formel $9C_7H_6O$ ergeben hatten. In Eg. ergab das aus Bzl.-Lsg. durch mehrmaliges Fällen mit PAe. und schließlich mit Ä. gereinigte Harz, nach dem Trocknen bei 100° ein weißes Pulver, F. 160 — 170° , mit Mol.-Gew. $4C_7H_6O = C_6H_5COC(C_6H_5)OHC(C_6H_5)OHCHOH(C_6H_5)$. Für diese von den Vff. angenommene Ketonformel spricht das bei kurzem Erhitzen aus einer Lsg. von 3 g Harz in 90 ccm Eg. mit 3 g Semicarbazidchlorhydrat u. 3 g Natriumacetat in 10 ccm Eg. (mit der Hälfte des Volumens W. verd.) erhaltene *Monosemicarbazon* $4C_7H_6O, CON_2H_2$.

II. Dibenzalaceton und Alkohol. Bei der Insolation von 45 g des Ketons in 225 ccm A. vom 4/6. bis 22/10. 1908 wurden 40 g Harz erhalten, aus dem durch Fällen der äth. Lsg. mit PAe. ein weißes Pulver der Zus. $C_{17}H_{12}O$, vielleicht $(C_{17}H_{12}O)_3$, F. 125 — 135° , erhalten wurde. — III. Verhalten von Safrol und Isosafrol in Gegenwart von Jod. Während Safrol fast ganz unverändert bleibt, gibt Isosafrol (38 g) bei Ggw. von Jod dem Lichte vom 14/1. 1907 bis 1/1. 1908 ausgesetzt, ein braunes Harz (34 g), aus dem 3 g *Diisosafrol*, F. 145 — 146° (vergl. ANGELI und MOLA (Gaz. chim. ital. 24. 128; C. 94. II. 745), abgeschieden

werden konnten. — IV. Verhalten von Methyl- und Isomethyleugenol in Gegenwart von Jod. Auch in diesem Falle war, wie in dem eben beschriebenen, die Allylgruppe beständiger als die Propenylgruppe. Das Methyleugenol blieb bei der Insolation vom 15/1. 1907 bis 6/2. 1908 unverändert, die Isoverb. (35 g) gab dagegen ein Harz (32,9 g), aus dem ein *Diisomethyleugenol*, F. 96°, entgegen den bisherigen Literaturangaben, isoliert wurde. — V. Benzaldehyd und Safrol, bezw. Isosafrol. Bei der Belichtung vom 7/1. 1907 bis 1/1. 1908 wurden von 16 g Safrol, bezw. Isosafrol mit je 10 g Benzaldehyd 21, bezw. 18 g eines harzartigen Rückstandes erhalten, aus dem im Falle des Safrols eine Verb. der Zus. $C_7H_6O, C_{10}H_{10}O_2$, F. 150—180°, und im Falle des Isosafrols eine Verb. gleicher Zus., weißes, amorphes Pulver, F. 170—180°, isoliert wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 216—20. 7/3.*)
ROTH-Cöthen.

A. Angeli und V. Castellana, *Neue Untersuchungen über die Aldehydverbindungen*. (Forts. von S. 147.) Die Rk. mit *Dioxyammoniak*, $NH(OH)_2$, ist negativ mit Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und auch mit Vanillin, ferner mit Protocatechualdehyd und seinem Carbonat. *m-Oxybenzaldehyd* liefert dagegen in wss. alkal. Lsg. mit etwas überschüssiger Benzolsulfohydroxamsäure die *m-Oxybenzhydroxamsäure*, $C_6H_4[C(OH)OH](OH)^2$, Krystalle (aus Ä. u. dann Essigester), F. gegen 72°, ll. in w. W.; Cu-Salz, grünlich, an der Luft sich rosa färbend. Die S. gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung und liefert mit verd. sd. H_2SO_4 Hydroxylamin u. m-Oxybenzoesäure. Zum Vergleiche wurde die m-Oxybenzhydroxamsäure noch aus m-Oxybenzoesäureäthylester bei Ggw. von Natriumäthylat und Hydroxylamin in alkoh. Lsg. dargestellt. Dieses Verhalten des m-Oxybenzaldehyds im Vergleich zu seinen reaktionsunfähigen Isomeren bestätigt die schon früher beobachtete Regel, daß die Aldehyde, die nach der Methode von REIMER u. TIEMANN, d. h. durch Einw. von Chlf. in Ggw. von Alkali entstehen, die Rk. mit Dioxyammoniak nicht geben. Dasselbe gilt nach den Vff. auch für Aldehyde der Pyrrol- u. Indolgruppe. Die Alkyläther der aromatischen Oxyaldehyde, die nicht mehr Hydroxylwasserstoff enthalten, reagieren normal gegen Dioxyammoniak. Bei Ggw. von Hydroxyl in m-Stellung zur Aldehydgruppe ist die Rk. auch positiv. Als Derivat des m-Oxybenzaldehyds reagiert das Isovanillin, $C_8H_8(COH)(OH)^2(OCH_3)^2$ mit $NH_2(OH)_2$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 221—25. 7/3.* Florenz. K. Inst. di studii superiori.)
ROTH-Cöthen.

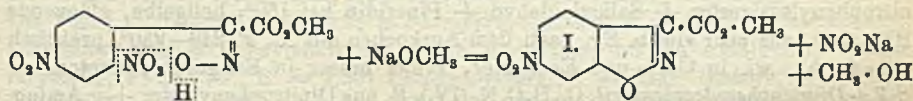
M. Nierenstein, *Zur Konstitutionsfrage des Tannins*. (V. Mitteilung.) (IV.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3015; C. 1908. II. 1351; vgl. auch S. 748.) Eine weitere Unters. des Acetylleukotannins, bei der das durch Reduktion und auch das in dem Tanningemenge natürlich vorkommende Prod. getrennt bearbeitet wurde, und deren Ergebnisse aus dem experimentellen Teil zu ersehen sind, macht es mit den schon früher mitgeteilten Erfahrungen mit dem Handelstannin, dem Tannin (Digallussäure) u. dem Leukotannin sehr wahrscheinlich, daß man es im Tanningemenge (Handelstannin) mit zwei, zwar nahe verwandten Prodd. zu tun hat, u. daß dieselben allem Anschein nach als *Digallussäure* (3-Galloylestergallussäure) und *Leukotannin* (3- α -Oxygallyläthergallussäure) aufzufassen sind.

Experimenteller Teil. Bei der Verseifung des *Acetylleukotannins* durch 3stdg. Kochen am Rückflußkühler mit verd. H_2SO_4 entstehen *Gallusaldehyd* und *Gallussäure*, $C_7H_6O_6$. Ersterer wurde durch vorhergehendes Methylieren mit Dimethylsulfat als *Trimethylgallusaldehyd*, $C_{10}H_{12}O_4$ identifiziert; farblose Blättchen, aus Lg., F. 72—74°; *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{17}O_5N_3$, Nadeln, F. 203—204°; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}O_4N_3$, farblose, grünlich fluoreszierende Schuppen, F. 220—222°. — Bei der Oxydation des Acetylleukotannins in essigsaurer Lsg. durch Kochen

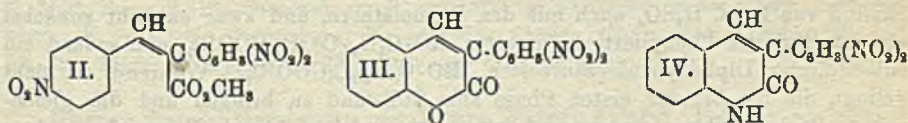
mit Kaliumpersulfat u. verd. H_2SO_4 entsteht neben *Ellagsäure*, $C_{14}H_6O_8$ in geringer Menge, die wahrscheinlich der Gallussäure entstammt, ein tiefrotes, amorphes Pulver, das bei der Zn-Staubdest. *Naphthalin* liefert und Verbrennungswerte gibt, die auf einen höheren Gehalt an C als Pupurogallin u. Purpurogallincarbonsäure schließen lassen; Vf. nennt es *Purpurotannin*, I. in Alkali, wird beim Ansäuern wieder rot ausgefällt. — Bei der Oxydation von Acetylleukotannin in wss. Lsg. bei Ggw. von verd. H_2SO_4 mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbade erhält man *Trioxylglutarsäure*, $C_6H_8O_7$, Tafeln aus Aceton, F. 152° , die bei der Reduktion mit Natriumamalgam glatt *Glutarsäure*, $C_6H_8O_4$, lieferte, monokline Täfelchen, aus A. und Chlf., F. $97-98^\circ$. Die B. der Trioxylglutarsäure läßt auf eine zusammenhängende, 3 Hydroxyle enthaltende Kohlenstoffkette schließen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1122—26. 24/4. [15/3.] Liverpool. Runcorn Research Lab. School of Tropical Medicine.) BUSCH.

W. Borsche, *Über α -Dinitrophenylacetessigester und verwandte Verbindungen.*

II. (I. vergl. S. 997.) Da Vf. bei der Weiterführung seiner Studien über den α -2,4-Dinitrophenylacetessigester etc. zu einer erneuten Unters. der 2,4-Dinitrophenyllessigsäure veranlaßt wurde, hat er auch Verss. darüber angestellt, ob der von der Theorie vorauszusehende Parallelismus zwischen Nitroarylessigestern, $(NO_2)_xAr \cdot CH_2 \cdot CO_2R$, und den β -Ketonsäureestern, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2R$, wirklich existiert, und deshalb das Verhalten des 2,4-Dinitrophenyllessigsäuremethylesters bei der Alkylierung und Acylierung, bei der Einw. salpetriger S. und bei der Kondensation mit aromat. Aldehyden untersucht. Bei der Einw. von salpetriger S. unter bestimmten Bedingungen (vgl. den experimentellen Teil) bleibt die Rk. nicht bei der B. des Dinitrophenylglyoxylsäureesteroxims stehen, sondern es resultiert unter Abspaltung von salpetriger S. in folgender Weise:



der 2-Nitrobenzoxazol- α -carbonsäuremethylester. Da sich auch andere, ähnlich konstituierte Verbb. ebenso verhalten, scheint durch diese Rk. ein gangbarer Weg zu den *Benzisoxazolen* erschlossen zu sein. — Bei der Kondensation des Dinitrophenyllessigesters mit aromat. Aldehyden gelang die Darst. von α -2,4-Dinitrophenyl-p-nitrozimtsäuremethylester (II.), α -2,4-Dinitrophenylcumarin (III.) u. β -2,4-Dinitrophenylcarbostyryl (IV.); die Cumarinbildung verläuft auch glatt nicht nur mit dem o,p-Dinitro-, sondern auch mit o- und p-Mononitrophenyllessigester.



Experimentelles. 2,4-Dinitrophenyllessigsäure, $C_6H_3O_6N_2$, B. aus 56 g Phenyllessigsäure in 240 ccm H_2SO_4 + eine Mischung von 120 ccm H_2SO_4 + 60 ccm HNO_3 (D. 1,5) unter Wasserkühlung, so daß die Temp. 60° nicht überschreitet; farblose Nadelchen, aus h. W., F. $179-180^\circ$ unter lebhafter Gasentw. nach vorherigem Sintern; beim Erhitzen über ihren F. geht sie in 2,4-Dinitrotoluol über. — *Methylester*, B. durch Digerieren der rohen, trocknen S. mit ca. der vierfachen Menge methylalkoh. HCl auf dem Wasserbade und Impfen; lange Nadeln, aus Methylalkohol, F. $82-83^\circ$; gibt beim Lösen in konz. H_2SO_4 u. Zufügen von W. die freie S. zurück, gibt durch 1-stdg. Kochen mit der 5-fachen Menge Anilin das 2,4-Dinitrophenylacetanilid. — Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf eine alkoh. Lsg.

von Natriumdinitrophenylessigsäuremethylester entstand ein Gemisch von α -Dinitrophenylbenzoylessigsäuremethylester, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{CH}_3)$, dinitrophenylessigsäuremethyl und Äthylbenzoat; aus dem Verseifungsprod., das mittels konz. H_2SO_4 erhalten wurde, konnte durch Extraktion mit w. A. das hierin wl. ω -Dinitrophenylacetophenon isoliert werden. — Bei der Einw. von 2,4-Dinitrobrombenzol auf die Na-Verb. des Esters bei Zimmertemp. und Ansäuern mit wenig verd. HNO_3 nach 3-tägigem Stehen resultierte der 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylmethan-7-carbonsäuremethylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_4 = [(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, kaum gefärbte Krystallblätter von rhombischer Begrenzung, aus Chlf. + Methylalkohol, F. 159°; unl. in Methylalkohol, zll. in Chlf. — In ähnlicher Weise wurde aus 2,4-Dinitrophenylacetone, Natriumäthylat und Dinitrobrombenzol das *as*-2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylacetone (2,4,2',4'-Tetranitro-7-acetyldiphenylmethan), $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_9\text{N}_4 = [(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, erhalten; gelbliche, glänzende Nadelchen, aus sd. Äthylacetat, Zers. unter lebhaftem Aufschäumen bei 183°; kaum l. in A., Eg., Chlf., zll. in sd. Äthylacetat; l. in w., wss.-alkoh. NaOH mit intensiv blauvioletter Farbe.

2-Nitrobenzoxazol- α -carbonsäuremethylester, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2$ (I.). B. aus 10 g Dinitrophenylessigsäuremethylester + 6 g frisch dest. Isoamylnitrit, Vermischen mit einer Lsg. von 0,92 g Na in 30 ccm Methylalkohol und Einengen auf dem Wasserbade nach 3-stdg. Stehen; seidenglänzende, gelblichweiße Nadeln, aus sd. Methylalkohol, F. 130—131°. — Bei der Rk. in Äthylalkoh. Lsg. resultiert der entsprechende Äthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$, gelbliche Blättchen, aus A., F. 101—102°. — α -2,4-Dinitrophenyl-*p*-nitrozimtsäuremethylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_3$ (II.), B. aus dem Methyl ester durch Zusammenschmelzen mit *p*-Nitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade, Zusatz von Piperidin und Erhitzen (20 Min.) auf 150°; hellblaue Nadelchen, aus Äthylacetat + A., F. 169—170°. — α -2,4-Dinitrophenylcumarin, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ (III.), B. aus dem Dinitrophenylessigester + Salicylaldehyd + Piperidin bei 150°; hellgelbe, glänzende Blättchen, aus sehr viel h. Eg. nach dem Auskochen mit A., F. 249—250°, praktisch unl. in A., wl. in Chlf. und Essigester, etwas besser in Essigsäure, Aceton. — β -2,4-Dinitrophenylcarbostyryl, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2$ (IV.), B. aus Dinitrophenylester + *o*-Aminobenzaldehyd + wenig Piperidin durch Erhitzen (10 Min.) auf 180°; dunkelgelbe, glänzende Kryställchen, aus Eg., die sich bis 270° nicht sichtbar veränderten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1310—18. 24/4. [31/3.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

A. Guyot und G. Estéva, *Kondensation der Mesoxalsäureester mit den Phenoläthern.* (Forts. von S. 1234.) Die Mesoxalsäureester kondensieren sich unter dem Einfluß von konz. H_2SO_4 auch mit den Phenoläthern, und zwar entsteht zunächst ein substituierter Phenyltartronsäureester, $\text{RO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{COOR})_2$, und sodann ein substituierter Diphenylmalonsäureester, $(\text{RO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{COOR})_2$. Während es nicht gelingt, die Rk. bei der ersten Phase zum Stillstand zu bringen und die gleichzeitige B. des Malonesters auszuschließen, ist es leicht, durch Verwendung eines Überschusses an H_2SO_4 und Phenoläther und durch längere Einwirkungsdauer ausschließlich den Diphenylmalonester zu erhalten. Dargestellt wurden: *p*-Methoxyphenyltartronsäuremethylester, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{COOCH}_3)_2$, durchscheinende Nadeln, F. 118°. — *Di-p*-methoxyphenylmalonsäuremethylester, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$, Blättchen, F. 90°. — *p*-Äthoxyphenyltartronsäuremethylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{COOCH}_3)_2$, Prismen, 112°. — *Di-p*-äthoxyphenylmalonsäuremethylester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$, Blättchen, F. 118°. — *Di-p*-methoxyphenylmalonsäureäthylester, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, Blättchen, F. 72°. — *Di-p*-äthoxyphenylmalonsäureäthylester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, Blättchen, F. 92,5°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 719—20. [15/3.*])

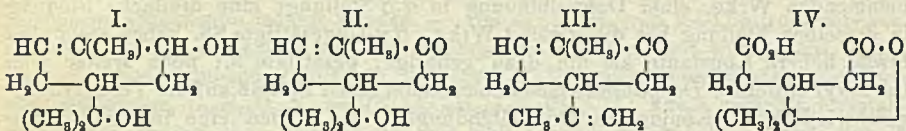
DÜSTERBEHN.

John Joseph Sudborough und James Mylam Gittins, *Esterifizierungskonstanten substituierter Acrylsäuren*. III. Teil. Die Fortsetzung der Untera. über die *Esterifizierungskonstanten ungesättigter Säuren* (Journ. Chem. Soc. London 91. 1033; C. 1907. II. 536) erbrachte eine Bestätigung der früher festgestellten, stark hemmenden Wrkg. einer Doppelbindung in α,β -Stellung; eine dreifache Bindung in derselben Stellung hat die gleiche Wrkg. β,γ -Ungesättigte SS. haben stets eine etwas höhere Konstante als die dazu gehörige, gesättigte S.; noch weiter vom Carboxyl entfernte *Doppelbindungen* haben kaum einen Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit. Konjugierte Doppelbindungen, von denen eine in α,β -Stellung zum Carboxyl steht, vermindern die Konstante noch etwas mehr als die alleinstehende Doppelbindung. Benzoesäure, Cyclohexancarbonsäure u. Phenylessigsäure verhalten sich zueinander wie eine α,β -ungesättigte S. zu einer dialkylierten Essigsäure und einer n., höheren Fettsäure. Die geringe Veresterungsgeschwindigkeit der α,β -ungesättigten Säuren wird sich zu ihrer *Erkennung* neben anderen SS. sowie zu ihrer Isolierung mittels *fraktionierter Veresterung* anwenden lassen.

Experimentelles. Die angegebenen Konstanten K beziehen sich auf Methylalkohol (KAHLBAUM Nr. 1, einmal über Ca destilliert) bei 15° in Ggw. von HCl als Katalysator und sind auf n. HCl korrigiert. Cyclohexancarbonsäure, K = 8,49; Benzoesäure, K = 0,109; Phenylessigsäure, K = 21,8; β -Phenylpropionsäure, K = 20,3; γ -Phenyl-n.-buttersäure, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$, wurde aus Phenyl- β,γ -crotonsäure erhalten, indem man die schwach alkal. Lsg. der Säure bei 80–90° im Laufe von 3 Tagen mit dem 20-fachen der ber. Menge 4%ig. Na-Amalgam behandelte, Krystalle aus PAe., F. 47,5°, K = 24,7; δ -Phenyl-n.-valeriansäure, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$, aus γ,δ -Dihydrocinnamalessigsäure (Phenylpropylenessigsäure) bei der Reduktion mit Na-Amalgam in schwach alkal. Lsg. bei 60–80°, farblose Prismen aus PAe., F. 57–58°, K = 17,01; Furfurylpropionsäure, aus Furfurylacrylsäure, Krystalle aus PAe., F. 57–58°, K = 18,9; α -Phenylpropionsäure, K = 4,20; α -Phenylbenzylessigsäure, aus α -Phenylzimtsäure durch Reduktion mit Na-Amalgam, farblose Krystalle, F. 88–89°, K = 1,56; Undecylensäure, K = 23,0; Ölsäure, K = 23,6; Elaidinsäure, K = 23,6; Erucasäure, farblose Tafeln aus PAe., F. 33°, K = 22,2; Brassidinsäure, aus Erucasäure durch salpetrige Säure, perlmutterglänzende Tafeln aus Chlf. + PAe., F. 59,5–60°, K = 22,5; Phenyl- β,γ -crotonsäure, K = 37,1; Allylessigsäure, K = 19,6; Hydrosorbinsäure, K = 30,2; Phenylpropylenessigsäure (γ,δ -Dihydrocinnamalessigsäure), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, prismatische Nadeln aus CS₂, F. 104°, K = 0,577; Phenyläthylidenpropionsäure (α,δ -Dihydrocinnamalessigsäure), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Tafeln aus PAe., F. 31°, K = 35,5; Cinnamylessigsäure, K 21,0; Cinnamalessigsäure, farblose Prismen aus Bzl., F. 165°, K = 0,318; Sorbinsäure, K = 0,320; α,β -Ölsäure, K = 0,569; Allozimtsäure, K = 0,383; Tetrolsäure, K = 0,553. (Journ. Chnm. Soc. London 95. 315 bis 321. März. Aberystwyth. The EDWARD DAVIES Chem. Lab.) FRANZ.

George Gerald Henderson und James Watson Agnew, *Beiträge zur Chemie der Terpene*. Teil IV. *Die Oxydation des Pinens mit Mercuriacetat*. (Teil III: Journ. Chem. Soc. London 93. 288; C. 1908. I. 1628.) Bei der Oxydation von Pinen mit Mercuriacetat erhielt BALBIANO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3575; C. 1903. II. 1362) ein Oxyketon, das er für 6-Oxy- Δ^8 -menthen-2-on hielt, und dessen Reduktion zu einem Isomeren des Sobrerols ihm nicht gelang. Führt man nun aber diese Oxydation des Pinens bei gewöhnlicher Temp. aus, so erhält man als erstes Prod. racem. Sobrerol (I), das weiterhin zu dem Oxyketon oxydiert werden kann; letzteres ist aber nicht 6-, sondern 8-Oxy- Δ^8 -menthen-2-on (8-Oxycarvotanacetone, II.) (vgl. RUPE u. SCHLOCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1719; C. 1905. I. 1645), denn es liefert bei der Abspaltung von W. durch Oxalsäure ein Gemisch

von Carvon (III.) und Carvacrol bei der Reduktion Sobrerol, bei der Einw. von wss. HJ Carvacrol und bei der Oxydation Terpenylsäure (IV.). Dasselbe Oxyketon hat WALLACH (LIEBIGS Ann. 291. 342) bei der Oxydation von Sobrerol mit CrO₃ in Eg. erhalten und als Δ^0 -Oxydihydrocarvon beschrieben.



Experimentelles. 50 g *Pinen* schüttelt man 10 Tage bei gewöhnlicher Temp. mit einer Lsg. von 350 g Mercuriacetat in 1500 ccm W., neutralisiert dann mit Na₂CO₃ und zieht das Filtrat mit Chlf. aus; der Extrakt erstarrt beim Behandeln mit wenig Bzl. zum größten Teil; *Sobrerol* (I.), farblose Krystalle aus Bzl., F. 131°, liefert in Chlf. mit Br₂ Sobreroldibromid, C₁₀H₁₆Br₂(OH)₂, F. 131—132°, und beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ Pinol, C₁₀H₁₆O, Kp. 183—184°, das in Pinoldibromid, C₁₀H₁₆OBr₂, F. 94°, verwandelt werden kann. Die Oxydation von *Pinen* in Eg. mit HgO ergibt schlechtere Ausbeuten, weil hierbei eine beträchtliche Verharzung eintritt. — 8-Oxycarvotanaceton, C₁₀H₁₆O₂ (II.), Kp.₁₀ 154—155°, Semicarbazon, F. 175—176°, erhält man, wenn man *Pinen* mit wss. Mercuriacetat, wie oben angegeben, bis zum Verschwinden des *Pinens* (3—4 Tage) schüttelt und dann 2 Tage kocht; entsteht auch beim Oxydieren von *Sobrerol* mit wss. Mercuriacetat, in das es bei Einw. von Na auf die feuchte äth. Lsg. wieder übergeht. Beim Erhitzen des Oxyketons mit wasserfreier Oxalsäure auf 80° entsteht in 15 Minuten *Carvon*, C₁₀H₁₄O (IV.), Kp. ca. 225°, Semicarbazon, F. 154—155°, und *Carvacrol*, Kp. 236°. (Journ. Chem. Soc. London 95. 289—94. März. The Glasgow and West of Scotland Technical College. Chemistry Department.) FRANZ.

Marcel Guerbet, *Einwirkung von Ätzkali auf Borneol, Campher und Isoborneol; racemische Campholsäure*. (Vgl. S. 656.) Beim Erhitzen von d- u. l-Borneol mit KOH auf 250—280° bildet sich neben den korrespondierenden Camphole Säuren ein neutrales, krystallinisches Prod., welches aus Borneol und Campher besteht. Diese Umwandlung des Borneols in Campher schließt einen Verlust von H in sich. Andererseits wird in Ggw. von Alkali nascierender H von Campher unter Bildung von Borneol fixiert. Infolgedessen muß hier ein Gleichgewichtszustand zwischen Campher u. Borneol eintreten. Das Verhältnis von Campher u. Borneol schwankt übrigens mit den Versuchsbedingungen; es bildet sich um so weniger Campher, je höher erhitzt wurde und je mehr Campholsäure gebildet, d. h. je mehr H entwickelt wird. — Erhitzt man Campher mit der doppelten Gewichtsmenge frisch geschmolzenem KOH im Rohr auf 280—290°, so erhält man neben etwas Isocampholsäure *Campholsäure* in nahezu theoretischer Ausbeute. — Die *rac. Campholsäure*, welche durch Erhitzen von Isoborneol mit KOH über 250° neben etwas *rac. Campher* u. *rac. Borneol* erhalten wird, krystallisiert aus 80% ig. A. in durchscheinenden, hexagonalen Tafelchen, F. 109°; 100 Teile 80% ig. A. lösen 19,8 Teile dieser Säure. Das Na-Salz der *rac. S.* besitzt 8 Mol. Krystallwasser, das *Anhydrid* schm. bei 66°, das *Amid* bei 90°. Die *rac. Campholsäure* unterscheidet sich also in ihren physikalischen Eigenschaften von ihren optischen Isomeren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 720—22. [15/3*].) DÜSTERBEHN.

Thomas Percy Hilditch, *Der Einfluß konjugierter ungesättigter Gruppen auf die optische Aktivität*. Teil I. Konjugierte ungesättigte Gruppen haben bekanntlich einen großen Einfluß auf die chemischen und physikalischen, besonders auch

auf die optischen Eigenschaften der Körper; und wie zahlreiche, wenn auch nicht alle Beispiele in der Literatur erkennen lassen, wird auch das Rotationsvermögen durch solche Gruppen deutlich erhöht. Nun hat schon RUPE (LIEBIGS Ann. 327. 157; C. 1903. I. 1393) den großen Einfluß der Stellung einer ungesättigten Gruppe zu einem α . Kohlenstoffatom auf das Drehungsvermögen erkannt; durch die vorliegende Unters. wird diese Erfahrung dahin ergänzt, daß der Grad der Konjugation ungesättigter Gruppen u. die größte Annäherung des ganzen konjugierten Systems an die α . Gruppe der Molekel zusammenwirken. So hat der saure Camphersäureisoeugenylster ein größeres Drehungsvermögen als der Eugenylester, weil im ersteren der Benzolkern mit der Äthylengruppe konjugiert ist; andererseits ist aber dieser Unterschied bei den entsprechenden Estern der Campher- β -sulfosäure aufgehoben, weil zwischen der α . Gruppe und den ungesättigten Gruppen die relativ gesättigte Sulfogruppe (Journ. Chem. Soc. London 93. 1618; C. 1908. II. 1571) steht. Im Camphersäureester des Salicylaldehyds äußert sich die Konjugation der Aldehydgruppe gegenüber dem *o*-Kresylester ebenfalls im erhöhten Drehungsvermögen; bei den Campher- β -sulfonaten ist das Verhältnis umgekehrt. Die Aminogruppe scheint ähnlich wie die Sulfogruppe zu wirken, denn die aromatischen Aminderivate dieser SS. zeigen keine charakteristischen Unterschiede der Rotation.

Experimentelles. Zur Darst. der Phenolester wurde das aus äquivalenten Mengen Natriumalkohol und Phenol erhaltene Phenolat in Ggw. von Xylol mit einem geringen Überschuß Camphersäureanhydrid 1 Stde. auf 70–80° erwärmt, das Prod. nach einigen Stunden mit W. ausgezogen u. die wss. Lsg. mit verd. H_2SO_4 angesäuert. *Camphersäure*, $[\alpha]_D^{21} = +46^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Saurer Camphersäureeugenylester*, $C_{20}H_{16}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_{14} \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_3$, farblose Tafeln aus PAe. + Bzl., F. 115°, $[\alpha]_D^{25} = +32,7^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Saurer Camphersäureisoeugenylester*, $C_{20}H_{16}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_{14} \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$, weißes Krystallpulver aus 2 Tln. PAe. + 1 Tl. Bzl., F. 133–135°, $[\alpha]_D^{25} = +38,6^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Saurer Camphersäure-o-tolyester*, $C_{17}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_{14} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Blättchen, F. 102°, ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in PAe., $[\alpha]_D^{21} = +45,2^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Saurer Camphersäure-o-aldehydophenylester*, $C_{17}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_{14} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, Nadeln, F. 168° (geringe Zers.), all. in A., Chlf., wl. in Bzl., unl. in PAe., $[\alpha]_D^{21} = +49^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — Die Salze der Camphersäure wurden aus äquivalenten Mengen S. und Base in Chlf. erhalten. *Camphersaures p-Toluidin*, $C_{24}H_{24}O_4N_2 = (C_7H_7N)_2 \cdot C_6H_{14}(CO_2H)_2$, Prismen, F. 172°, ll. in A., Aceton, Chlf., $[\alpha]_D^{21} = +22,9^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Camphersaures p-Aminoacetophenon*, $C_{26}H_{24}O_6N_2 = (NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot (HO_2C)_2 \cdot C_6H_{14}$, weiße Tafeln mit $1\frac{1}{2} H_2O$, F. 108°, ll. in A., Aceton, $[\alpha]_D^{21} = +19,2^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Camphersaures p-Aminobenzophenon*, $C_{26}H_{20}O_6N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 \cdot (HO_2C)_2 \cdot C_6H_{14}$, weiße Blättchen, F. 116°, $[\alpha]_D^{21} = +12,2^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.).

Die Ester der Campher- β -sulfosäure wurden durch Erhitzen der verd. alkal. Phenollsgg. mit Camphersulfochlorid erhalten; die Prodd. wurden mit Alkali und dann mit W. gewaschen u. schließlich in Ä. gel. u. aus Bzl. + PAe. umkrystallisiert. *Campher- β -sulfosäureeugenylester*, $C_{30}H_{28}O_6S = C_{10}H_{15}O \cdot SO_3 \cdot C_6H_5(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_3$, bei -10° erstarrendes Öl, $[\alpha]_D^{21} = +27,8^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Campher- β -sulfosäureisoeugenylester*, $C_{30}H_{26}O_6S = C_{10}H_{15}O \cdot SO_3 \cdot C_6H_5(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$, Blättchen aus PAe. + Bzl., F. 112–113°, $[\alpha]_D^{21} = +27,6^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Campher- β -sulfosäure-o-tolyester*, $C_{17}H_{12}O_4S = C_{10}H_{15}O \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, rhombische Prismen, F. 58°, $[\alpha]_D^{21} = +45,8^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Campher- β -sulfosäure-o-aldehydophenylester*, $C_{17}H_{10}O_5S = C_{10}H_{15}O \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, Prismen, F. 123°, wl. in A., Chlf., $[\alpha]_D^{21} = +38,8^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — Campher- β -sulfo-derivate von Aminen wurden durch Erhitzen von Campher- β -sulfochlorid mit Amin dargestellt. — *Campher- β -sulfo-p-toluidid*, $C_{17}H_{18}O_3NS = C_{10}H_{15}O \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Blättchen, F. 141°, l. in Chlf.,

A., Bzl., unl. in PAe., $[\alpha]_D^{21} = +68,3^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Campher- β -sulfo-p-acetylanilid*, $C_{18}H_{18}O_4NS = C_{10}H_{10}O \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, Krystalle aus Bzl., F. 157° , $[\alpha]_D^{23} = +67,2^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Campher- β -sulfo-p-äthylphenylamid*, $C_{18}H_{20}O_3NS = C_{10}H_{10}O \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$, Täfelchen aus PAe., F. 117° , $[\alpha]_D^{21} = +63,6^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). — *Campher- β -sulfo-p-benzoylanilid*, $C_{23}H_{20}O_4NS = C_{10}H_{10}O \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, gelbliche Blättchen aus A., F. 168° , $[\alpha]_D^{21} = +57,1^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.). (Journ. Chem. Soc. London 95. 331–41. März. London. Univ. College. The Organic Chem. Lab.)

FRANZ.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle*. Nach Unterss. im Buitenzorger botanischen Institute hat das Öl von *Andropogon intermedius* D.²⁶ 0,889, $\alpha_D = -21^\circ 52'$, dasjenige der auf Java wildwachsenden *Artemisia lavandulaefolia*, D.²⁶ 0,924, $\alpha_D = -7^\circ 32'$; letzteres Öl wird beim Abkühlen größtenteils fest, die abgeschiedenen Krystalle scheinen die Zus. $C_{13}H_{14}O_2$ zu haben. — Zwei aus Südfrankreich stammende, aus der dort als „basilic nain“ oder „petit basilic“ bekannten Art *Ocimum minimum* L. gewonnene *Basilicumöle* waren hellbraun und stimmten zwar in ihren Konstanten mit handelsüblichem deutschem u. französischem Basilicumöl überein, unterschieden sich aber von diesem durch eigenartig gewürzigen Geruch, sowie ihre chemische Zus., denn sie enthielten etwa 14% *Eugenol* und wahrscheinlich auch *Linalool*; D.¹⁵ 0,9102 (0,8901), $\alpha_D = -11^\circ 58'$ ($-13^\circ 36'$); SZ. 5,3, EZ. 12,5. Ob in den Ölen auch Methylchavicol enthalten war, ließ sich nicht feststellen. — *Kalmusöl, javanisch*. Zwei in Java dest. Kalmusöle waren gelb und rochen nur schwach nach Kalmus; sie hatten D.¹⁵ 1,0783, bezw. 1,0771, $\alpha_D = +0^\circ 53'$, bezw. $0^\circ 51'$, $n_D^{20} = 1,55043$, bezw. 1,55065, EZ. 12, l. in 1–1,5 Vol. 70% ig. A. unter schwacher Paraffinabscheidung. — *Canangaöl* von Neuguinea hatte D.¹⁵ 0,9143, $\alpha_D = -21^\circ 20'$, EZ. 24,1; die Lsg. in 0,5 Vol. 95% ig. A. trübte sich beim Verdünnen mit A. — *Citronellöl* von den Südseeinseln hatte D.¹⁵ 0,8819, $\alpha_D = -0^\circ 46'$, $n_D^{20} = 1,46278$; Gehalt an Geraniol + Citronellal 85,9%, l. in 1,3 Vol. und mehr 80% ig. A.

Vor einigen Jahren (C. 1905. I. 1469) wurde aus einem Para-Copaivabalsam ein stark linksdrehendes *Copaivabalsamöl* gewonnen; wie sich jetzt herausgestellt hat, ist dies kein reines Öl gewesen, denn der verwendete Balsam gab die Rkk. auf Gurjunbalsam und ist wohl mit diesem verschnitten gewesen. — Von zwei auf Java gewonnenen *Eucalyptusölen* war das eine, wahrscheinlich von *E. crebra* stammend, bräunlichgelb, hatte D.¹⁵ 0,9036, $\alpha_D = -20^\circ 56'$ und enthielt nur wenig Cineol, außerdem Phellandren und Cuminaldehyd (Aromadendral?); das andere, aus einer Spezies mit langen Blättern, angeblich *E. piperita*, gewonnen, war goldgelb, hatte D.¹⁵ 0,8974, $\alpha_D = -28^\circ 28'$ und enthielt Cuminaldehyd (Aromadendral?) und viel Phellandren, aber kein Cineol. — Gelegentlich der Verarbeitung eines größeren Postens *Eddeltannenzapfenöl* gelang es, den definitiven Beweis für das V. von *Borneol* in diesem Öle, wahrscheinlich als Acetat, zu erbringen. Daneben scheint das Öl noch einen anderen Alkohol, Kp. $190-197^\circ$, D.¹⁵ 0,9013 u. ein Sesquiterpen zu enthalten. — Im Vorlaufe von *afrikanischem* und *Reunion-Geraniumöl* wurde das bisher nur im Pfefferminzöl nachgewiesene *Dimethylsulfid* aufgefunden. — Ein als Cochinbalsam (Cochin woodoil) bezeichneter Gurjunbalsam mit D.¹⁵ 0,9633, $\alpha_D = -37^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,51236$, SZ. 7,8 und EZ. 2,9 lieferte bei der Dest. mit Wasserdampf 69,9% eines citronengelben *Gurjunbalsamöles* mit D.¹⁵ 0,9248, $\alpha_D = -61^\circ 48'$, $n_D^{20} = 1,50252$, SZ. 0, EZ. 1,6, von dem bei gewöhnlichem Drucke (741 mm) 86% zwischen 260 und 265° , 6% zwischen 265 und 269° übergangen; das Öl war l. in 9 Vol. u. mehr 95% ig. A. — In Ungarn gewonnenes Öl von *Helichrysum angustifolium*, Sweet. hatte D.¹⁵ 0,9084, $\alpha_D = +4^\circ 25'$, $n_D^{20} = 1,47450$, EZ. 134. — Öl von *Illicium religiosum* Sieb. Das japanische Sternanisöl unterscheidet sich von dem chinesischen dadurch, daß es so gut wie kein Anethol, statt dessen aber als Haupt-

bestandteil *Safrol* enthält; ferner ließ sich in ihm *Cineol* nachweisen, u. wahrscheinlich kommt auch *Linalool* in ihm vor. — *Krauseminzöl*, aus in Ungarn erbautem, getrocknetem Kraute destilliert, zeichnet sich vor deutschem und amerikanischem Destillate durch höheren Carvongehalt u. dementsprechend etwas höhere D., sowie durch bessere Löslichkeit in 80% ig. A. aus; als Grenzwerte wurden beobachtet $D_{15}^{15} 0,936-0,944$, $\alpha_D = -38^{\circ} 38'$ bis $-46^{\circ} 25'$, $n_D^{20} = 1,490-1,491$, Carvongehalt 61—72%.

Lemongrasöl aus den deutschen Südseekolonien kommt in seinen Eigenschaften den Ölen aus Westindien, Mexiko, Brasilien, Java, Afrika etc. gleich; einige Öle von Neuguinea hatten $D_{15}^{15} 0,8810-0,8852$, $\alpha_D = -0^{\circ} 11'$ bis $-1^{\circ} 15'$, Citralgehalt 65—78%. Ganz ähnliche Eigenschaften wies ein aus Uganda stammendes Lemongrasöl auf: $D_{15}^{15} 0,8703$, $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$, Citralgehalt 67%; auch in der Löslichkeit entsprach es den vorher angeführten Ölen. — *Liebstockwurzelöl* aus einjähriger frischer Miltitzer Wurzel (Ausbeute 0,22%), $D_{15}^{15} 1,0310$, $\alpha_D = +1^{\circ} 30'$, $n_D^{20} = 1,55148$, SZ. 5,8, EZ. 223,5, zeigte nur unbedeutende Verschiedenheiten gegenüber solchem aus zweijähriger frischer Thüringer Wurzel (Ausbeute 0,55%) mit $D_{15}^{15} 1,0326$, $\alpha_D = +0^{\circ} 46'$, $n_D^{20} = 1,54944$, SZ. 6,1, EZ. 224,5, nach der Acetylierung 227,8. — In dem Vorlaufe eines verseiften *Linaloeöles* wurden die KW-stoffe *Octylen* und *Nonylen* aufgefunden; fraglich ist aber noch, ob die KW-stoffe normale Bestandteile des Linaloeöles sind. Weiter wurde festgestellt, daß Linaloeöl neben einem eigentlichen, bisher nicht scharf charakterisierbaren Terpen auch ein olefinisches Terpen der Zus. $C_{10}H_{16}$, und zwar wahrscheinlich *Myrcen* enthält. Cayenne-Linaloeöl soll sich nach Angabe THEULIERS vom mexikanischen durch die Abwesenheit von Methylheptenon, Terpeneol und Geraniol unterscheiden; es ist Vff. aber gelungen, in einem Cayenneöl mit $D_{15}^{15} 0,8786$, $\alpha_D = -12^{\circ} 29'$, VZ. 4,2, das V. von *d-Terpineol*, F. 35° und auch *Geraniol* zweifellos nachzuweisen; der Terpeneolgehalt betrug nicht über 5%, der Geraniolgehalt nicht über 1%. — *Matikoöl*, aus den Blättern von Piper Mandoni D. C. destilliert (Ausbeute etwa 0,8%), war bräunlich, roch balsamisch u. hatte $D_{15}^{15} 0,9360$, $\alpha_D = +1^{\circ} 5'$, $n_D^{20} = 1,49704$; SZ. 1,8, EZ. 5,1, nach der Acetylierung 46,7, l. in 6 Vol. und mehr 90% ig. A. — Ein aus Orangenblüten, die bei Besançon geerntet worden waren, dest. *Neroliöl* war hellbraun und roch etwas weniger fein, jedoch ganz annehmbar; $D_{15}^{15} 0,8780$, $\alpha_D = +7^{\circ} 15'$, SZ. 6,1, EZ. 58,4. — *Patschuliöl* von Neuguinea zeigte folgende Eigenschaften: $D_{15}^{15} 0,9847$, $\alpha_D = -58^{\circ} 10'$, SZ. 1,8, EZ. 8,4, l. in 0,4 Vol. und mehr 90% ig. A. — An zwei in Barrême selbst dest. französischen *Pfefferminzölen* wurde die Beobachtung gemacht, daß ihre DD. in kurzer Zeit ziemlich erheblich zunahmen; als Grund ergab sich, daß beide Öle aus frischem, nicht aber welkem oder trockenem Kraute dest. worden waren. — Zwei *Salbeiöle* von Korfu stammten wegen ihrer Linksdrehung möglicherweise nicht von *Salvia officinalis* L., auch waren sie im Geruche etwas verschieden; die fast farblosen Öle hatten $D_{15}^{15} 0,9153$, bzw. 0,9132, $\alpha_D = -15^{\circ} 14'$, bzw. $-15^{\circ} 5'$, SZ. 0,5, EZ. 9,0, bzw. 10,6 und lösten sich in 1,3 Vol. und mehr 80% ig. A. — *Schlangenwurzelöl*, kanadisches, aus Wurzeln (von *Asarum canadense* L.) mit Fasern gewonnen, hatte $D_{15}^{15} 0,9519$, $\alpha_D = -10^{\circ} 30'$, $n_D^{20} = 1,49987$; SZ. 4,7, EZ. 74,7, nach der Acetylierung 125,0; solches aus Wurzeln ohne Fasern $D_{15}^{15} 0,9520$, $\alpha_D = -10^{\circ} 42'$, $n_D^{20} = 1,48863$; SZ. 3,1, EZ. 86,1, nach der Acetylierung 125,8. — *Öl von Tagetes patula*. Die lufttrocknen Blüten gaben in einer Ausbeute von 0,57% ein bräunlichgelbes Öl mit $D_{15}^{15} 0,8925$, $\alpha_D = -9^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,49938$, SZ. 6,4, EZ. 10,6; ähnliche Eigenschaften zeigte auch das aus den lufttrocknen Stengeln und Blättern in einer Ausbeute von 0,218% gewonnene Öl, nämlich $D_{15}^{15} 0,9034$, $\alpha_D = +1^{\circ} 15'$, $n_D^{20} = 1,49938$, SZ. 14,0, EZ. 12,4. Aus den Verseifungslaugen des Öles ließ sich Palmitinsäure abscheiden. — *Tetrantheraöle*. Rindenöl: blaßgelb, im Geruch an Java-Citronellöl erinnernd; $D_{15}^{15} 0,9062$, $\alpha_D = +13^{\circ} 58'$, $n_D^{20} = 1,46595$, EZ. nach der

Acetylierung 230,2, entsprechend etwa 76,5% Citronellal. Blätteröl: blaßgelb, ausgesprochen nach Cineol riechend; D_{20}^{15} 0,8990, $\alpha_D = -12^\circ 2'$, $n_D^{20} = 1,46426$; enthält etwa 35% Cineol, 6% Citral (mit neutralem Sulfit bestimmt) u. wahrscheinlich auch Citronellal. Öl aus Früchten: citronengelb, ähnlich wie Lemongrasöl riechend; D_{20}^{15} 0,8932, bezw. 0,8849, $\alpha_D = +6^\circ 8'$, bezw. $+11^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,48141$; Aldehydgehalt (Bisulfitverf.) etwa 85, bezw. 79%, mit neutralem Sulfit bestimmt etwa 75, bezw. 74%. — Öl von *Thuja plicata*. Ausbeute 1,32%. Hellgelb, kräftig nach Thujon riechend; D_{20}^{15} 0,9056, $\alpha_D = +5^\circ 4'$, $n_D^{20} = 1,45721$; SZ. 0,8, EZ. 16,9. Enthält α -Thujon.

Als Neuheiten werden beschrieben: Öl von *Barosma pulchellum* (L.) Bartl. et Wendl. Die Blätter dieser Pflanze liefern bei der Dest. mit Wasserdampf 3% eines goldgelben, citronellalartig, nebenbei aber unangenehm narkotisch riechenden Öles; D_{20}^{15} 0,8830, $\alpha_D = +8^\circ 36'$, $n_D^{20} = 1,45771$; SZ. 18,5, EZ. 27,2, nach der Acetylierung 237,0 = 79,3% $C_{10}H_{18}O$. In dem Öle wurden nachgewiesen eine Base, Citronellal, d-Citronellol und eine in ihrer Zus. der Citronellsäure entsprechende S. $C_{10}H_{16}O_2$, ferner geringe Mengen Methylheptenon und d-Menthon, sowie ein noch unbekanntes Phenol (F. des Benzoates 109—110°). — Öl von *Satureja macrostema* (Benth.) Briq. (*Calamintha macrostema*). Blaßgelb, minzenartig riechend; D_{20}^{15} 0,9182, $\alpha_D = +6^\circ 51'$, $n_D^{20} = 1,46852$; SZ. 15,6, EZ. 10,3, nach der Acetylierung 37,9. Enthält wahrscheinlich Pulegon. — Öl der mexikanischen Sumpfcypresse (*Taxodium mexicanum* Carr., *T. Montezumae* Decne., *T. mucronatum* Ten.) Das wahrscheinlich aus den Blättern gewonnene Öl war hellbraun; D_{20}^{15} 0,8685, $\alpha_D = -10^\circ 20'$, $n_D^{20} = 1,46931$, SZ. 0,5, EZ. 5,7. Ähneln im Geruch und wahrscheinlich auch in Zus. dem Terpentinsel. — Öl von *Artemisia Herba alba* var. *densiflora* Bois. (Chieh Öl). Das in Ägypten unter dem Namen „Chieh“ bekannte Kraut liefert 1,6% eines gelblichen, deutlich nach Thujon riechenden Öles; D_{20}^{15} 0,9192, $\alpha_D = -5^\circ 20'$, $n_D^{20} = 1,45611$, SZ. 1,5, EZ. 11, nach der Acetylierung 40,7.

Im Anschlusse daran wird über eine von Richard Jonas ausgeführte Unters. des äth. Öles von *Blumea balsamifera* D. C. berichtet. Als Bestandteile dieses Öles, des eigentlichen Ngaicampheröles (D_{20}^{15} 0,950, $\alpha_D = -12^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,48151$, SZ. 23,35, EZ. 1, EZ. nach der Acetylierung 198, entsprechend 63,95% $C_{10}H_{18}O$), wurden nachgewiesen Cineol, wahrscheinlich Limonen, Palmitin- und Myristinsäure, l-Borneol und l-Campher, Verb. der Sesquiterpenreihe u. Phloracetophenondimethyläther, $C_{10}H_{12}O_4$. (Geschäftsbericht. April. Miltitz b. Leipzig.) HELLE.

H. von Soden, Über die Zusammensetzung eines afrikanischen Balsamöles (mitbearbeitet von Elze.) Das fragliche Öl wurde durch Dest. mit Wasserdampf aus einem afrikanischen Balsam in einer Ausbeute von etwa 45% gewonnen; es war wasserhell, roch schwach, hatte D_{20}^{15} 0,920 (0,9215), $\alpha_D = +16^\circ 50'$ ($+21^\circ$), EZ. 5,6, Acetylzahl 10, und ist wahrscheinlich mit dem von SCHIMMEL & Co. beschriebenen afrikanischen Copaivabalsamöl (vgl. S. 22) identisch. Nach dem Verseifen mit 5% ig. KOH und Rektifikation mit Dampf gab es beim Fraktionieren im Vakuum einen linksdrehenden Vorlauf mit niedrigerer D., hauptsächlich aber eine Fraktion mit Kp_{750} 269°, D_{20}^{15} 0,9225, $\alpha_D = +55^\circ$, die, in äth. Lsg. mit HCl-Gas gesättigt, linksdrehendes Cadinendichlorhydrat, F. 116—119°, lieferte. Der aus diesem durch Erhitzen mit Na-Acetat und Eg. regenerierte KW-stoff erwies sich zunächst noch als etwas acetathaltig, aber nach dem Kochen mit alkoh. KOH zeigten seine Eigenschaften große Ähnlichkeit mit denen des l-Cadinens. Das Öl scheint also hauptsächlich d-Cadinen zu enthalten, das in die linksdrehende Modifikation invertiert wird. (Chem.-Ztg. 33. 428. 20/4. Leipzig. Lab. von HEINE & Co.) HELLE.

Frédéric Borde, Darstellung des Seefenchelöles. Hauptsächliche Kennzahlen dieses Öles. Der Seefenchel (*Crithmum maritimum* L.; Fam. der Umbelliferae)

wächst reichlich in den Küstengebieten des Ozeans, unter anderem auch an den Gestaden der unteren Charente, wo Vf. die Pflanze gesammelt hat; er ist zwar bekannt von alters her, aber doch noch sehr wenig chemisch untersucht worden, einige Angaben über das in ihm enthaltene äth. Öl stammen von GIUSEPPE LAVINI (Mem. della Reale Acc. delle Scienze di Torino 25. 13) und von H. HÉROUARD (Journ. Pharm. et Chim. [4] 3. 324) her.

Vf. gewann beim Destillieren der nach fast beendeter Blüte gesammelten Pflanze — deren Wassergehalt durchschnittlich etwa 80–81,5% beträgt — mit Wasserdampf in der ersten Hälfte des August aus (je 1 kg) Blättern und Stielen 3,0 g, aus Früchten 7,0 g, desgleichen in der zweiten Hälfte des August aus Blättern und Stielen 1,5 g, aus Früchten 8,0 g, um Mitte September aus Blättern und Stielen 1,54 g und aus Früchten 7,0 g äth. Öles; er schließt daraus, daß mit fortschreitender Reifung die Ausbeute an äth. Öl geringer wird. Die Blätter und Stiele geben ein Öl, das schwerer ist als W., ziemlich dunkelgelb und von aromatischem, etwas scharfem Geruche, der an den der Pflanze selbst erinnert; die (gequetschten) Früchte liefern dagegen ein hellgelbes und, zumal wenn sie vorher an der Luft getrocknet wurden, angenehmer riechendes Öl, das leichter ist als W. Der Geschmack des Öles ist scharf und reizend.

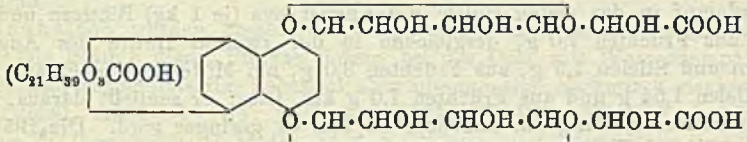
Die Eigenschaften des zu verschiedenen Zeiten und aus den verschiedenen Teilen der Pflanze gewonnenen Öles sind in folgender Tabelle zusammengestellt (das aus Blättern und Stielen gewonnene Öl ist mit A, dasjenige aus Früchten mit B bezeichnet):

	August		etwa Mitte September	Gesamt- muster		Trockne Früchte
	erste Hälfte	zweite Hälfte				
D. ^o A . . .	1,0374	1,0519	1,0492	—	—	—
B . . .	0,9690	0,9730	0,9661	0,9809	0,9808	0,9581
α_D A . . .	8° 15'	7° 12'	6° 42'	—	—	—
B . . .	5° 27'	6° 4'	6° 12'	5° 32'	6° 4'	8° 9'
Jodzahl A . . .	189	167	153	—	—	—
B . . .	215	201	210	192	199	174
VZ. A . . .	6,4	—	—	—	—	—
B . . .	10	—	—	—	4,2	—
Acetylzahl A . . .	1,2	—	—	—	—	—
B . . .	—	—	—	—	3,5	—

Das aus reifen oder trocknen Früchten gewonnene Öl läßt sich danach folgendermaßen charakterisieren: Neutrale, leicht bewegliche, ungefähr bernsteingelbe Fl. von eigenartigem Geruche, zwischen 170 u. 300° siedend; D.^o 0,95–0,98 (D.^t = D.^o – 0,00084 t), $\alpha_D = 5^\circ 27' - 8^\circ 15'$; Jodzahl 174–200, VZ. 4–10, Acetylzahl 3–4 (vielleicht auch 0); Löslichkeit in 90%ig. A. 1:6, in 70%ig. A. 1:30. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 132–42. März. La Rochelle.) HELLE.

G. Darzens und E. Berger, *Neue Art der Darstellung der β -Halogenderivate des Naphthalins*. Während bei der Einw. der Phosphorhalogenide auf die N-Verbb. des Phenols und der Kresole nur NaCl, aber keine Spur von Chlor- oder Bromderivaten des Bzl. oder Toluols entsteht, gelingt es leicht, β -Naphtholnatrium durch PCl_3 oder PBr_3 in β -Chlor- und β -Bromnaphthalin zu verwandeln. Ausbeute 55, bezw. 38%. Der Rest besteht aus Phosphorsäure- und Phosphorigsäureestern des β -Naphthols und aus β -Naphtholoxyd. Letztere Verb. ist das Hauptprod. der Rk., wenn man die Phosphorpentahalogenide verwendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 787–88. [22/3.*]) DÜSTERBEHN.

A. Tschirch und S. Gauchmann, *Weitere Untersuchungen über das Glycyrrhizin*. (Forts. von Arch. der Pharm. 246. 545; C. 1908. II. 1604.) Vff. haben durch Verss. mit neuen Mengen von *Glycyrrhetinsäure* festgestellt, daß diese S. bei der Zinkstaubdest. in der Tat *Naphthalin* und bei der Oxydation mittels KMnO_4 in alkal. Lsg. Phthalsäure liefert. Unter Berücksichtigung der bisher erhaltenen Resultate u. der Tatsache, daß die Naphthole als gepaarte Glucuronsäuren aus dem Organismus ausgeschieden werden, wäre es möglich, daß die *Glycyrrhizinsäure* etwa folgende Formel:

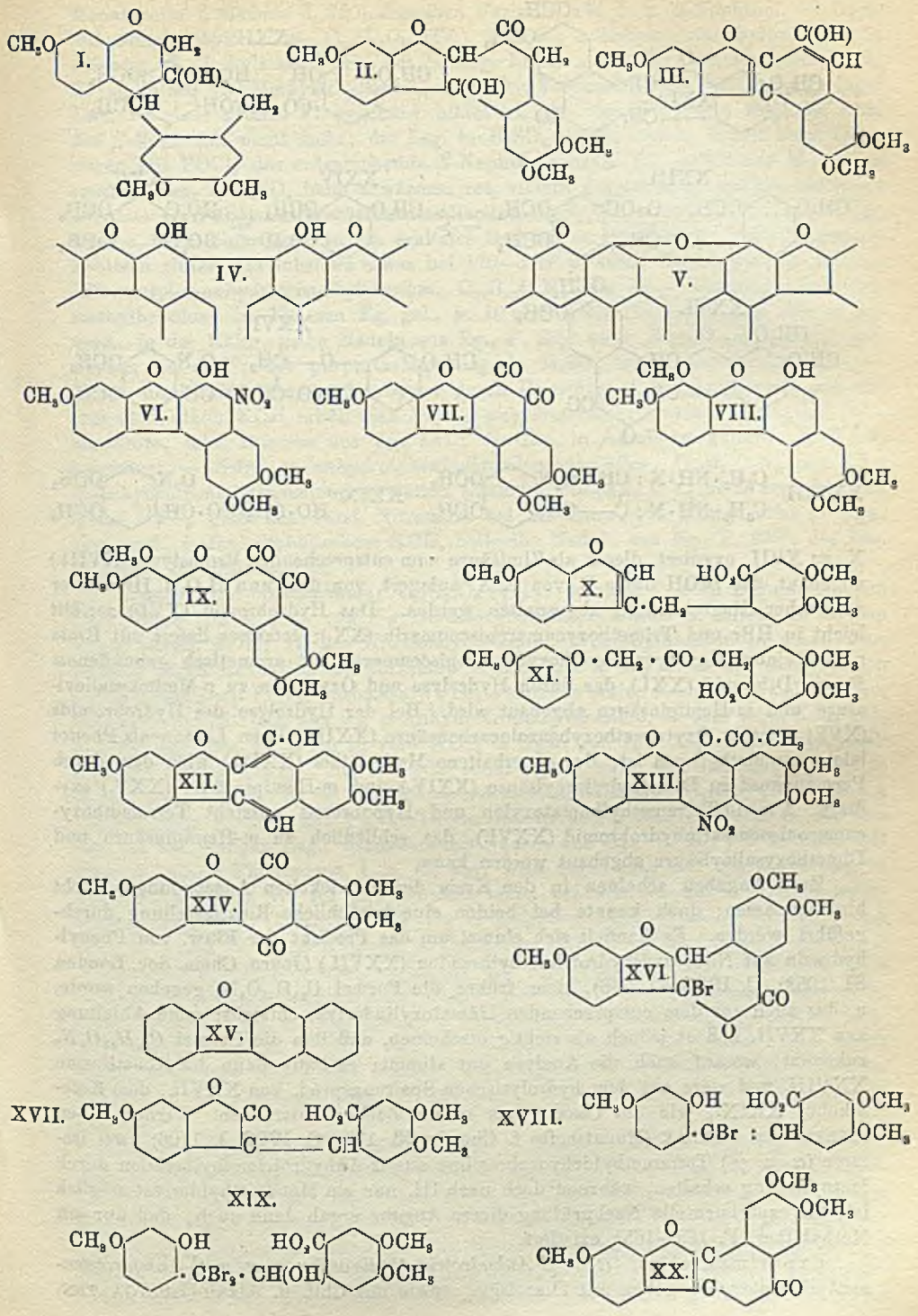


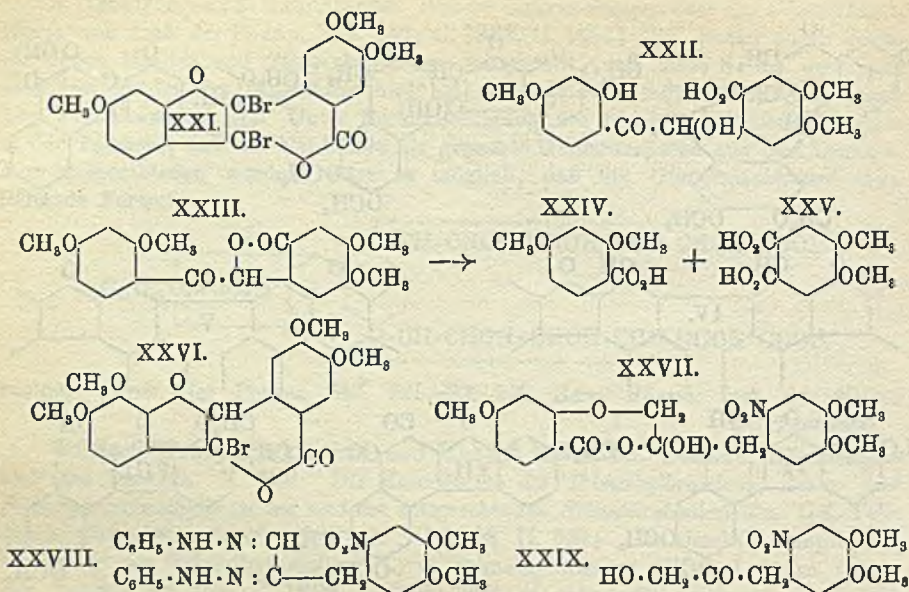
besitzt. (Arch. der Pharm. 247. 121—23. 3/4. Bern. Pharm. Inst. der Univ.)
DÜSTERBEHN.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Brasilin, Hämatoxylin und ihre Derivate*. X. Teil. *Die Konstitution des Trimethylbrasilon, des α - und β -Anhydrotrimethylbrasilon und der entsprechenden Hämatoxylderivate*. (IX. Teil: Journ. Chem. Soc. London 93. 1115; C. 1908. II. 609.) Der ziemlich komplizierte Übergang des Trimethylbrasilins (I.) in Trimethylbrasilon (II.) (vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 489; C. 1908. I. 1698) läßt es notwendig erscheinen, vor Abschluß dieser Unters. weiteres Beweismaterial zur Stütze der Formel II. beizubringen. Diese Formel erklärt in einfacher Weise die B. des α -Anhydrotrimethylbrasilon (III.), das sich in jeder Beziehung als ein Derivat des β -Naphthols mit freier, benachbarter α -Stellung erweist: so bildet es sehr ähnliche Azokörper; es gibt mit Chlf. in Ggw. von Alkali eine Blaufärbung, die in Grün und schließlich in Braun übergeht; durch FeCl_3 wird es zu Di- α -anhydrotrimethylbrasilon (IV.) oxydiert, das durch Phosphoroxychlorid in das entsprechende Oxyd (V.) verwandelt wird; sein Acetylderivat liefert mit Salpetersäure das Acetylderivat des Nitro- α -anhydrotrimethylbrasilon (VI.), das in Trimethoxy- α -brasanchinon (VII.) übergeführt werden kann, aus dem man weiterhin ein Chinoxalin darstellen kann, womit seine Natur als o-Chinon erwiesen ist. Auf demselben Wege kommt man vom α -Anhydrotetramethylhämatoxylin (VIII.) zum Tetramethoxy- α -brasanchinon (IX.).

Die durch Schwefelsäure bewirkte Umwandlung des Trimethylbrasilon in ψ -Trimethylbrasilon (X.) (s. unten) wird verständlich, wenn man zunächst eine Aufspaltung zu XI. annimmt, das dann zu X. kondensiert wird. Aus diesem geht durch Abspaltung von W. β -Anhydrotrimethylbrasilon (XII.) hervor, das dieser Auffassung entsprechend die Eigenschaften eines α -Naphthols besitzt. Es läßt sich über das Nitroacetyl- β -anhydrotrimethylbrasilon (XIII.) in Trimethoxy- β -brasanchinon (XIV.) überführen, das von KOSTANECKI und LLOYD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2193; C. 1903. II. 379) bei der Oxydation von β -Anhydrotrimethylbrasilon mit Chromsäure erhalten wurde. Diese Forscher haben die Verb. XV. Brasan genannt, die sie aus Trimethylbrasilon durch Einw. von Jodwasserstoff und darauf folgende Zinkstaubdestillation des Trioxybrasans erhielten; der Verlauf der Einw. der HJ wird anfangs dem der H_2SO_4 entsprechen, indem erst β -Anhydrotrimethylbrasilon gebildet wird, das dann entmethyliert und reduziert wird.

Die Konstitution des ψ -Trimethylbrasilon (X.), welche früher noch nicht sicher festgestellt werden konnte, wird durch den Abbau dieser Verb. erwiesen, der mit der Einw. von Hypobromit seinen Anfang nimmt. Dieses Agens erzeugt als erstes zu isolierendes Prod. das Trimethoxycumaronisocumarinhydrobromid (XVI.), dessen B. nur durch Annahme einer Reihe von Zwischenstufen zu erklären ist; so wird





X. zu XVII. oxydiert, dieses als Zimtsäure zum entsprechenden Bromstyröl (XVIII.) abgebaut, das BrOH unter B. von XIX. anlagert, von dem nun H_2O u. HBr unter zweifacher Ringschließung abgespalten werden. Das Hydrobromid (XVI.) zerfällt leicht in HBr und Trimethoxycumaronisocumarin (XX.); letzteres liefert mit Brom neben einem Monobromtrimethoxycumaronisocumarin mit aromatisch gebundenem Br ein Dibromid (XXI.), das durch Hydrolyse und Oxydation zu p-Methoxysalicylsäure und m-Hemipinsäure abgebaut wird. Bei der Hydrolyse des Hydrobromids (XVI.) entsteht Oxytrimethoxybenzoincarbonsäure (XXII.), deren Lacton als Phenol leicht zu methylieren ist; der so erhaltene Methyläther (XXIII.) wird dem durch Permanganat zu Dimethylresorcylicsäure (XXIV.) und m-Hemipinsäure (XXV.) oxydiert. Aus ψ -Tetramethylhämatoxylin und Hypobromit entsteht Tetramethoxycumaronisocumarinhydrobromid (XXVI.), das schließlich zu m-Hemipinsäure und Dimethoxysalicylsäure abgebaut werden kann.

Zwei Angaben scheinen in den Kreis der entwickelten Anschauungen nicht hineinzupassen; doch konnte bei beiden eine tatsächliche Richtigstellung durchgeführt werden. Es handelt sich einmal um das Produkt der Einw. von Phenylhydrazin auf Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon (XXVII.) (Journ. Chem. Soc. London 81. 1053; C. 1902. II. 748), dem früher die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_3$ gegeben wurde, u. das auch aus dem entsprechenden Hämatoxylinerivat entsteht; seine Ableitung aus XXVII. ließ es jedoch als richtig erscheinen, daß ihm die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3$ zukommt, worauf auch die Analyse gut stimmt; es hätte dann die Konstitution XXVIII. und wäre aus dem hydrolytischen Spaltungsprod. von XXVII., dem Ketoalkohol XXIX., wie ein Osazon aus einem Zucker entstanden. Ferner haben HERZIG und POLLAK (Monatshefte f. Chemie 23. 178; C. 1902. I. 1106) zwei isomere (α - u. γ -) Tetramethyldehydrobrasiline aus α -Anhydrotrimethylbrasilon durch Methylierung erhalten, während doch nach III. nur ein Monomethylderivat möglich ist; die experimentelle Nachprüfung dieser Angabe ergab dann auch, daß nur ein Methyläther, F. 163—165°, existiert.

Experimentelles. α - u. β -Anhydrotrimethylbrasilon u. α - u. β -Anhydrotetramethylhämatoxylin geben mit Diazolsgg., sowie mit Chlf. u. Alkali (LUSTGARTEN,

Monatshefte f. Chemie 3. 720) dieselben Farbkk. wie β - u. α -Naphthol. — *Di- α -anhydrotrimethylbrasilon*, $C_{28}H_{30}O_{10}$ (IV.), aus 5 g α -Anhydrotrimethylbrasilon, in 200 ccm sd. Methylalkokol gel., bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 10 g wasserfreiem $FeCl_3$, Krystalle aus viel Methyläthylketon, sintert bei 215° und ist bei 225° unter geringer Zers. zu einer grünen Fl. geschm.; bildet wl. Na- oder K-Verbb.; zeigt die Rkk. des β -Naphthols nicht mehr; die Lsg. in H_2SO_4 ist gelbbraun; liefert beim Digerieren mit $POCl_3$ das entsprechende β -Naphthylenoxyd (V.), grüngraue M., deren rosarote Lsg. in H_2SO_4 beim Erwärmen rot, violett, purpur u. schließlich indigblau wird. — *Di- α -anhydrotrimethylbrasilondiacetat*, $C_{42}H_{34}O_{12}$, vierseitige Tafeln aus Eg., welche beim Einbringen in ein erhitztes Bad bei ca. 180° schm., beim langsamen Erhitzen sintert die Substanz etwas bei 170 – 175° u. schm. dann scharf bei 278° . — *Nitroacetyl- α -anhydrotrimethylbrasilon*, $C_{21}H_{17}O_8N$, aus 10 g Acetyl- α -anhydrotrimethylbrasilon, in 150 ccm Eg. gel., u. 10 ccm HNO_3 (D. 1,42), mit 20 ccm Eg. verd., in der Kälte, gelbe Nadeln aus Eg., F. 235° unter Zers., nach dem Dunkelwerden bei 222° ; die purpurfarbige Lsg. in H_2SO_4 wird beim Verd. braun. — Durch direkte Nitrierung oder besser durch Hydrolyse dieser Acetylverb. mit viel sehr verd. alkoh. KOH erhält man *Nitro- α -anhydrotrimethylbrasilon*, $C_{19}H_{15}O_7N$ (VI.), ziegelrote, mkr. Prismen aus Eg., swl.; die Lsg. in Alkali ist gelbrot, in H_2SO_4 purpurrot. — *Nitro- α -anhydrotrimethylbrasilonmethyläther*, $C_{30}H_{17}O_8N$, aus 2,5 g α -Anhydrotrimethylbrasilonmethyläther (HERZIG, POLLAK, l. c.) in 25 ccm Eg. und 3 ccm HNO_3 oder aus vorst. Nitroverb. bei der Einw. von Methylsulfat in Ggw. von verd., methylalkoholischem KOH, hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 226° ; die Lsg. in H_2SO_4 ist rötlichviolett.

Trimethoxy- α -brasanchinon, $C_{19}H_{14}O_8$ (VII.), entsteht I. beim Durchleiten von Luft durch die h. Lsg. von 3 g Diacetoxytrimethoxybrasan (s. unten) in 30 ccm 3%ig. alkoh. KOH; II. aus Nitroacetyl- α -anhydrotrimethylbrasilon in alkoh. Suspension durch Reduktion mit Zinkstaub u. Salzsäure u. Oxydation des entstandenen Aminophenols mit $FeCl_3$, Chromsäure oder, womit die besten Resultate erzielt werden, mit Natriumnitrit; III. aus 2 g α -Anhydrotrimethylbrasilon, in sehr verd. KOH gel., u. einer Lsg. von 6 g Brom in verd. KOH in Ggw. von Eis; braunes, mikrokristallinisches Pulver aus Eg., das bis 300° nicht schm., swl.; löst sich unverändert in H_2SO_4 mit roter Farbe. — *Trimethoxy- α -brasatoluchinoxalin*, $C_{24}H_{20}O_4N_2$, aus 1 g Chinon beim Kochen mit 1 g 3,4-Tolyldiamin u. 1 g Natriumacetat in 300 ccm Eg. bis zur völligen Lsg., orangebraune Nadeln aus Eg., F. 257° , l. in Bzl., mit intensiv grüner Fluorescenz, l. in A., Eg.; wird durch HCl rot; die blaue Lsg. in H_2SO_4 wird durch W. rot und scheidet einen braunen Nd. ab. — *Trimethoxy- α -brasanchinhydron*, $C_{28}H_{30}O_{12}$, aus 7 g α -Anhydrotrimethylbrasilon in Eg. u. 4 g CrO_3 in wenig W. unter Kühlung u. Umrühren, tiefgrüne Mikrokristalle aus Eg. — *Diacetoxytrimethoxy- α -brasan*, $C_{23}H_{20}O_8$, aus 5 g Trimethoxy- α -brasanchinon beim Kochen mit 20 ccm Essigsäureanhydrid, 50 ccm Eg., etwas Chlorzink u. überschüssigem Zinkstaub bis zur Entfärbung u. Einfiltrieren der h. Fl. in verd. H_2SO_4 , farblose Nadeln aus Eg., F. 217° , wl. in den gewöhnlichen Solvenzien; wird durch H_2SO_4 grün und bildet eine braune, beim Stehen rot werdende Lsg. Die freie Dioxyverb. ist so empfindlich an der Luft, daß sie nicht rein erhalten werden konnte.

Nitroacetyl- β -anhydrotrimethylbrasilon, $C_{21}H_{17}O_8N$ (XIII.), aus 5 g Acetyl- β -anhydrotrimethylbrasilon (HERZIG, POLLAK, Monatshefte f. Chemie 25. 881; C. 1904. II. 1311) in 100 ccm Eg. und 6 ccm HNO_3 (D. 1,42) unter Kühlung, mkr. orange Fasern aus Eg., sintert bei 246 – 250° ; die Lsg. in H_2SO_4 ist rot. — Acetyl- β -anhydrotetramethylhämatoxylen liefert ein ähnliches *Nitroderivat*, rotbraunes Krystallpulver aus A., F. 161° (Zers.), das eine rote Lsg. in H_2SO_4 bildet. — *Trimethoxy- β -brasanchinon* (XIV.), aus Nitroacetyl- β -anhydrotrimethylbrasilon (1 g) in sd. A. durch

Reduktion mit Zinkstaub und HCl bis zur Entfärbung u. Zusatz von NaNO_2 (1 g) zur verd. u. filtrierten Lsg., tiefrote Fasern aus Eg., F. 261—262° (vgl. KOSTANECKI, LLOYD, l. c.). — *Nitroacetyl- α -anhydrotetramethylhämatoxylon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}$, aus 10 g Acetyl- α -anhydrotetramethylhämatoxylon (Journ. Chem. Soc. London 81. 1062; C. 1902. II. 750) in 200 cem Eg. u. 15 cem HNO_3 (D. 1.42) in 15 cem Eg., gelbe Nadeln aus Eg., F. 215°, ll. in h. Eg., h. A., wl. in k. A.; die olivgrüne Lsg. in H_2SO_4 wird durch W. braun. — *Tetramethoxy- α -brasanchinon*, $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (IX.), aus 1 g vorst. Verb. in A. beim Kochen mit granuliertem Zn und HCl und Zusatz von 1 g NaNO_2 zur filtrierten, mit W. verd., farblosen Lsg., dunkelbraune, mkr. Prismen aus A., swl. in den meisten Fll.; die Lsg. in H_2SO_4 ist tiefviolett; liefert ein farbloses Reduktionsprod. — *Tetramethoxy- α -brasotoluchinoxalin*, $\text{C}_{37}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$, aus 1 g vorst. Chinons beim Digerieren mit 50 cem Eg., 1 g 3,4-Tolyldiaminchlorhydrat u. 1 g Natriumacetat in 10 Minuten; man fällt mit W., kaffeebraune mkr. Nadeln aus Toluol, sintert bei 205—210°; die sehr verd. Lsg. in Toluol fluoresciert intensiv grün; die blaue Lsg. in H_2SO_4 wird durch W. rot.

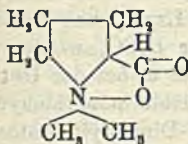
Trimethoxycumaronisocumarinhydrobromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}$. (XVI.), aus 20 g ψ -Trimethylbrasilon, in einer Lsg. von 4 g KOH in 150 cem W. gel., bei Zusatz zu einer Lsg. von 10 cem Br in einer Lsg. von 24 g KOH in 200 cem W., in Ggw. von 200 g Eis, fast farblose mkr. Prismen aus k. Chlf. u. PAe., wird bei 95° dunkel, schm. bei 121° zu einer grünen Fl., die sich bei ca. 130° lebhaft zers.; löst sich unter HBr-Entw. mit gelber Farbe in H_2SO_4 , die Lsg. wird allmählich rot u. fluoresciert grün. — Beim Kochen der Substanz in Chlf. entsteht unter Abspaltung von HBr *Trimethoxycumaronisocumarin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (XX.), gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 152°, welche nach dem Auflösen in alkoh. KOH u. Fällern mit HCl farblos erhalten werden, l. in Chlf., Eg., wl. in k. A., k. Methylalkohol; die lachs-farbige Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert intensiv grün. — *Monobromtrimethoxycumaronisocumarin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Br}$, aus vorst. Verb. u. einer verd. Lsg. von Br in Chlf., gelbe Prismen aus A., F. 206°, zers. sich bei 208°; das Br ist aromatisch gebunden, da es durch alkoh. KOH nicht herausgenommen wird. Als Nebenprod. dieses Bromderivates entsteht ein nicht isoliertes *Dibromid* (XXI.), das nach dem Erhitzen mit alkoh. KOH durch Wasserstoffperoxyd zu p-Methoxysalicylsäure u. m-Hemipinsäure oxydiert wird.

Oxytrimethoxybenzoincarbonsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (XXII.), aus 5 g Hydrobromid, in 100 cem A. suspendiert, beim Erwärmen mit 5 g KOH, in wenig W. gel., bis zur völligen Lsg., man verd. mit W., kühlt ab und macht essigsauer, gelbliche Nadeln aus Essigester, F. 195°, wl. in A.; ll. in wss. Na_2CO_3 ; die gelbe Lsg. in H_2SO_4 wird rot und fluoresciert dann intensiv grün; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 bräunlichviolett. — *Oxytrimethoxybenzoincarbonsäurelacton*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$, aus 1 g Säure beim Digerieren mit 10 cem Eg. und 1 cem HCl und Fällern mit W., Krystalle aus A., F. 181°, swl. in A.; l. in KOH, unl. in Na_2CO_3 ; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. rotviolett. — *Tetramethoxybenzoincarbonsäurelacton*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (XXIII.), aus vorsteh. Lacton durch Einw. von Methylsulfat in Ggw. von KOH, Krystalle aus Methyläthylketon + wenig PAe., F. 200°, wl. in A., Methylalkohol, Eg., Aceton, fast unl. in PAe.; gibt mit FeCl_3 keine Färbung; die purpurne Lsg. in H_2SO_4 wird rot und fluoresciert dann tief grün. Die freie Oxysäure, die aus der Lsg. des Lactons in KOH durch HCl gefällt wird, geht sehr schnell wieder in das Lacton über. Die alkal. Lsg. entfärbt KMnO_4 u. enthält nun die Salze der Dimethyl- β -resorcylsäure (XXIV.) u. m-Hemipinsäure (XXV.).

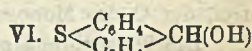
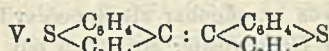
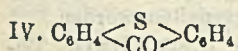
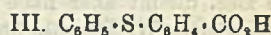
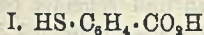
Tetramethoxycumaronisocumarinhydrobromid, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{Br}$ (XXVI.), aus 5 g ψ -Tetramethylhämatoxylon in verd. KOH und 3 cem Br in verd. KOH in Gegenwart von Eis, fast farblose Mikrokristalle aus Chlf. + A., F. 158° (Zers.); läßt sich in derselben Weise wie die Trimethoxyverbindung zu m-Hemipinsäure und Dimethoxy-

salicylsäure abbauen. (Journ. Chem. Soc. London 95. 381—407. März. Manchester. Univ.) FRANZ.

E. Schulze und G. Trier, *Über Stachydrin. Vorläufige Mitteilung.* Stachydrin, $C_7H_{13}NO_2$, wird von Übermangansäure nicht oxydiert, kann sich demnach nicht von der Angelicasäure oder einer isomeren ungesättigten S. ableiten. Die Vermutung, daß im Stachydrin ein Pyrrolidinring vorliegt, entspricht der Tatsache, daß die beim vorsichtigen Erhitzen entwickelten Dämpfe einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan intensiv rot färben. Möglicherweise liegt ein Dimethylbetain des α -Prolins, bezw. ein Methylbetain der Hygrinsäure (siehe nebenstehende Formel) vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 233—35. 13/4. [12/3.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. d. Polytechnikums.) RONA.



Fritz Mayer, *Thiosalicylsäure und Thioxanthon.* Der Vf. stellte Thioxanthon (IV.) aus Thiosalicylsäure (I.) dar. Es bildet sich aus ihr mittels Essigsäureanhydrid, sowie aus ihrem Phenylester, dem Thiosalol (II.), durch Dest. Die freie Carboxylgruppe ist der Rk. offenbar hinderlich. Ein brauchbares Verf. zur Darst. des Thioxanthons ist die Behandlung der Thiosalicylsäureester mit Brombenzol in Ggw. von Natriumalkylat und Kupferpulver und die Überführung der so entstehenden Phenylthiosalicylsäure (III.) nach bekannten Methoden in Thioxanthon. Wie beim Xanthon verketten sich 2 Mol. Thioxanthon unter Verlust zweier O-Atome zur Verb. V., vom Vf. Dithioxanthylen genannt. Durch Reduktion wird aus Thioxanthon Thioxanthylol (VI.) erhalten. Weder es, noch Xanthylol gehen (wie Anthranol) mit Glycerin u. H_2SO_4 in ein benzanthronähnliches Gebilde über, sie bilden dabei nur Thioxanthon, bezw. Xanthon.

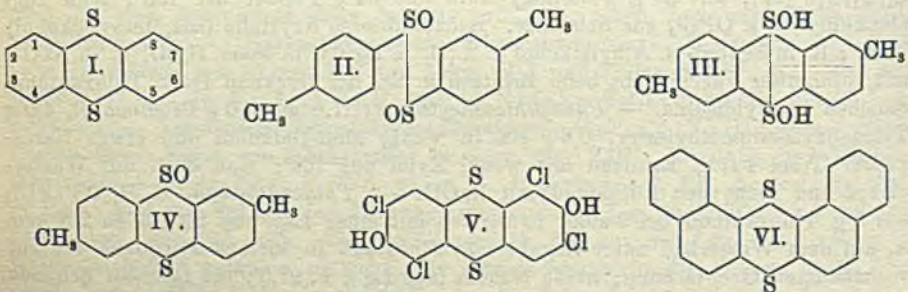


Experimenteller Teil. Aus Thiosalicylsäure und Essigsäureanhydrid bei 140° entsteht Phenyldisulfid, bei $390-400^\circ$ übergehendes Thioxanthon und ein in geringer Menge im Ligroinauszug enthaltener S haltiger Körper, glänzende, leicht sublimierende Blättchen vom F. 173° . — *Thiosalicylsäurephenylester (Thiosalol)*, $C_{13}H_{10}O_2S$ (II.); aus 39 g Thiosalicylsäure und 24 g Phenol bei 135° ; man fügt allmählich 14 g $OPCl_3$ zur Schmelze. Lanzenförmige Krystalle (aus Methylalkohol), F. 91° ; ll. in Methyl- u. Äthylalkohol u. Ä., l. in Lg.; l. in konz. H_2SO_4 u. in NaOH mit rotbrauner Farbe; gibt beim Erhitzen u. bei der trocknen Dest. Thioxanthon, daneben Phenyldisulfid. — *Phenylthiosalicylsäure* (III.); aus 4,0 g Brombenzol, 4,5 g Thiosalicylsäuremethylester, 0,6 g Na in wenig Methylalkohol und etwas Naturkupfer C bei 4-stdg. Erhitzen mit wenig Xylol auf 160° ; man dest. mit Wasserdampf und kocht den Rückstand mit NaOH. — *Thioxanthylol*, $C_{13}H_{10}OS$ (VI.); aus 5 g Thioxanthon bei 3-stdg. Erwärmen mit einer Lsg. von 20 g K in 200 ccm A. auf dem Wasserbad unter Zugabe von Zinkstaub in kleinen Portionen bis zur vollatändigen Grünfärbung; weiße Nadeln (aus Lg.), F. $97,5^\circ$, bei raschem Erhitzen 102° (bei dem von WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3310; C. 1901. II. 1169, angegebenen F. muß es statt 150° heißen 105°); ll. in A., Bzl., Eg. und Ä.; l. in konz. H_2SO_4 mit hellroter Farbe. — *Dithioxanthylen*, $C_{26}H_{18}S_2$ (V.); aus Thioxanthon, gel. in h. Eg., beim Erwärmen mit wenig Zinkstaub unter tropfenweiser Zugabe von HCl; schwach gelb gefärbte, swl. Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 346° ; l. in konz.

H_2SO_4 mit roter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1132—37. Chem. Lab. des physik. Vereins u. d. Akad. zu Frankfurt a. M.) BLOCH.

K. Fries und W. Volk, *Über Thianthrene. Thiophenole und konz. H_2SO_4* wirken unter B. von Disulfiden und SO_2 aufeinander (STENHOUSE, LIEBIGS Ann. 149. 250). Die Rk. geht aber weiter, unter Farberscheinungen lösen sich die *Disulfide*, oxydieren sich zu meist blau oder violett gefärbten Lsgg., aus welchen durch W. farblose Stoffe gefällt werden, die sich in starker H_2SO_4 wieder mit Farbe lösen. Die Urheber dieser Farbrk. aber sind *Thianthrene* u. bei der Unters. der Lsgg. von Thiophenol, Thio-p-kresol, Thio- β -naphthol, Dichlormonothiohydrochinon in konz. H_2SO_4 wurden von den Vf. Thianthren, 3,7-Dimethylthianthren, Naphthianthren und 2,4,6,8-Tetrachlor-3,7-dioxythianthren erhalten. Neben den Thianthren entstehen zum Teil wasserlösliche Prodd. (anscheinend keine Sulfosäuren), die in Ä. unl. und so von den Thianthren leicht zu trennen sind, die mit starker H_2SO_4 auch Farbrkk. geben, aber nicht so auffällig wie die Thianthrene. Die Menge der gebildeten Thianthrene hängt wesentlich von der Konzentration der H_2SO_4 ab und beträgt 10—20% des angewandten Thiophenols, beim Thio-p-kresol nahezu 50%. — Die B. der Thianthrene dürfte so vor sich gehen, z. B. beim Thio-p-kresol: Oxydation der Thiophenole zu Disulfiden, Oxydation dieser zu Disulfoxyden (II.), Kondensation dieser zu hypothetischen Verbb. III., Wasserabspaltung aus diesen zum Monosulfoxyd (IV.), Verlust von O zum Thianthren (vgl. I). Die Annahme der Disulfoxydzwischenstufe wird gestützt dadurch, daß z. B. Tolyldisulfoxyd (II.) durch konz. H_2SO_4 sich ebenfalls und rascher und glatter in 3,7-Dimethylthianthren verwandelt als Tolyldisulfid, und auch die nebenher entstehenden Prodd. sind teilweise identisch. Die Annahme des Übergangs des Monosulfoxyds (IV.) in das Thianthren stützt sich darauf, daß das aus Dimethylthianthren u. verd. HNO_3 leicht erhaltliche Monosulfoxyd IV. sich in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe auflöst. Die Lsg. nimmt aber nach kurzem Stehen tiefblaue Farbe an und scheidet beim Eingießen in W. Dimethylthianthren aus. Die wss. Mutterlauge macht aus KJ Jod frei, der O des Monosulfoxyds ist offenbar als Superoxyd abgespalten worden.

Die Thianthrene zeigen *Halochromie*; sie geben mit konz. H_2SO_4 , HNO_3 , Trichloressigsäure, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $SbCl_5$, $AlCl_3$ und $FeCl_3$ gefärbte, zum Teil feste, kristallisierte Salze, deren Farbe in Lsg. immer die gleiche ist. Auch das Monosulfoxyd des Dimethylthianthrens gibt mit diesen Körpern farbige, noch intensiver gefärbte Salze, z. B. schon mit konz. HCl. Ebenso zeigt das Disulfoxyd Halochromie, aber nur wenig ausgeprägt.



Experimenteller Teil. *Thianthren* (I); man verrührt 5 g Thiophenol mit einem Gemisch aus 50 ccm Monohydrat und 7,5 ccm rauchender H_2SO_4 (40% SO_2); die Fl. färbt sich beim Stehen schwarzblau; man kann auch vom Phenyldisulfid ausgehen. F. 159°; l. in konz. H_2SO_4 mit rötlichvioletter Farbe. — 3,7-Dimethyl-

thianthren, $C_{14}H_{12}S_2$; beim innigen Vermischen von 10 g Thio-p-kresol mit 50 ccm konz. H_2SO_4 nach 20 stdg. Stehen; über die B. aus Tolyldisulfoxyd vgl. den theoret. Teil; das abgeschiedene Tolyldisulfid löst sich mit tiefblauer Farbe; derbe, weiße Nadeln (aus Eg.), F. 123°; zll. in Eg. und Bzn., l. in A. und PAe., sl. in Bzl. und Ä.; l. in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe; die gleiche Färbung tritt in der Eg.-Lsg. ein mit Trichloressigsäure, verd. HNO_3 , $SnCl_4$ und $SbCl_5$; mit wasserfreiem $FeCl_3$ und $AlCl_3$ entstehen derbe Kryställchen mit blauschwarzem Oberflächenglanz, z. B. $C_{14}H_{12}S_2 \cdot FeCl_3$. — Der ätherunl. Teil des Reaktionsprod. enthält einen in A. ll., in H_2SO_4 mit schwach bläulichschwarzer Färbung l. Teil und einen in A. wl., in H_2SO_4 mit brauner Färbung l. Teil, dessen Eg.-Lsg. sich beim Kochen rot färbt. — *p-Tolyldisulfoxyd* (II.); aus p-Tolyldisulfid, gel. in Eg. und 30%ig. H_2O_2 . — *3,7-Dimethylthianthrenmonosulfoxyd*, $C_{14}H_{12}OS_2$ (IV.); aus 3,7-Dimethylthianthren, gel. in Eg., u. wenig verd. HNO_3 (D. 1,2), bis die Blaufärbung nicht mehr auftritt; anscheinend quadratische Prismen (aus wenig Methylalkohol), F. 94°; ll. in Bzl., Eg. und Ä., l. in Bzn. und Methylalkohol; rasch l. in konz. H_2SO_4 mit bläulichvioletter Farbe; gibt mit den oben erwähnten Agenzien blaue Lsgg.; betreffs des Übergangs in Dimethylthianthren vgl. oben. — *3,7-Dimethylthianthrendisulfoxyd*, $C_{14}H_{12}O_2S_2$; bei längerem Kochen des 3,7-Dimethylthianthrens mit verd. HNO_3 (D. 1,2); Nadeln (aus Methylalkohol), F. 194°; ll. in Bzl. und Ä., l. in Bzl. u. A.; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe; gibt mit $SnCl_4$ schwache Färbung. — *3,7-Dimethylthianthrendisulfon*, $C_{14}H_{12}O_2S_2$; bei längerem Erwärmen einer Eg.-Lsg. von 3,7-Dimethylthianthren mit überschüssigem H_2O_2 von 30% auf dem Wasserbad; würfelförmige Krystalle, F. 286°; wl. in Eg., Bzl., A. und Ä., l. in Aceton; l. in konz. H_2SO_4 farblos. — *2,4,6,8-Tetrachlor-3,7-dioxythianthren*, $C_{14}H_4O_2S_2Cl_4$ (V.); aus Dichlormonothiohydrochinon beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 im Wasserbad, Eingießen der tiefblauen Lsg. im W. u. Extraktion mit Ä.; farblose Nadeln (aus Eg.), F. über 300°; l. in Soda und NaOH; färbt sich mit konz. H_2SO_4 und den anderen oben erwähnten Agenzien tiefblau. — *Naphthianthren*, $C_{10}H_8S_2$ (VI.); aus 5 g β -Naphthylidisulfid durch Verrühren mit einem Gemisch von 50 ccm Monohydrat und 7,5 ccm rauchender H_2SO_4 (mit 40% SO_2); die tiefgrüne Lsg. scheidet mit W. ein Prod. aus, das beim Stehen größtenteils wieder in Lsg. geht; farblose Nadeln (aus Bzn.), F. 184°; ll. in Bzl. und Ä., l. in Eg., Bzn. und A.; l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Färbung; gleich gefärbt sind die Lsgg. mit den anderen Agenzien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1170—76. 24/4. [11/3.] Chem. Inst. d. Univ. Marburg.)

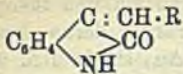
BLOCH.

N. Schlesinger, *Über α, α' -Dimethylpyrrolin- α -carbonsäure*. Die von ZELINSKY und SCHLESINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2886; C. 1907. II. 466) beschriebene α, α' -Dimethylpyrrolin- α -carbonsäure gibt beim Umkrystallisieren aus konz. HCl ein Chlorhydrat, $C_7H_{11}O_2N \cdot HCl$, das bei ca. 178° unter Zers. schm. Die aus dem Salz gewonnene Säure ist eine gummiähnliche M., die beim Stehen zu einem hellgelben Harz eintrocknet. Destilliert man die S. mit Kalk, so erhält man aus dem Destillat durch Behandeln mit Wasserdampf ein Öl, das sich durch fraktionierte Dest. in zwei Fraktionen: I. 100—110°, II. 163—170°, zerlegen läßt. Fraktion I. bildet ein Öl von der Zus. $C_6H_{11}N$ und erweist sich als α, α' -Dimethylpyrrolin. Fraktion II. hat die Zus. C_6H_9N u. besteht in der Hauptsache aus α, α' -Dimethylpyrrol. — Durch den Nachweis von α, α' -Dimethylpyrrol und -pyrrolidin unter dem Zersetzungsprod. der S. von ZELINSKY u. SCHLESINGER wird ihre Konstitution als α, α' -Dimethylpyrrolidin- α -carbonsäure bestätigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1159—60. 24/4. [13/3.] Moskau. Org. Lab. d. Univ.)

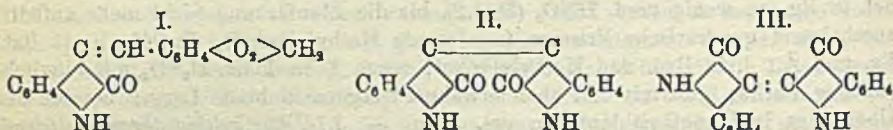
SCHMIDT.

A. Wahl und P. Bayard, *Über ein neues Isomeres des Indigos*. Oxindol kondensiert sich mit den aromatischen Aldehyden zu gefärbten, kristallinen Verbh.

von nebenstehender Konstitution, für welche Vff. die Bezeichnung *Isoindogenide* vorschlagen. Verb. I., durch 6—8-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Oxindol u. *Piperonal* mit der 30-fachen Menge A., unter Zusatz von einem Tropfen Piperidin pro Stunde, lebhaft gelb gefärbte Nadeln aus sd. A., F. 228



bis 229°. — Wie die Aldehyde reagieren auch die Ketone mit Oxindol unter B. von Isoindogeniden. Erhitzt man z. B. eine Lsg. von 1,35 g Oxindol und 1,5 g *Isatin* in 30 ccm Eg. u. 0,5 ccm konz. HCl 2—3 Stdn. auf dem sd. Wasserbade, so scheidet sich das Isoindogenid des *Isatins*, das *3,3-Bisindolindigo*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (II.), ab. Rotbraune, gelblich reflektierende Nadeln aus sd. Eg., granatrote, flache Nadeln aus absol. Holzgeist, F. oberhalb 350° unter Entw. gelber Dämpfe, sublimiert im Vakuum ohne Zers., unl. in W., wl. in A., Ä., Eg., Ameisensäure, Anilin, k. Phenol;



die Lsgg. sind rötlich orangebraun gefärbt. In Alkalihydrosulfitslgg. ist der Farbstoff unl., durch Zinkstaub wird seine Eg.-Lsg. entfärbt.

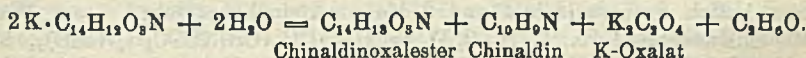
Oxindol kondensiert sich mit *Isatinchlorid* unter den von WAHL kürzlich (S. 1097) angegebenen Bedingungen zu *Indirubin* (III.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 716—19. [15/3.*]) DÜSTERBEHN.

John Edward Purvis, *Die Beziehung zwischen der Konstitution und den Absorptionsspektren des Pyridins und einiger Derivate*. Die Absorptionsspektren von α -Picolin, α -Picolinchlorhydrat, Hexachlorpicolin, 2,3,4-Trichlorpicolinsäure, 2,3,4-Trichlorpicolinsäuremethylester, 2,3,4-Trichlorpicolinamid ordnen sich den früher (S. 765) aufgestellten Regeln unter. Besonders hervorgehoben muß die große Wrkgesines in den Kern tretenden Chloratoms werden, die der durch Zusatz von HCl zu den Pyridinbasen hervorgerufenen sehr ähnlich ist. Ist nun letztere durch den Valenzwechsel des N bedingt, so muß aus jener folgen, daß auch die anderen Atome einem Wechsel ihres Sättigungszustandes unterliegen, der doch von größter Bedeutung für das Auftreten selektiver Absorption ist. (Journ. Chem. Soc. London 95. 294—301. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

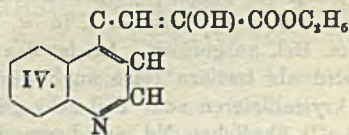
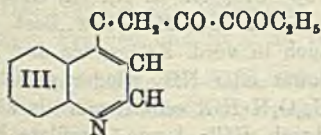
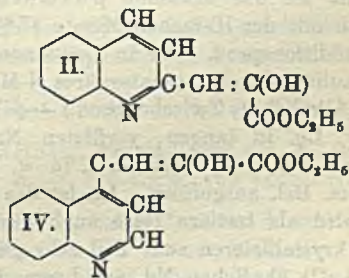
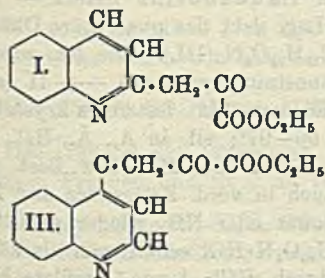
Walther Bramsch, *Über Kondensationen von γ -Picolin, α, α' -Lutidin und symmetrischem Kollidin mit Piperonal und Salicylaldehyd*. Beim Erhitzen von γ -Picolin mit Piperonal und etwas ZnCl_2 im Rohr auf 180° wird das γ -Piperonalpicolin, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, erhalten; weiße Flocken aus verd. A., F. 98°, unl. in W., ll. in A., Bzl., Ä. — $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$. Gelbe Nadeln aus A. + Ä., F. 238°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$. Hellgelbe Nadeln, F. 187°. — $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Dunkelgelbe Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 204°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Rotbraunes Pulver, F. 170°. — α, α' -Lutidin und Piperonal geben in Ggw. von ZnCl_2 bei 180 bis 190° das α -Piperonallutidin, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Farbloser Nd. aus A. durch W., F. 109°, unl. in W., ll. in A., Chlf., Ä. — $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$. Kristalle aus W., F. 275°. — $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$. Dunkelgelbe Nadeln aus W., F. 225°. — $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. F. 215°. — $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Rotbraune Nadeln, F. 185°. — Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen 2,4,6-Kollidin und Piperonal auf 170° wird neben geringen Mengen Dipiperonal- γ -kollidin (s. u.) das *Piperonal- γ -kollidin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, erhalten; schwach gelb gefärbtes Öl, Kp._{160-60} 55—60°; ll. in A. u. Ä. — $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$. Nadeln, F. 262°. — $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$. Hellgelbe Nadeln

aus W., F. 223—224°. — $(C_{16}H_{16}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystalle aus HCl-haltigem A. — $C_{18}H_{18}O_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Rotbraune Flocken, F. 156°. — Beim Erhitzen des Kollidins mit einem großen Überschuß von Piperonal auf 170° entsteht das *Dipiperonal-γ-kollidin*, $C_{24}H_{24}O_4N$, Nadeln aus A., F. 154°. — $C_{24}H_{24}O_4N \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Rotbraune Nadeln aus W., F. 236—237°; eignet sich zur Reinigung der Basen. — Beim Erhitzen von molekularen Mengen *γ*-Picolin und Salicylaldehyd auf 150° entsteht das *o-Oxy-γ-stilbazol*, $C_{18}H_{11}ON$, dickes, rotes Öl, das nach dem Erkalten erstarrt, Kp_{53-50} 200—210°. — α, α' -Lutidin und Salicylaldehyd geben in Ggw. von $ZnCl_2$ bei 180—190° das *o-Oxy-α'-methyl-α-stilbazol*, $C_{14}H_{13}ON$, Nadeln aus A., F. 199°. — $C_{14}H_{13}ON \cdot HCl$. Hellgelbe Nadeln aus W., schm. nicht bis 300°. — $C_{14}H_{13}ON \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Hellgelbe Flocken aus W., F. 155°. — $(C_{14}H_{13}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbes Pulver aus HCl + A., schm. nicht bis 300°. — $C_{14}H_{13}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Braunes Pulver, F. 177—178°. — *o-Oxy-α', γ-dimethyl-α-stilbazol*. Aus *γ*-Kollidin u. Salicylaldehyd in Ggw. von $ZnCl_2$ bei 170°. Hellgelbes Öl, Kp_{30-35} 170—175°. — $C_{18}H_{15}ON \cdot HCl$. Gelbe Nadeln, F. 260°. — $(C_{18}H_{15}ON \cdot HCl)_2HgCl_2$. Gelbe Flocken aus W., F. 160°. — $(C_{18}H_{15}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Unl., F. 204—205°. — Die Basen zers. sich bei dem Versuch, sie mittels Na und A., bezw. Amylalkohol zu reduzieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1193—97. 24/4. [25/3.]) SCHMIDT.

Wilhelm Wislicenus und Emil Kleisinger, *Über die Synthese des Chinaldin- und Lepidinoxalesters mit Kaliumäthylat*. Eine sichere Synthese der Ester der Chinaldin- u. Lepidinoxalsäure läßt sich erzielen, wenn man statt des Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1479; C. 97. II. 312 verwendeten Na-Äthylats K-Äthylat als Kondensationsmittel benutzt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3334; C. 1908. II. 1603 u. S. 1003). — Zur Darst. des *Chinaldinoxalesters* (I, bezw. II.) versetzt man die alkoh.-äth. K-Äthylatlag. (l. c.) mit Oxalester, dann mit reinem Chinaldin; die ausfallende K-Verb., $K \cdot C_{14}H_{15}O_3N$, bildet eine krystallinische, eigelbe, hygroskopische Substanz; zers. sich noch nicht bei 180°; l. in W. und A. (gelb); $FeCl_3$ färbt die Lsgg. mit verhältnismäßig geringer Intensität braunrot. Durch W. erfolgt nach kurzer Zeit vollständige Hydrolyse:



Nur im ersten Augenblick löst sich die K-Verb. klar mit stark alkal. Rk.; dann fällt der Ester als gelber Nd., und die Rk. wird neutral. Am besten verreibt man die K-Verb. mit verd. H_2SO_4 und neutralisiert die Lsg. des Sulfats mit NH_3 . — Der Ester krystallisiert aus verd. A. in feinen, langen, gelben Nadelchen, bezw. kleinen Prismen; F. 130—132°; die gelbe Lsg. in A. gibt eine nicht sehr intensive braune $FeCl_3$ -Rk.; besitzt amphoteren Charakter. — HCl-Salz, durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. — $C_{14}H_{15}O_3N \cdot H_2SO_4$, farbloses Krystallpulver; wird



durch W. hydrolytisch gespalten (Gelbfärbung). — Ester und K-Verb. besitzen die

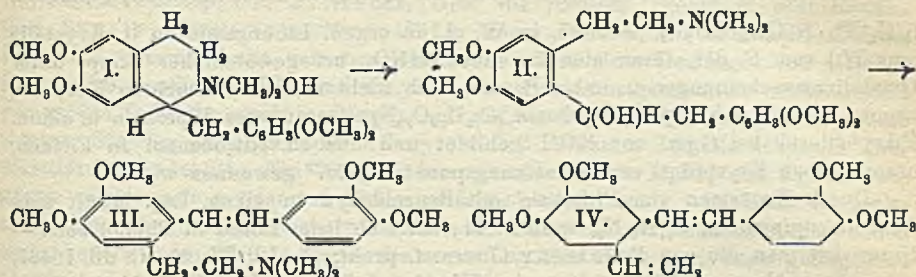
(gelbe) Enolform (II.); die Salze mit starken Mineralsäuren sind Abkömmlinge der (farblosen) Ketoform (I.).

Chinaldinoxalsäure, aus dem Ester durch Kochen mit ca. 6%ig. H_2SO_4 ; fällt aus der dunkelroten Lsg. durch NH_3 ; zers. sich bei 167—168°; von einer sd., wes. Lsg. wird Wolle orange gelb angefärbt (der Ester färbt rein gelb). — *Lepidinoxal-ester* (III., bezw. IV.) wird analog dem Chinaldinderivat erhalten; mkr. Täfelchen aus viel Chlf.; besitzt die Farbe des K-Pyrochromats mit blauvioletter Schimmer; F. 194—196°; schwerer l. in organischen Mitteln als der Chinaldinerester; ll. in Eg.; die Lsgg. sind gelb. Mit Cu-Acetat u. Phenylhydrazin gibt die alkoh. Lsg. Ndd.; verd. H_2SO_4 löst farblos. — K-Verb., eigelb; sehr hygroskopisch. — *Lepidinoxalsäure*, $C_{12}H_{12}O_3N$, aus dem Ester beim Kochen mit 6%ig. H_2SO_4 ; gelber, pulveriger Nd.; F. 224—225° unter Gasentw.; mußte wegen seiner Schwerlöslichkeit durch Auskochen mit W. und A. gereinigt werden; l. in k. NaOH, Soda oder NH_3 (gelb); fällt durch Eg. unverändert wieder aus. Das Färbvermögen der S. (wie des Esters) ist anscheinend geringer als das der Chinaldinoxalderivate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1140—43. 24/4. [18/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Wilhelm Wislicenus und Heinrich Elvert, *Über die Darstellung und die Reaktionsfähigkeit des β -Methylchinolins*. Durch die Tatsache, daß es den Vf. nicht gelang, Oxalester mit β -Methylchinolin in Rk. zu bringen, wird die von KOENIGS für die Aldehydkondensation aufgestellte Regel bestätigt, daß eine in der β -Stellung befindliche Methylgruppe nicht die Reaktionsfähigkeit besitzt, wie die α - u. γ -Homologen des Chinolins. — Bezüglich der Darst. des β -Methylchinolins zeigte sich, daß beim Arbeiten nach KOENIGS, BISCHKOPFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4330; C. 1902. I. 319) nur recht schlechte Ausbeuten erzielt werden. — In einer Ausbeute von 80—85% erhält man den Körper durch 1-stünd. Erhitzen molekularer Mengen Propionaldehyd und o-Aminobenzaldehyd im Rohr bis 220°; wird durch Dest. mit Wasserdampf gereinigt; Öl; Kp._{13—14} 160—162°, Kp.₇₅₅ 252—254°. — Gibt man, statt im Rohr zu erhitzen, die Komponenten einfach zusammen, so erfolgt unter Erwärmen Lsg.; die beim Erkalten abgeschiedene gelbe, krystallinische M., eine aus 1 Mol. Propionaldehyd und 2 Mol. o-Aminobenzaldehyd unter Wasser- austritt entstandene Verb. $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO)_2$, bildet aus Ä. gelblichweiße, mkr. Prismen, F. 103—105°; wird bei wiederholtem Umlösen leicht ölig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1144—45. 24/4. [18/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

H. Decker und Lucas Galatty, *Abbau des Laudanosins*. Erwärmt man molekulare Mengen rac. Laudanosin (PICTET, ATHANASESCU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2346; C. 1900. II. 913) und Dimethylsulfat, so entsteht ein quartäres Salz, das mit KJ das bekannte Jodmethylat des Laudanosins liefert. — Durch Kochen mit der 10-fachen Menge 15%ig. KOH-Lsg. geht das quaternäre Dimethylsulfatadditionsprod. über in *Laudanosomethin*, $C_{22}H_{26}O_4N$ (III.). Die Rk. wird veranschaulicht durch I. (quaternäres N-Methylaudanosiniumhydroxyd) \rightarrow II. (sekundärer Alkohol als Zwischenprod.) \rightarrow III. (Laudanosomethin). Letzteres krystallisiert aus w. Lg. in langen, verfilzten Nadeln; F. 96—97°; sl. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton; wl. in k., reichlich l. in w. Lg.; swl. in W. Die Mol.-Gew. Best. wurde in schm. Bzl. ausgeführt. Ll. ist das Methin auch in verd. Essigsäure und H_2SO_4 und wird als tertiäre Base auch durch Dicarbonat oder NH_3 wieder gefällt; die Salze krystallisieren zum Teil sehr gut. — $C_{22}H_{26}O_4N \cdot HCl$ erhält man als käsigen, dem $AgCl$ ähnlichen Nd. aus Lsgg. der Base durch HCl; lange, verfilzte Nadeln aus h. W.; F. 220°; läßt sich auch aus A. umlösen; wl. in k., ll. in sd. W.; etwas

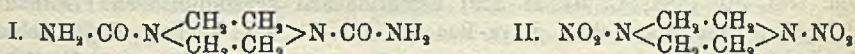
l. in Chlf.; aus W. scheint das Salz krystallwasserhaltig zu krystallisieren; das wasserfreie Salz zieht sehr energisch W. an. — $C_{22}H_{29}O_4N \cdot HBr$, fällt als käsige, aus mkr. Nadelchen bestehende M.; farblose, lange Nadeln aus Acetol; beginnt bei ca. 203° sich zu bräunen u. ist bei 214° geschm.; läßt sich auch aus h. W. u. Chlf. gut



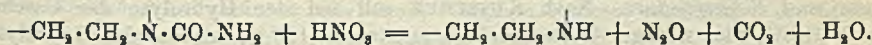
umlösen. — Beim Erhitzen des HCl - u. HBr -Salzes entweicht Dimethylamin. Erwärmt man das Methin mit HCl auf dem Wasserbade, so läßt sich in der wss. Lsg. salzsaures Dimethylamin nachweisen. — Platinat, hellgelb, krystallinisch; F. (des Rohprod.) ca. 180° unter vorübergehender Zers. und Dunkelfärbung; zers. sich leicht beim Umkrystallisieren. — $C_{22}H_{29}O_4N \cdot HBr \cdot HgBr_2$, lange, citronengelbe Nadeln; F. $169-170^\circ$. — Pikrat, $C_{22}H_{29}O_4N \cdot C_6H_5O_2N_3$, Würfel aus sd. A.; F. ca. 181° unter vorheriger Sinterung; aus Bzl. gewonnene Krystalle schm. bei $106-112^\circ$; ist pulverisiert dunkelrot.

Bei der Darst. des Methins entsteht als Nebenprod. ein gut krystallisierender Körper vom F. ca. 320° ; l. in verd. Alkalien; aus konz. fällt er als Salz, das in W. ll. ist und durch SS. den Körper zurückliefert. — Sowohl durch Oxydation mit $KMnO_4$, wie durch Ozonisierung liefert das Methin als neutrales Bruchstück *Veratryl-aldehyd*. Digeriert man Laudanosomethin mit einem geringen Überschuß Methylsulfat und behandelt dann mit KOH , so entsteht, unter Entweichen von Trimethylamin *Laudanosen* (o-Vinyltetramethoxystilben), $C_{26}H_{29}O_4$ (IV.); große Nadeln aus w. A.; F. $94-95^\circ$; ll. in allen organischen Mitteln; die Lsg. in Bzl. fluoresciert violett; $KMnO_4$ u. Chlf.-Br.-Lsg. werden sofort entfärbt; Neigung zur Polymerisation wurde nicht beobachtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1179-83. 24/4. [22/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

W. A. Van Dorp Sohn, *Über einige Derivate des Piperazins*. Durch Behandlung einer wss. Lsg. von *Dicarbaminopiperazin* (I.) mit überschüssiger HNO_3 erhält man das Nitrat des Dicarbaminopiperazins, $C_6H_{13}O_2N_4 \cdot 2HNO_3$, Nadeln aus A., die



aus W. zuweilen mit 2 Mol. H_2O krystallisieren und durch rauchende HNO_3 zers. werden unter Entw. von CO_2 u. N_2O u. B. von Piperazin in Form seines Nitrats:

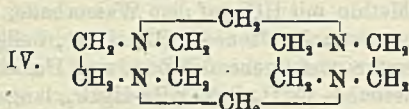
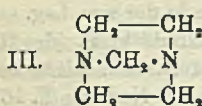


Das Dinitrat des *Piperazins*, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HNO_3$, krystallisiert aus W. in durchsichtigen Prismen und ist ll. in W., swl. in A. — Bei Einw. von rauch. HNO_3 auf

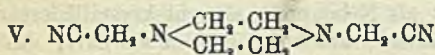
Dibenzolsulfopiperazid, $(C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot \dot{N} \cdot CH_2 \cdot CH_2 -)_2$, entsteht unter Abspaltung von Benzolsulfosäure *Dinitropiperazin* (II.), farblose Nadeln aus sd. Essigester, F. 215° , l. in Aceton, wl. in anderen organischen Lösungsmitteln u. W. Durch rauch. HNO_3 wird diese Verb. nicht zers., durch Erwärmen mit Zn und Essigsäure wird sie zu

Piperazyldihydrasin, $(\text{NH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2$, reduziert. — Das aus wss. Piperazinlg. und Chlorameisensäureäthylester bei Ggw. von KOH entstehende *Dicarbozäthylpiperazin*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2$, Krystalle aus Lg. vom F. 45° , und das mittels Chlorameisensäuremethylesters analog zu erhaltende *Dicarboxymethylpiperazin*, $(\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2$, farblose, in W. zl., in organ. Lösungsmitteln ll. Krystalle (aus W.) vom F. 81° , lösen sich in rauch. HNO_3 bei gewöhnlicher Temp. unter Oxydationserscheinungen u. unter B. von noch nicht näher untersuchten Körpern; ebenso verhält sich *Dipikrylpiperazin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_8$, das aus wss. Piperazin u. alkob. Pikrylchlorid bei Ggw. von KOH gebildet und aus sd. Nitrobenzol in kleinen, orangegelben Krystallen vom Zersetzungspunkt ca. 287° gewonnen wird.

Durch Erwärmen von Piperazin mit Benzaldehyd in alkob. Lsg. erhält man *Benzylidenpiperazin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$, weißer Nd., der sich beim Lösen in Phenol zers. — Unterwirft man die von ROSDALSKY (Journ. f. prakt. Ch. [2] 53. 20; C. 96. I. 487) unter dem Namen *Methylenpiperazin* (III) beschriebene, in Wirklichkeit wahrscheinlich als *Dimethylenpiperazin* (IV.) anzusprechende, bei Einw. von Form-



aldehyd auf überschüssiges Piperazin sich bildende Verb. der Einw. von HCN, so entsteht unter Rückbildung von 1 Mol. Piperazin *Piperazinodiacetonitril*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$ (V.),



durchsichtige Krystalle aus h. W. oder A., F. 165° , l in Bzl.; die gleiche Verb. wird erhalten, wenn man zu einem wss. Gemisch von Piperazin mit 2 Mol. Formaldehyd 2 Mol. HCN hinzufügt. Trägt man sie in konz. H_2SO_4 ein, so bildet sich *Piperazinodiacetamid*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$, Krystalle, Zersetzungspunkt oberhalb 250° . — Chlorhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$, Krystalle, ll. in W., unl. in organ. Lösungsmitteln. — Verseifung des Piperazinodiacetonitrils mit Barytwasser ergibt *Piperazinodiessigsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, farblose Krystalle aus sd. W., Zersetzungspunkt ca. 250° , wl. in organischen Lösungsmitteln. — Ba-Salz, $\text{BaC}_2\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, Tafeln aus siedendem W. — Ag-Salz, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, farblose, am Licht sich zers. Prismen. — Na-Salz, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, Nadeln aus 50% ig. A., ll. in W., fast unl. in A. und CH_3OH . — Chlorhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, durchsichtige Krystalle aus sd. W., unl. in organischen Lösungsmitteln. — Nitrat, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. — In wss. Formaldehyd-lsg. löst sich Dimethylenpiperazin unter B. der schon von HERZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1584; C. 97. II. 359) beschriebenen krystallinischen Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 68—91. 1/4. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

Zd. H. Skrap und W. Türk, *Notiz über die Hydrolyse von Casein mit Salzsäure und Schwefelsäure*. Nach KUTSCHER soll bei der Hydrolyse des Caseins durch H_2SO_4 viel weniger Glutaminsäure entstehen (1,8%), als bei der Hydrolyse durch HCl. Als die Vff. Casein (nach HAMMARSTEN) einmal durch 6-stdg. Kochen mit der 6-fachen Menge rauchender HCl, das andere Mal durch 18-stdg. Kochen mit der 9-fachen Menge 33% ig. H_2SO_4 hydrolysierten, erhielten sie aber in beiden Fällen nahezu die gleiche Menge Glutaminsäure (aus 100 g lufttrockenem 22,3, bzw. 20,3 g rohes Chlorhydrat). Danach dürfte KUTSCHERS Methode der Isolierung viel unvollkommener sein als die von HLASIWETZ-HABERMANN. — Der bei der Hydrolyse mit HCl nach dem Eindampfen erhaltene Sirup wurde auf 1 l gebracht

und dann durch wenig SnCl_2 u. Einleiten von H_2S zum größten Teil entfärbt. In beiden Fällen scheint teilweise Racemisierung einzutreten. (Monatshefte f. Chemie 30. 287—88. 14/4. [13/2.*] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.) BLOCH.

Zd. H. Skraup und A. Wöber, *Über die partielle Hydrolyse von Edestin*. (Vgl. SKRAUP, HUMMELBERGER, S. 1247.) Wenn *Proteine*, wie Ovalbumin, Casein, Edestin u. Serumglobulin, mit dem 6-fachen Gewicht eines Gemenges von gleichen Raumteilen *rauchender HCl* und *Eg.* übergossen u. dann geschüttelt werden, geht der größte Teil sehr rasch in *Lösung*, und auf der Schüttelmaschine geht innerhalb weniger Stunden auch der Rest in *Lag.*, so daß in kurzer Zeit die bekannte Tiefviolett-färbung eintritt. Ein Gemisch von gleichen Teilen H_2SO_4 und *Eg.* löst dagegen selbst nach tagelangem Stehen außerordentlich wenig. Wird die essigsalzsaure *Lag.* nach dem Verdünnen mit *W.* mit NH_3 nahezu neutralisiert, so fallen amorphe *MM.* aus, die, je länger die saure *Lag.* gestanden hat, desto geringer an Gewicht sind, um endlich ziemlich konstant zu werden. Z. B. betragen die bei 100° getrockneten Fällungen aus 1 g Ovalbumin nach 1 Tag 0,44 g, nach 4 Tagen 0,24 g, nach 7 Tagen 0,14 g, aus Globulin 0,34, bezw. 0,11, bezw. 0,08 g, aus Edestin 0,69, bezw. 0,17, bezw. 0,11 g. Von den nach 4-tägiger *Einw.* entstehenden Fällungen wurden mit der eben nötigen Menge KOH 2%, *ig. wss. Lsgg.* bereitet u. mit diesen die bekannteren *Farbenrkk.* auf *Proteine* ausgeführt (Tabelle siehe im Original). Die auftretenden *Farbenunterschiede* lassen Schlüsse in quantitativer Richtung zu. Z. B. gibt Edestin eine lebhaftere *Tyrosinrkk.*, als die aus ihm entstehende Fällung. In der *Tat* liefert die „Fällung“ nur 1,4% *Tyrosin*, das ursprüngliche Edestin dagegen 2,1%.

Die *Vff.* haben beim *Edestin* die *Einw. von Essigsalzsäure* weiter verfolgt und gefunden, daß neben der in *W.* swl. Fällung *A*, welche der aus Ovalbuminen und anderen *Proteinen* mit *Alkalien* entstehenden *Protalbinsäure* vergleichbar ist, auch eine *Albumose* u. ein *Pepton* erhalten wird, welch letztere nicht getrennt, sondern als *Gemenge* untersucht worden sind (*Stoff B*). Aus dem *Filtrat* der „*Protalbinsäure*“ bildete sich bei *Ganzsättigung* mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nur eine geringe Fällung. Bei der *Isolierung* des *Peptons* zeigte sich jedoch, daß es zu 73% aus einer *Lsg.* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fällbaren *Albumose* bestand, deren Fällung in der ursprünglichen *Lsg.* vielleicht durch die massenhaft vorhandenen *Ammoniumsalze* verhindert worden war.

Aus 100 *Tln.* Edestin erhielten die *Vff.* 13 *Tle.* *Protalbinfraktion A* u. 27 *Tle.* der in *W.* II. *Fraktion B*. Die *Hydrolyse* der beiden ergab für *B* den *Höchstgehalt* an *Histidin*. Beim *Übergang* des Edestins in *Stoff A* werden etwa 8% *Arginin* abgespalten; in *B* ist der ursprüngliche Wert fast wieder erreicht. Beim *Prolin* zeigt sich eine kontinuierliche *Verminderung*, ebenso beim *Phenylalanin*. Der *Gehalt* an *Glutaminsäure* ist gegenüber dem Edestin in *A* auf etwa $\frac{1}{6}$ gesunken, in *B* doppelt so groß. *Leucin*, *Alanin* etc. (berücksichtigt sind die *Aminosäuren*, welche aus den unter 12 mm *Druck* bis 100° übergehenden *Esterfraktionen* erhalten wurden), sind in *A* und *B* in ungefähr gleicher, aber in geringerer Menge vorhanden als im Edestin. Gegenüber dem Edestin sind in *A* und *B* die als *Ester* niedrig siedenden *Aminosäuren* (*Glykokoll*, *Alanin* u. *Leucin*) vermindert, die höher siedenden (*Asparaginsäure* und *Serin*) vermehrt.

Entgegen den *Angaben* von *ERB* (*Ztschr. f. Biologie* 41. 309; *C.* 1901. II. 359) und *OSBOBNE* (*COHNHEIM*, *Eiweißkörper*, 2. Aufl., 175) gab das *Edestin* der *Vff.* (aus *Hanfsamen*, *Präparat* von *Höchst*) die *Rkk.* von *MOLISCH*, *ADAMKIEWICZ* und *LIEBERMANN*, wenn auch die *Rk.* nach *MOLISCH* in schwachem *Grade*. Durch 4-maliges *Auflösen* des Edestins in verd. NH_3 u. *Wiederausfällen* mit verd. H_2SO_4 wurde die *Rk.* mit α -*Naphthol* abgeschwächt, die *Rkk.* mit *Thymol*, nach *ADAMKIEWICZ-HOPKINS* und die von *LIEBERMANN* blieben aber deutlich. — Wenn die

Rkk. von MOLISCH und LIEBERMANN als beweiskräftig für die Anwesenheit des Kohlenhydratkomplexes angesehen werden, so dürfte dieser nach ihrer verschiedenen Stärke in A noch vorhanden, in B nicht oder nur untergeordnet anwesend sein.

Wird Edestin mit NaOH behandelt wie Ovalbumin (S. 1247), so bilden sich auch hierbei drei verschiedene Stoffe, eine in W. swl. Fraktion (Protalbinsäure), eine wasserlösliche, mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aussalzbare Albumose (Lysalbinsäure) und ein nicht aussalzbare Pepton. Diese Fraktionen zeigen dieselben Unterschiede in den für den Kohlenhydratrest charakteristischen Farbenkk., wie bei den Stoffen A u. B der sauren Hydrolyse. Es macht also beim Edestin für die Verteilung des Kohlenhydratrestes nichts aus, ob die Hydrolyse mit alkal. oder sauren Mitteln erfolgt. Während beim Ovalbumin bei der partiellen Hydrolyse die Kohlenhydratreste sich in den in W. leichter l. Prodd. der Hydrolyse anhäufen, ist es beim Edestin umgekehrt. Dieses verschiedene Verhalten dürfte auf Konstitutionsunterschiede zurückzuführen sein. Beim Übergang von Edestin in den Stoff A nimmt, wie bei Ovalbumin, die Glutaminsäure ab, im Gegensatz zu Ovalbumin findet aber auch eine Verminderung von Tyrosin, Phenylalanin und den Aminosäuren statt, u. das bei der alkal. Hydrolyse von Ovalbumin sich in allen Prodd. fast in gleicher Menge vorfindende Arginin wird bei der sauren Hydrolyse des Edestins durch den Übergang in den Stoff A sehr wesentlich vermindert. Während beim Ovalbumin die bekannteren einfachen Spaltprodd. in der Reihenfolge Protalbinsäure, Lysalbin u. Pepton abnehmen, nehmen beim Edestin im Stoff B im Vergleich zu A Histidin merklich, Arginin und Glutaminsäure sehr erheblich zu.

Während nach ABDERHALDEN und REINOLD (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 284; C. 1905. I. 1663) Edestin aus Sonnenblumen mit Pankreassaft relativ rasch das gesamte Tyrosin abscheidet, wird dieses bei saurer Hydrolyse nicht sofort vollständig abgespalten, sondern in einem pepton- und albumoseartigen Zwischenprod. vorübergehend aufgespeichert.

Bezüglich des experimentellen Teiles vgl. das Original. (Monatshefte f. Chemie 30. 289—310. 14/4. [18/2.*] II. Chem. Univ.-Lab. Wien) BLOCH.

A. Kossel und F. Weiss, *Über Clupeon*. Es gelang den Vff., krystallisierte Verb. der Protone, Zwischenprodd. zwischen dem ursprünglichen Protamin u. dem Arginin und den Aminosäuren, auf folgende Weise darzustellen. Durch 3-stdg. Kochen mit 10 Vol.-% H_2SO_4 wird das Clupein in das Clupeon übergeführt, die H_2SO_4 durch Baryt entfernt u. die verd. Lsg. mit einer alkoh. Lsg. von Pikrolonsäure versetzt. Es entsteht ein Nd. aus knolligen Aggregaten nadelförmiger Krystalle, die im dunklen Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nicols hell erscheinen. Die Krystalle werden aus verd. A. umkrystallisiert. Nach Entfernung der Pikrolonsäure mit Ä. bei Ggw. von H_2SO_4 erhält man nach Eindampfen der Lsg. einen Rückstand, der das polarisierte Licht nach links ablenkt, die Biuretk. und die Zus. der Clupeone gibt. Außer dem Pikrolonat konnte auch eine Naphthalinsulfoverb. des Clupeons in krystallisiertem Zustand dargestellt werden (vgl. folgendes Referat). (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 281—84. [März.] 13/4. Heidelberg.) RONA.

K. Hirayama, *Über die Einwirkung einiger Säurechloride auf Protamine*. Vff. suchte über die Substituierbarkeit der am N befindlichen H-Atome in den Protaminen durch Säurereste einige Erfahrungen zu gewinnen, wobei er sich des Benzolsulfochlorids u. des β -Naphthalinsulfochlorids bediente. 1. β -Naphthalinsulfochlorid. 1 g Clupeinsulfat wird in 15 ccm n. Lauge mit 1 g β -Naphthalinsulfochlorid (in 20 ccm Ä. gel.) 1 Stde. geschüttelt. Die bald sich ausscheidende, in W. und A. wl., in Ä. unl. teigige M. wurde wiederholt mit W. und Ä. durchgeknetet, im Exsiccator getrocknet, wobei es ein weißes Pulver wurde. S im Mittel 5,853%,

N im Mittel 17,98%. S:N annähernd 2:14 (14:100). In diesem Falle ist die Anzahl der substituierten H-Atome gerade halb so groß, wie die der basischen Äquivalente des Clupeins. Bei einem anderen Präparat führte die Einw. des Naphthalinsulfochlorids zu weitgehender Substitution. S 6,478%, N 16,38%, S:N = 17:100. — 2. Benzolsulfoclupein. Benutzt wurden auf 1 g Clupeinsulfat 2 g Benzolsulfochlorid ungel. Das wie oben gewonnene Präparat hatte S 9,108%, N 16,77%. Hier ist also die Substitution durch Säurereste fast doppelt so groß als im vorhergehenden Falle. — 3. β -Naphthalinsulfoclupeon. Clupeonpikrolonat (siehe vorstehendes Referat) (F. 186°, sintert bei 180°; 25,8% N) wurde durch Ä., bei Ggw. von H_2SO_4 , von Pikrolonsäure befreit, die wss. Lsg. des Clupeons mit einer äth. Lsg. von Naphthalinsulfochlorid bei alkal. Rk. 5 Stdn. geschüttelt. Der nach dem Ansäuern ausfallende, allmählich krystallinisch werdende Nd. ist in h. A. ll., in W. wl., in Ä. unl. Aus h. A. gereinigt (wird nicht wieder völlig krystallinisch), S 9,382–9,404%, N 9,458–9,488%. N zu den substituierbaren H-Atomen 9:3,9. Bei der Auffassung der Clupeone als Diarginylmonoaminosäuren würden diese Zahlen bedeuten, daß auf je 1 Mol. des Clupeons 4 durch Säurereste substituierbare H-Atome vorhanden sind. Die Formel eines Tetranaphthalinsulfosubstitutionsprod., bei welcher die Formel eines Diarginylvalins, $C_{17}H_{28}N_6O_{18}$, zugrunde gelegt wird, wäre $C_{67}H_{68}N_6O_{36}S_4$, womit die Analysen hinreichend übereinstimmen.

4. Einw. von β -Naphthalinsulfochlorid und Benzolsulfochlorid auf Sturin führte zu ähnlichen Prodd. wie bei dem Clupein. Benzolsulfosturin S 7,83 u. 7,85%, N 14,32 u. 14,37%. Die Anzahl der eingetretenen Säurereste entspricht annähernd den basischen Äquivalenten des Sturins. N:S wie 100:24,0 (bezw. 100:22,4). β -Naphthalinsulfoverb. S 7,46 und 7,42%, N 12,3–12,96%. Keine der Verb. gab die Rk. mit Diazobenzolsulfosäure, einer der Säurereste mußte demnach in den Imidazolring des Histidins eingetreten sein, woraus weiterhin folgt, daß der Imidazolring an der Peptidverketung innerhalb des Moleküls dieser Proteinstoffe nicht beteiligt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 285–89. 13/4. [23/3.] Heidelberg. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

K. Hirayama, Über einige Pikrylverbindungen von Spaltungsprodukten der Proteine. 1. Pikrylglykokoll, $(NO_2)_3C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Glykokoll wird unter Zusatz der äquivalenten Menge n. Lauge in W. gel. u. mit der molekularen Menge Pikrylchlorid in Toluol gel. 2 Stdn. geschüttelt. Man säuert mit HCl an, so lange noch Trübung entsteht. Beim Stehen erstarrt die ölige M. allmählich zu gelben Nadeln. Aus h. W. umkrystallisiert eine in Ä. und verd. NaOH ll. M. Löslichkeit in 96%ig. A. etwa 36,42 Teile in 1000 Volumteilen, in W. 1,16 Teile in 1000. F. 161°. — 2. Pikryl- α -aminoisovaleriansäure, $(NO_2)_3C_6H_3 \cdot NH \cdot C_4H_9 \cdot COOH$. Darst. wie oben. Das nach dem Ansäuern ausgeschiedene rötliche Öl erstarrt allmählich zu hellgelben Nadeln. Aus wss. A. umkrystallisiert; ll. in A., Ä., NaOH; ein Liter W. löst bei Zimmertemp. nur 0,29 Teile. Schmilzt bei 171°, sintert bei 166°. — 3. Pikrylasparaginsäure, $(NO_2)_3C_6H_3 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot COOH$. Asparaginsäure wird unter Zusatz einer geringen Menge HCl in W. gel. und mit der molekularen Menge in Toluol gel. Pikrylchlorid bei stark alkal. Rk. 3 Stdn. geschüttelt. Nach dem Ansäuern mit HCl krystallisieren aus dem sich abscheidenden Öl allmählich rhombische Blättchen aus. Ll. in Ä., A., NaOH, wl. in W. F. 137°. — 4. Dipikrylarginin, $[(NO_2)_3C_6H_3 \cdot NH]_2C_6H_{12}N_2O_2$. Schüttelt man Arginin mit der doppelt molekularen Menge Pikrylchlorid in Toluollsg. 3 Stdn., so erhält man eine un- deutlich krystallisierte Masse, wl. in Ä., A., W., ohne F. — 5. Dipikrylhistidin, $[(NO_2)_3C_6H_3]_2 : C_6H_7N_3O_2$. Darst. wie bei der Argininverb. Feine, gebogene Nadelchen ohne F. — Auch Clupein tritt unter obigen Verhältnissen mit Pikrylchlorid in

Rk. Amorphes, rotes Pulver; unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. N 27%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 290—92. 13/4. [23/3.] Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.)
 ROMA.

Physiologische Chemie.

T. B. Wood und W. B. Hardy, *Elektrolyte und Kolloide. Der physikalische Zustand des Klebers.* Bei der Unters. der Einw. von SS. und Salzen auf den Weizenkleber konnten Vff. feststellen, daß die *physikalischen Eigenschaften des Weizenklebers*, seine Dehnbarkeit und Elastizität, die einen großen Einfluß auf die Backfähigkeit eines Weizenmehles ausüben, durch die zwischen den Eiweißteilchen und der umgebenden Fl. bestehenden Potentialdifferenz bedingt werden. Dieselbe kann durch die Unterschiede in der Ionengeschwindigkeit des vorhandenen Elektrolyten erklärt werden. Die Eiweißteilchen zeigen immer die elektrische Ladung des vorhandenen Elektrolyten; bei Ggw. von SS. die des H-Ions, bei Ggw. von Alkalien die des OH-Ions. Auch mit einer chemischen Hypothese glauben Vff. die Potentialdifferenz erklären zu können. Das Eiweißmolekül enthält H- und OH-Ionen, ist daher ein amphoterer Elektrolyt. Es reagiert mit SS. u. Alkalien unter Salzbildung. Durch Wasserzutritt werden die Salze ionisiert. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß eine kleine Menge Kleber auf einem gebogenen Glasstab in die in einem Becherglas befindliche S. gebracht wurde, bis dieselbe unter dem eigenen Gewicht zerriß unter B. einer trüben Lag. Die eloktrische Leitfähigkeit wurde sofort nach dem Eintauchen des Klebers in den Elektrolyten bestimmt. Es wurden H_2SO_4 , Camphersulfosäure, HCl, HNO_3 , H_3PO_4 und Oxalsäure benutzt. Die Resultate sind in Form von Kurven zusammengestellt. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 81. 38—43. 13/3. 1909. [24/10. 1908.]
 BRAHM.

H. Wolfs und C. Wilde, *Über Eiweiß, Stärke und Extraktgehalt der Gersten heuriger Ernte und ihre Beziehungen zueinander.* Die Unters. von 137 Gersten bestätigte von neuem die Tatsache, daß mit steigendem *Eiweißgehalt der Gerste Extrakt und Stärkegehalt* sinken. Die Gersten lieferten durchschnittlich 16% mehr Extrakt, als sie der polarimetrischen Best. zufolge Stärke enthielten. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 130. 20/3.)
 MEISENHEIMER.

Albert Reichard, *Hat der Gerbstoff der Samenhaut des Gerstenkorns einen Anteil an der Halbdurchlässigkeit dieser Membran?* (Vgl. BROWN, Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 385; 31. 177; C. 1907. II. 709; 1908. I. 1996.) W. wirkt in der Kälte nur sehr langsam lösend auf den *Gerbstoff der Samenhaut der Gerste* ein, erheblich rascher in der Wärme; Kalkwasser löst schneller, 96% ig. A. so gut wie gar nicht. SS. vermögen nicht den Gerbstoff in Lsg. zu bringen, Natronlauge dagegen wirkt am stärksten lösend ein. Es ist mithin ein gewisser Parallelismus zwischen der Lösungsfähigkeit für den Gerstengerbstoff einerseits und der Einw. auf die Keimkraft der Gerste andererseits ersichtlich. Ein Vorweichen in W. begünstigt unter allen Umständen den Zutritt der Reagenzien in das Endosperm, sowie die Lsg. des Gerbstoffes der Samenhaut. Die größere oder geringere Durchlässigkeit der Samenhaut hängt vielleicht von der Reife des Kornes ab; unreif geerntete Körner wären dann an ihrer mangelhaften *Halbdurchlässigkeit* zu erkennen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 145—48. 3/4. 157—60. 10/4. München. Betriebslab. d. Spatenbrauerei.)
 MEISENHEIMER.

J. Vintilescu, *Über die Gegenwart von Stachyose im weißen Jasmin (Jasminum officinale L.)*. (Vergl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 529; C. 1907. I. 902.) Vf. isolierte aus den Zweigen von *Jasminum officinale* durch Extraktion mittels sd. W. in üblicher Weise *Stachyose*. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 336—39. 1/4. Lab. von BOUQUELOT.) DÜSTERBEHN.

A. W. K. de Jong, *Bemerkungen über cyanbildende Pflanzen*. Werden die frisch gepflückten Blätter von *Pangium edule* zerschnitten, in sd. W. gebracht und alsdann ausgepreßt, so erhält man einen Saft, aus dem sich durch Eindampfen und Behandeln mit A. und Ä. das von POWER u. LEES (Journ. Chem. Soc. London 87. 349; C. 1905. I. 1252) aus den Samen von *Gynocardia odorata* isolierte *Gynocardin*, $C_{15}H_{19}O_9N$, gewinnen läßt: weiße Krystalle aus W., F. 160—161° unter Zers., ll. in W. und A., wl. in Aceton, Essigester; $[\alpha]_D^{25} = +69,7^\circ$ in 1,77%ig. wss. Lsg. — Heptaacetylderivat, $C_{18}H_{18}O_9N(C_2H_5O)_7$, Nadeln aus h. W., F. 118—119°, ll. in Chlf., unl. in k. W.; $[\alpha]_D^{25} = +38,5^\circ$ in 4,912%ig. Chloroformlsg. — Durch Emulsin wird *Gynocardin* nur langsam angegriffen; durch das in den Blättern von *Pangium edule* enthaltene Enzym wird es dagegen in wss. Lsg. rasch unter Abspaltung von HCN zersetzt. Das Enzym läßt sich aus den Blättern in der Weise isolieren, daß man sie einem starken Druck aussetzt und den Saft mit A. niederschlägt. — Außer der in *Gynocardin* in gebundener Form enthaltenen Blausäure ist in den Blättern von *Pangium edule* auch noch freie Blausäure enthalten.

Aus den Blättern von *Phaseolus lunatus* läßt sich in ähnlicher Weise wie es für die Gewinnung des *Gynocardins* aus den Blättern von *Pangium edule* angegeben wurde, das von DUNSTAN u. HENRY (Proc. Royal Soc. London 72. 285; C. 1903. II. 1334) aus den Kernen von *Phaseolus lunatus* erhaltene *Phaseolunatin*, $C_{10}H_{17}O_6N$, isolieren: farblose Nadeln aus Essigester, F. 141—142° unter Zers., ll. in W., wl. in Essigester; $[\alpha]_D^{27} = -27,2^\circ$ in 2,938%ig. wss. Lsg. — Durch Emulsin wird *Phaseolunatin* nur sehr schwach angegriffen; durch das in den Blättern von *Phaseolus lunatus* enthaltene Enzym wird es rasch zersetzt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 24—41. 1/4. Buitenzorg.) HENLE.

W. P. H. Van den Driessen-Mareeuw, *Über die fettsplittenden Bestandteile der Kolanuß*. 20 ccm Olivenöl wurden 2 Tage hindurch im Thermostaten der Einw. von 4 g Kolapulver in Ggw. und bei Abwesenheit anderer Stoffe unterworfen. Es zeigte sich, das Ferrocyankalium, Salicylsäure, Na_2CO_3 , Ä., PAc. einen günstigen, Uranylnitrat, HgCl, $HgCl_2$, K_2CrO_4 , $Bi(NO_3)_3$, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, A., Bzl., Chlf., W. einen ungünstigen, KCN keinen Einfluß auf die fettsplittende Wrkg. des in der Kolanuß enthaltenen Enzyms ausüben. Von den Resultaten MASTBAUMS (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 5. 31. 44; C. 1907. I. 978) weichen diese Befunde in einigen Punkten ab. — Um festzustellen, ob die Kolaripase mit Kolarot identisch ist, wurden 20 ccm Olivenöl 2 Tage hindurch im Thermostaten der Einw. von 0,04, 0,07 und 0,09 g Kolarot ausgesetzt; die Resultate dieses Vers. zeigen, daß Kolarot und Kolaripase verschiedene Stoffe sind. — Für die Darst. von *Kolatim* empfiehlt es sich, die Kolanüsse 3 Minuten lang in Anilin von 110° einzutauchen; das aus den so behandelten Nüssen zu gewinnende Pulver ist grauweiß gefärbt, u. es läßt sich dann aus demselben nach der von GORIS (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 345; C. 1908. II. 1109) angegebenen Methode das *Kolatim* leicht isolieren. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 346—56. 10/4. Utrecht.) HENLE.

G. Condò-Vissicchio, *Die Aloe von Sizilien*. Die in Sizilien verbreitete Aloe gehört zu der Art *Aloe vulgaris* Lamarek, die auch als *Aloe barbadensis* Miller,

Aloe perfoliata vera L., *Aloe humilis* β Wild. benannt wird. Der aus den an der Basis abgeschnittenen Blättern austretende Saft ist klebrig, von blaßgelber, an der Luft allmählich braun werdender Farbe, charakteristischem Geruch u. sehr bitterem Geschmack, D. 1,06—1,08, Aschegehalt 0,56—0,60%, reagiert ziemlich stark sauer. Beim Stehen oder Verdünnen mit W. scheidet der Saft einen Nd. von Aloin ab. Der frische Saft gibt an Bzl. u. Ä. nichts ab; beim Schütteln mit einem Gemisch von Methylalkohol u. Chlf. trennt er sich in 2 Schichten, von denen die obere anfangs gelbrötlich, weiterhin braunrot gefärbt ist. Mit konz. Boraxlg. gibt der Aloesaft eine schöne Fluorescenz, mit verd. NH_3 u. verd. H_2SO_4 Rotfärbungen u. Ndd., mit HNO_3 eine kirschrote Fl. unter Entw. rotbrauner Dämpfe, bei der KLUNGESchen Rk. eine schwache Gelbfärbung. Frischer oder unter Luftabschluß aufbewahrter Aloesaft gibt die BORNTRÄGERSche Rk. nicht, dagegen fällt diese Rk. positiv aus, wenn der Saft einige Zeit an der Luft gestanden hat u. braun geworden ist. Emodin dürfte daher im Aloesaft nicht präexistieren, sondern erst durch einen Oxydationsvorgang, vermutlich unter Mitwirkung einer Oxydase, gebildet werden. Der frische Aloesaft besitzt stark reduzierende Eigenschaften.

Zur Gewinnung der Aloedroge stellte Vf. die an der Basis abgeschnittenen Blätter vertikal in ein großes Gefäß, dekantierte den am Boden angesammelten Saft, spülte das Gefäß mit W. nach, filtrierte die gesamte Fl. u. dampfte sie auf dem Wasserbade zur Trockne. Rötlichgelbe M., bzw. ein citronengelbes, aromatisch riechendes, höchst bitter schmeckendes Pulver, wl. in k. W., ll. in w. W. zu einer sauer reagierenden, energisch reduzierenden Fl. Der Aschegehalt schwankt zwischen 2,60 u. 4,64%. 100 Teile Aloe enthielten 0,08% Emodin, 85,50% Aloin, 4,50% Asche, 8,02% W., 1,90% Harz, amorphe, in W. unl. Substanzen etc. Durch Auskochen der vom Saft befreiten Blätter mit W. erhält man eine sehr unreine, aloinarmer Aloe. — Die zu verschiedenen, aufeinander folgenden Zeiten aus ein u. derselben Pflanze gewonnenen Saftproben zeigten einen ständig steigenden Gehalt an Trockensubstanz.

Das aus der Aloe nach dem Vf. von LÉGER dargestellte u. nach der Methode von KÜYLENSTJERNA gereinigte Aloin, *Sicaloin* genannt, bildet schneeweiße, prismatische, lichtbeständige, sehr hygroscopische Krystalle, die auch im Laufe der Zeit nicht die Fähigkeit erhalten, die BORNTRÄGERSche Rk. zu geben, farblos l. in W., noch leichter in A., Holzgeist, Eg. u. Pyridin, l. mit schwacher Gelbfärbung in NH_3 , Alkalilaugen u. HCl, mit rötlicher Farbe in H_2SO_4 u. HNO_3 , unl. in Bzl., Ä. u. Essigester. Gibt die KLUNGESche, SCHOUTETENSche, BORNTRÄGERSche und Jodsäurerk. nicht, ruft bei der Cuprork. erst in der Wärme eine grünliche Färbung hervor. Sicaloin verliert über H_2SO_4 etwa 1 Mol., bei 110° ein weiteres halbes Mol. W., doch bräunt sich der Körper bei dieser Temp. Infolgedessen wurde zur Elementaranalyse ein Prod. benutzt, welches über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz u. dann nur sehr kurze Zeit bei 100° getrocknet worden war. Die Analyse führte zur Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$. Das Molekül des Sicaloins enthält eine Methoxylgruppe. (Arch. der Pharm. 247. 81—95. 3/4. Messina. Inst. f. exp. Pharmakol. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Hermann Schelenz, *Bananen*. Nach Anführung der älteren Literaturangaben über die Bananen gibt Vf. eine Zusammenstellung einer Reihe von Untersuchungsergebnissen verschiedener Autoren von reifen, geschälten, unreifen und getrockneten Früchten, sowie des aus den unreifen Früchten gewonnenen Mehles. (Pharm. Zentralhalle 50. 259—61. 1/4.)

HEIDUSCHKA.

F. Mach, *Über die Zusammensetzung der Weizenkeimlinge*. Ergänzung der vorhandenen Analysen von Weizenkeimlingen des Handels, bzw. ausgelesenen Keimlingen durch einige eigene Unters. Die Keimlinge des Handels erwiesen sich

durchschnittlich als ärmer an Roh- und Reinprotein, sowie an Mineralstoffen dagegen reicher an N-freien Extraktstoffen und Rohfaser wie die ausgelesenen. Der Gehalt an nichteiweißartigen N-Verbb. war bei den Keimlingen, die aus demselben Weizen einmal unmittelbar nach der Ernte, das andere Mal nach dreimonatlichem Lagern ausgelesen wurden, von 9,12% auf 3,21% der Trockensubstanz zurückgegangen; das Nachreifen des Korns scheint sich daher auch in einer Vermehrung des Reineiweißgehaltes des Keimlings zu äußern. Anschließend wird der Futterwert der Weizenkeimlinge erörtert. (Ztschr. f. d. ges. Getreidew. 1. 37—41. Februar. Augustenberg. Landw. Vers.-Anst.; Sep. v. Vf.) MACH.

Jaroslav Peklo, *Über stärkehaltige Zuckerrüben*. Im Oktober 1908 wurden dem Vf. Rüben eingeliefert, welche stark stärkehaltig waren. Die Rüben zeigten im allgemeinen ein gesundes Aussehen, doch war das Gewebe von zahlreichen Spalten durchdrungen. Diese Spalten sind jedenfalls die Ursache der B. der Stärke, denn man kann das *Auftreten von Stärke in Zuckerrüben* künstlich hervorrufen, indem man zerschnittene Rüben mit W. angefeuchtet oder auch in einer Saccharoselsg. liegen läßt. Die bereits erwähnten Interzellularspalten sind vielleicht infolge eines abnorm hohen Zuckergehaltes der Rüben entstanden. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 438—46. April 1909. [Dez. 1908.] Prag. Pflanzenphysiol. Inst. d. böhm. Univ.) MEISENHEIMER.

K. Andrlik und J. Urban, *Die Zusammensetzung der Reinasche der Wurzeln und des Krautes der Zuckerrübe und deren Zusammenhang mit dem Zuckergehalte*. Es wurden weit über 100 *Analysen von Zuckerrübenwurzeln* angegeben. Zuckerkhaltigere Wurzeln haben in der Asche mehr Kali und weniger Natron. Durch Vergleich der zwei großen Durchschnitte von Rübenanalysen aus älterer Zeit bis zum Jahre 1871 und aus neuer Zeit (1902—1907) ergibt sich, daß die Veredlung der Rübe eine Verringerung der Menge der Alkalien in der Asche und eine Zunahme des Kalkes, der Magnesia und der Phosphorsäure bewirkt hat. Die Menge des Stickstoffs in der Wurzel steigt mit sinkendem Zuckergehalt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 418—38. April. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) MEISENHEIMER.

K. Andrlik, V. Bartoš und J. Urban, *Der Einfluß der Selbstbefruchtung auf die Degeneration der Zuckerrübe*. (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 373; C. 1908. I. 1791.) Die Nachkommen für sich isoliert abgeblühter Mutterrüben zeigen infolge *Selbstbefruchtung* deutliche *Degenerationserscheinungen*, und zwar schon in der ersten Generation. Als solche Degenerationserscheinungen sind das Vorkommen farbiger Rüben und Abnahme des Zuckergehaltes anzusehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 409—18. April. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) MEISENHEIMER.

F. W. J. Boekhout und J. J. Ott de Vries, *Über die Selbsterhitzung des Heues*. In Fortsetzung ihrer früheren Verss. (Zentralklatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 398; C. 1908. II. 1049) stellten Vf. fest, daß auch bei einer Temp. weit unter 100° Sauerstoff oxydierend auf Heu einwirkt, wenn auch in weniger starkem Maße, und daß unter diesen Umständen gleichfalls O festgelegt u. CO₂ produziert wird. Der Einfluß des W. auf den Oxydationsprozeß ist sehr bedeutend, sowohl hinsichtlich der CO₂-Produktion, wie in bezug auf die O-Bindung. Ein Unterschied zwischen der Einw. der Luft und des O besteht nicht; die Ggw. einer Mischung von O und N oder ausschließlich des O hat keinen Einfluß auf die Intensität der Oxydation. Im trockenen Zustande des Grases produziert die Luft sogar mehr CO₂ als der O. Es geht also auch hieraus hervor, daß die Selbsterhitzung des Heues vom Anfang an durch Oxydation entsteht, und daß diese Oxydation wächst

mit der Temp., während die Ggw. des W. der Rk. förderlich ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 106—8. 8/4. Hoorn [Holl.] Bakter. Abt. d. Landw. Vers.-Stat.)
PROSKAUER.

B. Combes, *Biochemische Untersuchungen über die Entwicklung des Anthocyans bei den Pflanzen*. Nach OVERTON rufen die verschiedenen Fälle der Rotfärbung der Pflanzen in der Natur eine Vermehrung der zuckerartigen Verbh. in dem pflanzlichen Gewebe im Augenblick des Auftretens des roten Farbstoffes hervor. Um diese Hypothese auf ihre Richtigkeit zu prüfen, hat Vf. die der gleichen Pflanze entnommenen grünen u. roten Blätter vergleichsweise auf ihren Gehalt an Zucker, Dextrin, Glucosid u. unl. Kohlenhydraten untersucht. Als Material dienten die Blätter von *Ampelopsis hederacea*, *Rosa canina*, *Mahonia aquifolium*, *Sorbus latifolia* u. *Spirea paniculata*. Die Resultate waren folgende. In allen Fällen der Rotfärbung war eine Zunahme des Zucker- u. Glucosidgehalts der Blätter während der Entw. des Anthocyans u. eine Abnahme des Dextringehaltes festzustellen. Die unl. Kohlenhydrate verhielten sich verschieden, je nach der Ursache, durch welche die Rotfärbung hervorgerufen wird. So fanden sich in den Fällen, wo die B. des Anthocyans durch intensive Sonnenbestrahlung oder durch ringförmige Entzündungen hervorgerufen wird, die unl. Kohlenhydrate in den roten Blättern in größerer Menge vor, als in den grünen. In den verschiedenen Fällen der durch Herbstfröste bewirkten Rotfärbungen verhielten sich die unl. Kohlenhydrate dagegen durchaus ungleichartig. Während sie bei den früh abfallenden Blättern im Laufe der Anthocyanbildung abnahmen, häuften sie sich in den winterharten Mahoniablättern stark an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 790—92. [22/3.*])
DÜSTERBEHN.

John Mellanby, *Die Koagulation des Blutes*. Bei der Koagulation von Fibrinogen in Fibrinogenlsgg. oder im Plasma wirkt eine Kinase, die *Thrombokinase*, zusammen mit einem Ca-Salz, CaCl_2 , auf einen dritten inaktiven Körper, das *Prothrombin*. Das zu den Verss. verwendete Plasma, Fibrinogen und die Thrombokinase stammt von frisch getöteten Hähnen. Das Plasma wurde durch Zentrifugation erhalten. Daraus schied sich das Fibrinogen nach Verdünnung auf das 20-fache Volumen beim Ansäuern mit 0,1%ig. Essigsäure ab. Eine wirksame Kinaselsg. wurde durch inniges Zerreiben der Hahn Hoden mit W. gewonnen. Die Vorstufe des Fibrinferments, das Prothrombin, ist in irgendeiner, nicht näher bestimmten Weise an das Fibrinogen gebunden. Durch die Wrkg. der Kinase und des CaCl_2 wird aus dem Prothrombin aktives *Fibrinferment* gebildet. Das Fibrinferment findet sich nach der Koagulation in der verbleibenden Fl. Seine Menge ist proportional der Konzentration der ursprünglichen Fibrinogenlsg. Das Fibrinferment wirkt direkt koagulierend auf Fibrinogenlsgg. Wenn das durch Fibrinferment erhaltene Koagulum von der Fl. abgepreßt wird, so bleibt in dieser das Prothrombin zurück. Eine solche Prothrombinlsg. wirkt erst auf Zusatz von Kinase und CaCl_2 koagulierend. Die Menge des gebildeten Prothrombins ist abhängig von der Konzentration der verwendeten Fibrinogenlsgg.

Kinase ist nicht imstande, das Prothrombin bei Abwesenheit von Ca zu aktivieren. Ebenso vermag Ca bei Ausschluß von Kinase nicht Koagulation einer Fibrinogenlsg. zu bewirken. Wo sich dies scheinbar vollzieht, ist den Fibrinogenlsgg. von vornherein eine Spur Kinase beigemischt. Die primäre Ursache der Koagulation liegt nach Ansicht des Vfs. beim Ca, das erst zu wirken vermag, wenn es gleichsam unter dem Schutze der Kinase steht. Die Wrkg. des Ca scheint mehr durch seine spezifische Natur als durch seinen Ionencharakter bedingt zu sein; die Elemente derselben Gruppe des periodischen Systems (Sr, Ba, Be, Mg) zeigen in äquivalenten Lsgg. ihrer Chloride eine weitaus geringere Aktivität. Nur das

SrCl_2 , besitzt eine dem CaCl_2 vergleichbare, wenn auch viel geringere Aktivität. — Der Temperaturkoeffizient für die Koagulation einer Fibrinogen-Kinaselsg. ist viel größer als der für die Leitfähigkeit verd. Elektrolyten. Dieser hohe Temperaturkoeffizient wird nämlich viel mehr durch die mit steigender Temp. verminderte Beständigkeit des Proteins bedingt, als durch die Ionengeschwindigkeit. — Bei der Koagulation einer Fibrinogenlsg. durch Fibrinferment ist die Koagulationszeit annähernd umgekehrt proportional der zugefügten Fermentmenge. Kleinere Fermentmengen zeigen jedoch nicht dies lineare Verhältnis. Es scheint, daß bei der Koagulation ein Teil des Ferments durch das gebildete Fibrin adsorbiert wird. Konz. Fibrinogenlsgg. brauchen zur B. einer bestimmten Menge Fibrin mehr Zeit als verdünntere.

Salze, welche die Blutkoagulation *in vitro* hemmen, können in 2 Gruppen geteilt werden: a) in solche, die Ca-Salze fällen (Kaliumoxalat, -citrat u. KF), und b) in solche, die Ca-Salze nicht fällen (NaCl). Die Salze der Gruppe a) zeigen ein verschiedenes Verhalten, je nachdem die Koagulation von Fibrinogen durch Kinase + CaCl_2 , oder durch Fibrinferment hervorgerufen wird. Im ersteren Falle wird die Koagulation durch Zufügung einer dem vorhandenen Ca äquivalenten Salzmenge gehemmt. In letzterem Fall bleibt die Koagulation nur dann aus, wenn das Salz (Citrat, Fluorid) in solcher Menge zugefügt wird, daß die durch Lsg. des Salzes bewirkte Alkalinität genügt, um das gebildete Fibrin in Lsg. zu halten. Salze der Gruppe b) verhindern die Koagulation, indem sie das zuerst gebildete Fibrin in Lsg. halten, oder indem sie die Wrkg. der Kinase oder des Prothrombins vermindern. NaOH fördert in ganz geringer Konzentration die Koagulation durch Kinase + CaCl_2 . In größerer Menge tritt Verzögerung und Hemmung der Koagulation ein, einerseits durch Lsg. des gebildeten Fibrins, andererseits durch Zerstörung von Prothrombin und Ferment. Beim Fibrinferment ist die fördernde Wirkung kleiner Alkalimengen nicht vorhanden. Säure übt auf Kinase + CaCl_2 , und auf Fibrinferment in gleicher Weise einen stark hemmenden Einfluß aus. Pepton (WITTE) hat in kleinen Quantitäten keinen Einfluß auf die Koagulation von Plasma oder Fibrinogen durch Kinase + CaCl_2 , oder durch Fibrinferment. Die bei Peptoninjektion beobachteten Veränderungen sind daher nach der Ansicht des Vfs. bedingt durch die Wrkg. auf irgend ein Gewebe, welches eine die Koagulation des Blutes beeinflussende Substanz bildeten. Bei Ggw. von Alkali wird eine Prothrombinlsg. durch CaCl_2 , ohne Kinase aktiviert. Das Alkali scheint bis zu einem gewissen Grade die Rolle der Kinase zu übernehmen. Verd. HCl besitzt keinen aktivierenden Einfluß auf die Prothrombin- CaCl_2 -Lsg.

Das in 0,75%ig. NaCl -Lsg. gel. Fibrinogen wird durch Fibrinferment viel rascher koaguliert als Plasma von Vogelblut. Ferner wird durch Zufügung von Serum eine beträchtliche Menge Fibrinferment neutralisiert. Diese Tatsachen sprechen dafür, daß im Plasma ein *Antifibrinferment* vorhanden ist. Bei Zugabe von Fibrinferment zum Plasma verteilt sich das Fibrinferment zwischen Antifibrinferment und Fibrinogen. Diese Verteilung erfolgt im Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Ferment und Fibrinogen einerseits und zwischen Ferment und Antiferment andererseits. Da sich die Kombination Fibrinogen-Fibrinferment viel rascher bildet als die Verb. Ferment-Antiferment, wird nur der kleinere Teil des Ferments durch das Antifibrinferment gebunden. Die Verb. Ferment-Antiferment scheint chemischer Natur zu sein. SS., Alkali, A., Hitze vermögen sie nicht zu zerstören. Hingegen hat die Kombination Fibrinogen-Ferment mehr adsorptiven Charakter. Sie kann durch A. unter Rückbildung von freiem Fibrinferment gespalten werden. — Serum enthält keine Antikinasen. Die langsame Verminderung der Aktivität des Serums gegenüber Fibrinogenlsgg. hängt von der Adsorption der Kinase durch die Serumproteine ab. Diese adsorbierte Kinase kann

aus dem inaktiven Serum durch SS., Alkalien oder A. in aktivem Zustand abgespalten werden. Sie ist identisch mit dem *Metathrombin* anderer Vff. Auch für das Prothrombin ist kein Antikörper im Serum enthalten.

Die durch Koagulation einer Fibrinogenlsg. mit Kinase + CaCl_2 erhaltene *Fibrinfermentlsg.* besteht aus Fibrinferment und einem Globulin. Das Ferment kann durch Dialyse, welche das Globulin ausfällt, von diesem befreit werden. Das abfiltrierte Globulin zeigt keine Fermentwrkg. Die Aktivität des dialysierten Ferments ist etwa halb so groß als die einer nicht dialysierten Fermentlsg. Der Verlust erfolgt wahrscheinlich durch Dialyse des Ferments. Die Aktivität des Ferments verschwindet zwischen 50—60°. Bei 60° tritt mit der B. eines flockigen Proteinkoagulums völlige Inaktivität ein. Durch A. wird das Ferment gefällt und verhältnismäßig langsam zerstört.

Auch die durch Koagulation einer Fibrinogenlsg. mit Fibrinferment erhaltene Lsg. von *Prothrombinlsg.* enthält ein Globulin, welches durch Dialyse vom Prothrombin getrennt werden kann. Das Prothrombin besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Fibrinferment. Doch wird es viel leichter zerstört. Wenn eine nicht dialysierte Prothrombinlsg. bei Zimmertemp. der Wrkg. von Licht und Luft überlassen wird, so kann sie nach 2 Tagen durch Kinase u. CaCl_2 nicht mehr aktiviert werden. Eine dialysierte Lsg. ist nach derselben Behandlung noch ziemlich stark aktiv. Das bei der Dialyse entfernte NaCl scheint demnach in der nicht dialysierten Lsg. die Zerstörung des Prothrombins zu bewirken. — Die *Thrombokinase* des was. Hodenextraktes enthält ca. 0,2% Protein. 0,1 ccm eines solchen Extraktes koaguliert 3 ccm Vogelplasma in 1 Min. Löslichkeitsverhältnisse deuten darauf hin, daß die Kinaseeigenschaften an das Vorhandensein von Nucleoprotein gebunden sind. Kinaselsgg. werden durch 2-wertige Ionen gefällt. Die Kinase ist thermostabil u. koaguliert nicht mit 80%ig. A. Bei Ggw. von Spuren von Neutralsalzen tritt beim Erwärmen und bei Alkoholzusatz eine Fällung ein. Es gelang nicht, durch Extraktion mit A. und Verdunstung im Vakuum eine Substanz mit starken Kinaseeigenschaften zu erhalten.

Wird Vogelblutplasma mit einem Überschuß von A. versetzt, so fallen die Proteine aus und bilden nach Entfernung des A. mit W. eine farblose Lsg., die Vf. *Alkoholplasma* nennt. Das Alkoholplasma enthält beinahe dieselben Bestandteile wie das gewöhnliche Plasma u. läßt sich in analoger Weise koagulieren. Die Menge des vorhandenen Fibrinogens ist ungefähr dieselbe, wie im gleichen Volumen der ursprünglichen Lsg. Beim Erhitzen auf 100° erfolgt keine Fällung, weil die fällenden Elektrolyte entfernt sind. Die Menge des Prothrombins ist entsprechend dessen Empfindlichkeit gegen A. etwas vermindert. Das Alkoholplasma ist vollständig frei von Antifibrinferment. Dieses wird durch A., wie spezielle Verss. mit durch spontane Gerinnung erhaltenem Serum zeigen, vollständig zerstört.

Die Befunde des Vfs., speziell die Auffindung des Antifibrinferments, erklären die Tatsache, daß das nach SCHMIDTS Methode dargestellte Fibrinferment meistens nur Kinase und Ca-Salze enthält. Nur wenn frisches Serum angewendet wird, erhält man nach dieser Methode eine Lsg. von Fibrinferment. Die Methode von GAMGEE zur Darst. von Fibrinferment (Extraktion von Fibrin mit 5% NaCl) erklärt sich als eine Abspaltung des adsorbierten Fibrinferments durch NaCl -Lsg. — Das Studium der Löslichkeitsverhältnisse von *Serumglobulin* führt den Vf. zur Hypothese, daß Serumglobulin im ursprünglichen Plasma nicht vorkommt. Dieses enthält nur ein Globulin, das Fibrinogen. Unter dem Einfluß von Fibrinferment spaltet sich dieses in Fibrin und Serumglobulin. Ersteres fällt aus, letzteres bleibt in Lsg. — *Seröse Flu.* (Hydroceff., Pleuraff.), welche koagulieren, enthalten dieselben Substanzen wie Vogelblutplasma, nur in vermindertem Grade. Sie koagu-

lieren daher bei Zugabe von Kinase und Fibrinferment. (Journ. of Physiol. 38. 28—112. 30/12. 1908. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Otto Rosenheim, *Die den Blutdruck erhöhenden Substanzen des Placentaeextrakts*. Frische menschliche Placenta enthält keine druckerhöhenden Substanzen. Diese können auch nicht durch alleinige Wrkg. der autolytischen Enzyme der Placenta erhalten werden (vgl. DIXON u. TAYLOR, Brit. Med. Journ. 1907. II. 1510). *Blutdruck erhöhende Basen* entstehen jedoch, wenn ein Brei von Placenten in alkoh.-wss. Lsg. einem durch Mikroorganismen eingeleiteten Fäulnisprozeß unterworfen wird. Eine dieser druckerhöhenden Substanzen konnte mit *p-Hydroxyphenyläthylamin* identifiziert werden. Eine andere aus den Fäulnisprodd. isolierte Base ist wahrscheinlich *Isoamylamin*. (Journ. of Physiol. 38. 337—42. 22/3. London. Physiol. Lab. King's College.) GUGGENHEIM.

G. Barger und G. S. Walpole, *Isolierung der den Blutdruck steigernden Substanzen des faulenden Fleisches*. Bei der Fäulnis von Pferdefleisch entstehen aus den Aminosäuren durch Verlust von CO₂ *blutdrucksteigernde Basen* (ABELOUS, C. r. de la Soc. de Biol. 1906. 463. 530). Die von ABELOUS isolierte Substanz ist wahrscheinlich *Isoamylamin*. Daneben konnten die Vf. noch *p-Oxyphenyläthylamin* und wahrscheinlich *Phenyläthylamin* isolieren. — Von diesen 3 Substanzen zeigt p-Oxyphenyläthylamin die stärkste blutdrucksteigernde Wrkg.

Experimentelles. 10 kg Pferdefleisch wurden bei 37° 6—8 Tage teils völlig, teils annähernd anaerober Fäulnis überlassen. Die Proteine wurden mit HCl bei 100° koaguliert und nach der Filtration im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Aceton ausgezogen, mit Chlf. gemischt und mit wss. HCl extrahiert. Die wss. salzsaure Lsg. wird mit Chlf. gewaschen, alkal. gemacht und wiederholt mit Ä. extrahiert. Der äth. Extrakt wird mit wasserfreier Oxalsäure in äth. Lsg. gefällt. Das aus A. umkrystallisierte Oxalat erwies sich nach Zus. und Eigenschaften als *Isoamylamin*, (CH₃)₂—CH·CH₂·CH₂·NH₂. — *p-Oxyphenyläthylamin*, findet sich in dem Rückstand, der bleibt, wenn die ursprüngliche, salzsaure Lsg. der Basen mit Wasserdampf destilliert wird. Sämtliche andere Basen werden aus der NaOH-alkal. Lsg. mit Amylalkohol extrahiert. Der Rückstand wird neutralisiert und mit Na₂CO₃ alkal. gemacht, worauf sich das p-Oxyphenyläthylamin mit Amylalkohol extrahieren läßt. Seine Eigenschaften und die des Dibenzoylderivats stimmen überein mit denen des synthetischen Oxyphenyläthylamins, resp. seines Dibenzoylderivats. — *Phenyläthylamin* findet sich wahrscheinlich in dem bei der Darst. des p-Oxyphenyläthylamins erhaltenen NaOH-alkal. Amylalkoholextrakt. Nach Entfernung des Amylalkohols wurde der alkal. gemachte Rückstand mit Ä. extrahiert. Bei 190—210° konnte eine geringe Menge einer Base destilliert werden, deren Hydrochlorat eine dem synthetischen Phenyläthylamin analoge Blutdrucksteigerung hervorrief.

Es gelang, p-Oxyphenyläthylamin zu erhalten bei der Fäulnis von 1,7 g Tyrosin, gel. in der berechneten Menge Alkali + 300 g sterilisierter Fleischbrühe, infiziert mit Faeces. Nach 4-tägigem Stehen bei 37° wurde mit Pb-Acetat gefällt. Nach der Entfernung des Pb und des bei der Konzentration auskrystallisierten, unveränderten Tyrosins (0,9 g) konnte mit Amylalkohol eine Substanz extrahiert werden, welche die physiologische Wrkg. des p-Oxyphenyläthylamins zeigte. (Journ. of Physiol. 38. 343—52. 22/3. London. WELLCOME Physiol. Research Lab.) GUGGENHEIM.

Hugh Mac Lean, *Untersuchungen über Eigelblecithin*. In einer früheren Mitteilung konnte Vf. zeigen (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 296; C. 1908. II. 1614), daß bei barytalkoh. Spaltung von Herzmuskellecithin 42% des Gesamt-N in Form von

Cholinplatinchlorid isolierbar ist. Weitere Verss. ergaben, daß aus dem *Phosphatid des Eigelbs* ca. 66% N als Cholin-N isolierbar sind. — Spaltung des Lecithins in verd. saurer Lsg. (am besten wird verd. HCl angewendet) geht, entgegen den gewöhnlichen Angaben, leicht und schnell vor sich. Etwa 1 g Substanz wird mit verd. HCl (10 cem HCl von D. 1,19 + 90 cem W.) 2—5 Stdn. gekocht, die Lsg. nach Stehen in der Kälte von den Fettsäuren abfiltriert, die Filtrerrückstände gründlich mit W. ausgekocht, die gesammelten Filtrate auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand in absol. A. aufgenommen, das Filtrat mit Platinchlorid gefällt. Der Vergleich des Herz-, Eier- und Handelslecithins (letzteres mit 80% Cholin-N) führt zur Ansicht, daß diese Phosphatide bei annähernd gleicher Elementarzus. in der Natur ihrer N-haltigen Spaltprodd. wesentlich differieren. In bezug auf die basischen Bestandteile der Phosphatidmoleküle ist die bisher im Gebrauch befindliche allgemeine Lecithinformel als unzureichend anzusehen. — Versuche über Lecithincadmiumchlorid. Lecithincadmiumchlorid aus Herzlecithin gab 1,415% N, 3,095% P. $N:P = 1:1$. Bei der Fällung des Lecithins als Cadmiumchloriddoppelverb. wird N abgestoßen, der sich nachher in der wss. Lsg. in weder dem Cholin, noch dem NH₃, zugehöriger Form vorfindet. Die Fällung selbst ist selbst bei großem Überschuß an Cadmiumchlorid nie vollständig. Der Gesamt-N des Lecithins verteilt sich wohl auf Cholin und andere bisher unbekannt Verb. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 223—29. 13/4. [10/3.] Berlin. Chem. Abt. des Physiol. Inst. der Univ.)

RONA.

Pierre Thomas und Albert Frouin, *Das Emulsin im Darm höherer Tiere*. Im Darm höherer Tiere werden Glucoside durch ein Emulsin gespalten, welches in den Zellen des Darmepitheliums enthalten ist, sich aber nicht in den verschiedenen Sekreten, im Speichel, Magensaft, Pankreassaft etc. vorfindet. Dieses Emulsin ist nicht bakteriellen Ursprungs, da es auch reichlich im sterilen Darm des Fötus vorkommt. Durch Maceration der Zellelemente erhält man das Ferment leicht in Lsg. (Ann. Inst. Pasteur 23, 261—71. 25/3.)

PROSKAUER.

V. H. Mottram, *Fettige Infiltration der Leber bei Hunger*. An Kaninchen u. Meerschweinchen läßt sich mit histologischen u. mit chemischen Methoden nach 24-stündigem Hunger stets eine deutliche Zunahme des Leberfettes konstatieren. Die Fettbest. erfolgten am besten durch eine Kombination der Methode von HARTLEY (Journ. of Physiol. 36. 17; C. 1907. II. 1255) mit der von KUMAYAMA u. SUTO (Biochem. Ztschr. 8. 212; C. 1908. I. 1494). Die Fettzunahme ist in manchen Fällen bis zu einem gewissen Grade eine relative, bedingt durch die Schrumpfung der Leber im Hungerzustande. Doch ist in vielen Fällen eine große Vermehrung des Totalfettes unverkennbar. Die Zunahme ist bedingt durch Wanderung des Depotfettes in die Leber. Das Fett erleidet in der Leber eine Umwandlung. Diese äußert sich in chemischer Hinsicht in einer Vermehrung der ungesättigten Fettsäuren. (Journ. of Physiol. 38. 281—313; Ztschr. f. Biologie 52. 280—81. Cambridge u. München. Physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

J. S. Edkins und M. Tweedy, *Die natürlichen Absorptionswege als Ursache des chemischen Mechanismus der Magensekretion* (vgl. S. 928). Durch eine im Original beschriebene Methode gelang den Vff. eine funktionelle Trennung des Pylorusendes vom Fundusende des Magens. Wenn die Nahrungsmittel in das Pylorusende oder in das Duodenum gebracht wurden, so zeigte sich im Fundus stets eine deutliche Sekretion. Die Sekretion nahm bei den verschiedenen Nahrungsmitteln in folgender Reihe ab: Fleischextrakt, Dextrose, Dextrin, Salzsäure. Wurde die Nahrung

in den Fundus gebracht, so fand keine Sekretion statt. (Journ. of Physiol. 38. 263—67. 22/3. Physiol. Lab. d. Bedford College u. des St. BARTHOLOMEWS Hosp.)

GUGGENHEIM.

Oskar Groß, *Zur Funktionsprüfung des Pankreas*. Mittels der Caseinmethode läßt sich in jedem normalen Stuhl ein proteolytisches Ferment nachweisen, das als Trypsin angesprochen werden muß. Die Stärke der tryptischen Verdauung der verschiedenen Stühle schwankt bei verschiedenen Nahrungstoffen sehr stark, zeigt aber bei Darreichung desselben Nahrungsstoffes nur relativ geringe Schwankungen. Am stärksten ist die verdauende Wrkg. nach Darreichung von Eiweißnahrung. Bei Erkrankung des Magendarmkanals treten keine Abweichungen in der Stärke der Verdauungskraft des Stuhles auf, abgesehen davon, daß bei Diarrhöen die Verdauung etwas stärker ist. Vf. erörtert die praktische Verwertung dieses Verf. (Dtsch. med. Wochenschr. 35. 706—8. 22/4. [16/1.*] Greifswald. Med. klin. d. Univ.)

PROSKAUER.

H. W. Wiley, unter Mitarbeit von W. D. Bigelow, F. C. Weber und a., *Einfluß von Konservierungsmitteln und künstlicher Färbung der Nahrungsmittel auf die Verdauung und Gesundheit*. V. Formaldehyd (vgl. C. 1908. II. 1882). In analoger Weise, wie dies früher geschah, wurde Formaldehyd geprüft. Aus der umfangreichen Arbeit ist folgendes hervorzuheben. 12 Personen erhielten 15 Tage lang eine Milch mit 0,1—0,2 ccm Formaldehyd; bei 10 derselben stellten sich am 10. Tage Verdauungsbeschwerden ein, begleitet von Übelkeit und Erbrechen. Die klinisch-chemischen Unterss. ließen einen gestörten Stoffwechsel erkennen, die sich vornehmlich in einer Herabsetzung des N- und Schwefelumsatzes und in einer Beschleunigung des P_2O_5 -Umsatzes äußerte. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß Formaldehyd auf diejenigen Organe, die mit der Ausscheidung der Verdauungssekrete im Zusammenhang stehen, eine Reizwrkg. ausübt und auf diese Weise die Verdauung selbst schädigt. Deshalb muß man den Zusatz von Formaldehyd zu Nahrungs- und Genußmitteln verhindern. Namentlich gilt dies für die Kinder-nahrung. (U. S. Departem. of Agricult. Bur. of Chem. Bull. Nr. 84. 1295—1499. 23/12. 1908. Washington.)

PROSKAUER.

Otto Cohnheim, *Versuche über Eiweißresorption*. Verss. über Eiweißresorption, die an überlebenden Därmen von Fischen (*Crenilabrus pavo* und *Labrus festivus*) angestellt wurden, ergaben, daß die Eiweißspaltungsprodd. beim Passieren der Darmwand teilweise desamidiert werden und in NH_3 und einen zunächst unbekanntem Rest zerfallen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 239—46. 13/4. [15/3.] Neapel. Physiolog.-chem. Lab. der Zoolog. Stat.)

RONA.

Arthur Schlockow, *Einige Versuche über den Halogenstoffwechsel bei Bromkalium- und Sabromindarreichung*. Bei Bromkaliumdarreichung ist sowohl die absolute, als auch relative Chlorausscheidung vermehrt. Die Bromausscheidung, als KBr berechnet, verhält sich zur Chlorausscheidung, als NaCl berechnet, beim Bromkaliumpatienten wie 1:3,87, beim Sabrominpatienten wie 1:3,25. Da nun bei der Sabromindarreichung viel geringere Mengen Brom gegeben werden, als bei der KBr-Darreichung, so muß die längere Fortsetzung der letzteren zu einer Cl-Verarmung des Körpers mit ihren unangenehmen Folgeerscheinungen führen, eine Gefahr, die bei Sabromin in geringerem Maße besteht. Das Sabromin wird beinahe vollständig wieder ausgeschieden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 168—74. [4/3.*] Berlin-Wuhlgarten. Städt. Anst. f. Epileptische.)

PROSKAUER.

Giuseppe Comessatti, *Über den Wert der Froschbulbusreaktion und einige Eigenschaften des Adrenalins*. Wss. NaCl-Lösungen können eine mydriatische

Wirkung auf das Froschaug ausüben. Lösungen die über 1,25% NaCl enthalten, vermögen eine Trübung der Linse zu erzeugen. Die mit menschlichem Harn beobachtete Froschbulbuskr. ist deshalb wahrscheinlich zum größten Teil durch die Anwesenheit des NaCl bedingt u. erlaubt keine Schlüsse auf das eventuelle Vork. von Adrenalin. Ebenso ist die mit Blutserum erhaltene positive Froschbulbuskr. nicht spezifisch für Adrenalin. — Werden 3—4 Tropfen einer 1%ig. Adrenalinlsg. zu 15—20 ccm Harn oder Blutserum gegeben, so erfordert die vollständige *Dialyse des Adrenalins* 20—26 Stdn. Das dem Blutserum außerhalb des Körpers zugefügte Adrenalin bewirkt nach 20—30 Stdn. eine deutliche Mydriasis u. gibt die für Adrenalin spezifische Sublimatrk. Das im menschlichen Blutserum eventuell vorhandene Adrenalin scheint demnach auch außerhalb des lebenden Körpers eine ziemliche Resistenz aufzuweisen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 233—42. 9/3. Padua. Lab. des städt. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

Giuseppe Comessatti, *Pankreasextrakt und Adrenalin*. Mittels der Froschbulbuskr. u. der Sublimatrk. weist Vf. nach, daß in vitro zwischen Pankreasextrakt und Adrenalin kein chemischer Antagonismus besteht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 243—47. Padua. Lab. d. städt. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

D. Jonesou, *Über die Reizbarkeit der hemmenden Innervation des Froschherzens im Verlauf der Muscarinvergiftung*. Die *Muscarinwirkung* kann nicht auf einer Vagusreizung beruhen. Es gelingt nämlich nicht, eine submaximale Muscarinwrkg. durch Vagusreiz (Reizung des Sinus, Reizung der sensiblen Darmnerven) zu einer maximalen zu machen. Gegen eine Vagusreizung spricht auch die Tatsache, daß mit zunehmender Muscarinwrkg. die Reizbarkeit des Vagus abnimmt. In der ersten Minute nach der Applikation des Giftes tritt zwar eine Steigerung der Vagusreizbarkeit auf. Doch ist diese positive Initialerscheinung nicht im Wesen der Muscarinvergiftung begründet, denn sie fällt mit keiner meßbaren Wrkg. des Alkaloids zusammen und verschwindet in dem Maße, als die eigentliche Muscarinwrkg. am Herzen eintritt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 154—65. 9/3. Freiburg i. Br. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Thomas R. Fraser und James A. Gunn, *Die Wirkung des Giftes von Sepedon haemachates aus Südafrika*. Das Gift wurde aus den Drüsen von *Sepedon haemachates* extrahiert und zeigte bei subcutaner Injektion nachstehende letale Dosen pro kg Körpergewicht: Frosch 0,0012 g, Kaninchen 0,001 g, Ratte 0,0016 g, Katze 0,015 g, Meerschweinchen 0,0033 g. Bei intravenöser Injektion beträgt die letale Dosis beim Kaninchen 0,00055 g. Bei allen Tieren wurde die Respiration stark beeinträchtigt. Die Einw. auf das Blut ist sehr gering. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 81. 80—81. 13/3. 1909. [30/6. 1908.] Edinburgh. Univ. Pharmakolog. Lab.) BRAHM.

Wilhelm Wiechowski, *Über die Zersetzlichkeit der Harnsäure im menschlichen Organismus*. Im Anschluß an die an verschiedenen Tieren ermittelte Umwandlung von Harnsäure in Allantoin (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 109—31; C. 1908. 749) studiert Vf. das *Verhalten des Allantoins im menschlichen Organismus* und die *Veränderung der Harnsäure* durch den menschlichen Körper nach subcutaner Injektion und durch überlebende menschliche Organe. Subcutan injiziertes Allantoin konnte größtenteils (74,4%) aus dem Harn wiedergewonnen werden. Im normalen Harn wurden keine nachweisbaren Mengen von Allantoin gefunden.

Zur größeren Genauigkeit wird die früher (l. c.) angegebene *Bestimmung des Allantoins* folgendermaßen modifiziert. Sämtliche zur Verfügung stehende Harn-

menge wird zum Sirup konz., zur Entfernung der NH_3 mit viel MgO verrührt, mit dem mehrfachen Vol. A. versetzt, vom Unlöslichen abgenutscht, mit A. nachgewaschen und das Filtrat bis fast zur Trockne gedampft. Der in wenig W. gel. Rückstand wird mit HgNO_3 unter Vermeidung eines zu großen Überschusses gefällt. Im Hg -freien, mit K_2CO_3 neutralisierten Filtrat fällt man fraktioniert mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Die Ndd. der zwei verschiedenen Fraktionen werden getrennt weiterbehandelt. Man zersetzt mit H_2S , engt ein unter Zusatz von BaCO_3 und wiederholt die Behandlung mit MgO u. A. zur völligen Entfernung des NH_3 . In der wss. Lsg. des Rückstandes wird mit Phosphorwolframsäure + H_2SO_4 und nach Neutralisation durch PbO mit Bleiessig gefällt. Zuletzt wurde mit 0,5% Hg -Acetat in 20–30% Na-Acetatlg. versetzt und die erhaltenen Ndd. nach Zers. mit H_2S abermals mit Phosphorwolframsäure behandelt und diese Fällungen mit Hg -Acetat u. Phosphorwolframsäure abwechselnd so lange wiederholt, bis eine Lsg. resultierte, die mit Phosphorwolframsäure und auch mit Hg -Sulfat in H_2SO_4 nicht mehr reagierte.

Unter Umständen, unter denen tierische Organe (Hundeleber, Rinderniere), Harnsäure restlos zu Allantoin zersetzen, konnten bei menschlicher Leber u. Niere keine analogen uricolytischen Fähigkeiten konstatiert werden. Von subcutan injizierter Harnsäure wurden bis 82% wieder ausgeschieden. Im Anschlusse an die Uratinjektion wurde nie eine Allantoinausscheidung konstatiert. Die im Harn nicht wieder gefundenen Anteile subcutan gegebener Harnsäure werden nach der Ansicht des Vfs. wahrscheinlich im Organismus retiniert. Eine Zers. von intermediärer Harnsäure im Organismus der Menschen findet daher nach diesen Feststellungen nicht statt. Ebenso hätte man bei der Gicht weder in therapeutisch-pharmakologischer, noch in pathologischer Hinsicht mit der Zerstörung uricolytischer Fähigkeiten zu rechnen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 185–207. 9/3. Prag. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

J. Igersheimer und A. Rothmann, *Über das Verhalten des Atoxyls im Organismus*. Zur *quantitativen Best. des Atoxyls* arbeiteten Vff. eine colorimetrische Methode aus, die darauf beruht, daß die Farbintensität der Lsg. des Azofarbstoffs, der sich durch Kuppelung mit α -Naphthol bildet (vgl. BLUMENTHAL, Dtsch. med. Wochenschr. 1908. 1161) in bestimmter Schichtlänge mit einer Farbstofflg. von bekanntem Gehalt an Atoxyl verglichen wird. Die Vergleichslsg. wird dargestellt, indem man 20 mg Atoxyl in wenig k. W. auflöst, mit 1,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl versetzt und mit 0,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaNO_2 -Lsg. diazotiert. Nach einigen Minuten gießt man die Diazolsg. in 6,6 ccm $\frac{1}{100}$ -n. α -Naphthollsg. (1,44 g α -Naphthol unter Zusatz von 20 ccm 10%ig. NaOH gel.) u. füllt im Meßkolben auf 100 ccm auf. Die Lsg. hält sich im kühlen Ort tagelang. — Eine Best. von unbekanntem Mengen Atoxyl im Harn geschieht folgendermaßen. 10 oder 20 ccm Harn werden mit konz. HCl schwach kongosauer gemacht, hierauf tropfenweise so lange mit $\frac{1}{10}$ -n. NaNO_2 -Lsg. versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen KJ-Stärkepapier bläut, und diese Bläuung auch nach einigen Minuten noch eintritt. Aus der Menge der zugefügten Nitritlg. berechnet man die erforderliche Menge α -Naphthollsg. (auf 0,4 ccm Nitritlg. kommen 3,3 ccm α -Naphthollsg.), der man noch ca. 20 ccm 20%ige Na_2CO_3 hinzufügt. Die Verss. (an Kaninchen, Katzen u. Hunden wie auch am Menschen bei subcutaner Injektion des Atoxyls) zeigen zunächst, daß die Atoxylausscheidung bei den Kaninchen bereits nach 5–6 Stdn., beim Menschen nach 9 Stdn. beendet ist. In einzelnen Fällen verläßt das Atoxyl innerhalb dieser Zeit nahezu quantitativ als solches den Organismus; meist bewegen sich die Ausscheidungswerte von 50–90%. Ein Vergleich der ausgeschiedenen Atoxylmengen mit dem Gesamtarsen ergab ferner, daß das eingeführte Atoxyl im Körper eine Umwandlung erfährt; die Ausscheidung einer nicht als Atoxyl wiederkehrenden As-Verb. kann auch noch

mehrere Tage fort dauern. Was die Ausscheidung durch die Faeces anlangt, so wurde beim Hund von 700 mg eingeführtem Atoxyl im Kot eine 14,36 mg Atoxyl entsprechende As-Menge gefunden, bei der Katze von 200 mg eine 9,21 mg entsprechende. — Nennenswerte Mengen eines Reduktionsprod. erscheinen im Harn nicht, sondern das Atoxyl gelangt als solches zur Ausscheidung.

Weiterhin wurde das Blut und die einzelnen Organe auf Atoxyl untersucht. Es ergab sich, daß das Atoxyl, im Serum gel., den Körper durchkreist, während die geformten Elemente offenbar nur eine äußerst geringe Affinität zu dem Gifte besitzen. Was die inneren Organe anlangt, so wurden in diesen beim Kaninchen und Hund ziemlich ansehnliche As-Mengen (2—6% des eingeführten Atoxyls) gefunden, bei den Katzen hingegen nur Spuren; hingegen waren Rückenmark und Gehirn der Katze arsenhaltig, das Zentralnervensystem des Hundes arsenfrei, was mit den klinischen und pathologisch-anatomischen Befunden der Atoxylverb. bei diesen Tieren übereinstimmt. Positiv ist ferner der Befund in den Augen von Katze u. Hund. — Bei länger dauernder Autolyse erleidet Atoxyl eine erhebliche Zerstörung, wohl unter Abspaltung von organischem As. Man hat es bei der Atoxylvergiftung sicher mit zwei Faktoren zu tun, dem Atoxyl, resp. seinem Reduktionsprod. einerseits und dem abgespaltenen anorganischen As andererseits. Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 256—80. 13/4. [19/3.] Heidelberg. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

B. O. Herzog und A. Polotzky, *Über Citronensäuregärung*. Die Unterss. über *Citronensäuregärung*, bei welcher nur selbst isolierte Pilze angewandt wurden, ergaben zunächst eine Abhängigkeit der Citronensäurebildung vom N-Gehalt; es schien ferner mitunter eine Beziehung zur Konzentration an Phosphorsäure vorzuliegen. Was die Konzentration des Gärsubstrates anlangt, so lag das Maximum der gebildeten Citronensäure bei 5—10% Dextrose. Deutlich ist die Abhängigkeit der B. der Citronensäure von der Konfiguration des Substrates. Auffallend ist die schlechte Angreifbarkeit des Milchzuckers und der Galaktose, bemerkenswert die Widerstandsfähigkeit von Mannit und Erythrit im Vergleich zur ausgezeichneten Ausnutzbarkeit des Glycerins. Bei A. wurde gutes Wachstum, jedoch keine Säurebildung konstatiert; Verss. mit verwandten Stoffen (1—2%) ergaben auch ein negatives Resultat, ebenfalls die Ammoniumsalze einer großen Zahl von Säuren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 125—28. 3/4. [25/2.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

RONA.

Martin Kochmann, *Der Einfluß des Äthylalkohols auf die Hefegärung*. Zusätze von Äthylalkohol zu gärenden Zuckersgg. bedingen bei Konzentrationen von 1:300 bis 1:500 eine geringe Beschleunigung der Alkohol- u. CO₂-Produktion. Der A. wirkt dabei also erregend auf die Tätigkeit der Organismen, wahrscheinlich durch Beschleunigung der Enzymproduktion. Die Messungen sind mit Hilfe des von SCHULZ (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 51; C. 1908. I. 56) konstruierten App. zur graphischen Darst. von Gärungsvorgängen angestellt. (Biochem. Ztschr. 16. 391—98. 15/3. [23/2.] Greifswald. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

F. Hayduok, *Über einen Hefengiftstoff in Hefe*. (Vgl. Wchschr. f. Brauerei 24. 673; 25. 241; Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1978; C. 1908. I. 544. 2213; II. 1453.) Aus rasch bei hoher Temp. getrockneter obergäriger *Brennereihefe* läßt sich mit 0,1% HCl-haltigem W. ein Auszug gewinnen, der auf Bierhefe bei Ggw. von Sac-

charose kräftige *Giftwirkung* ausübt; mit destilliertem W. hergestellte Auszüge wirken dagegen anregend auf die Triebkraft der Bierhefe. Bei 25° gewonnene Extrakte sind etwas giftiger als bei 50° hergestellte. Ein unter gleichen Bedingungen unter Verwendung von Schwefelsäure oder Essigsäure erhaltener Auszug besitzt keinerlei Giftwirkung; *Bierhefe* liefert auch mit Salzsäure keine giftigen Extrakte. Durch Zusatz von Calciumcarbonat wird die giftige Wrkg. des salzsauren Brennereifeauszuges vollkommen aufgehoben. Digeriert man Bierhefe vor der Darstellung des eigentlichen Auszuges 1½ Stdn. mit destilliertem W. oder mit sehr verd. Salz- oder Essigsäure (um die Hauptmenge der darin enthaltenen Kalksalze herauszulösen), so kann man nachher daraus ebenfalls einen giftigen Extrakt erhalten. An sich nicht oder kaum giftige Auszüge aus Bierhefe werden sehr wirksam, wenn man sie 24 Stdn. gegen destilliertes W. dialysiert. — Brennereife ist ganz allgemein gegen Giftwirkung viel weniger empfindlich; indessen kann man durch mehrtägige Dialyse eines Brennereifeextraktes dessen Giftigkeit soweit steigern, daß er auch die Triebkraft einer Oberhefe derselben Rasse deutlich schädigt. (Wechschr. f. Brauerei 26. 177—79. 3/4. 189—90. 10/4. 201—2. 17/4.; Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 127—28. 25/3. 139—41. 1/4. 150—51. 8/4. Berlin. Techn.-wissenschaft. Lab. des Instituts für Gärungsgewerbe.)

MEISENHEIMER.

Weigmann und A. Wolff, *Über einige zum „Rübengeschmack“ der Butter beitragende Mycelpilze*. Vff. beschreiben eine Reihe von Mycelpilzen, die sowohl auf den künstlichen Nährböden, namentlich auf Molken-Pepton-Gelatine, wie auch in Milch einen knoblauchartigen, an PH_3 erinnernden Geruch und (in Milch) einen lauch- bis senföartigen Geschmack hervorbringen. Einige von ihnen wurden im Kot von Kühen, welche mit Steckerüben gefüttert waren, in größerer Anzahl festgestellt, die anderen in fehlerhafter Milch angetroffen. Man muß nach den Unterss. annehmen, daß der knoblauchartige Geruch, der von den beschriebenen Pilzen (darunter *Penicillium brevicaulis*) erzeugt wird, mit der Entw. von PH_3 zusammenhängt, den die Pilze aus dem Phosphor der Phosphate erzeugen. Die von Vff. beschriebenen Pilze, Nr. 633 und 667, reduzieren dem Bouillonährboden zugesetzte Schwefelblumen zu H_2S ; *Penicillium brevicaulis* erzeugt keinen H_2S , wohl aber einen senföartigen Geruch. Natriumarsenit wird zu AsH_3 reduziert, am kräftigsten von *Penic. brevicaulis*, während *Oidium lactis* und *Colibakterien* dieses Verhalten nicht zeigen. Salpeter wird nur von *Penic. brevicaulis* zu N_2O reduziert, nicht aber von den übrigen 4 Pilzen. In Lsgg. von Calcium-, Ammoniumlactat, Calciumphosphat, Asparagin und Harnstoff wachsen diese Pilze alle gut, rufen aber keine für den Geruch besonders auffälligen Umänderungen hervor. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 22. 657—71. 1/4. Kiel. Bakter. Lab. d. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

D. Ottolenghi, *Über das Desinfektionsvermögen des Quecksilbersublimats*. Vgl. S. 99. In dest. W. suspendierte Milzbrandsporen widerstehen bei 13—14° über 9 Tage einer 2,7%ig. HgCl_2 -Lsg., die in dest. W. suspendierten Keime von *Staphylococcus pyogenes aureus* bei derselben Temp. mindestens 3 Stdn. der gleichen Konzentration, mehr als 7 und weniger als 24 Stdn. einer Lsg. von 0,54 und 0,012% HgCl_2 . Der Choleravibrio, in dest. W. suspendiert, ist gegen HgCl_2 sehr wenig resistent; in 2—5 Min. wird er von einer 0,024%ig. HgCl_2 -Lsg. vernichtet. — Wenn man Bakterien, die mit HgCl_2 behandelt sind, auf Nährböden überträgt, so muß man auch jenen Teil des HgCl_2 entfernen, welcher in die Bakterienkörper

schon eingedrungen ist. Durch die mehr oder minder vollständige Erfüllung dieser Forderung erklären sich die bisherigen Angaben über den schwankenden Desinfektionswert des HgCl_2 . (Desinfektion 2. 105—10. März. [7/1.] Siena. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Heinrich Erb, *Untersuchungen über die Desinfektionskraft von Phenostal (Diphenyl-o-oxalester) und o-Kresoloxalsäure mit besonderer Berücksichtigung von Erregern tierischer Infektionskrankheiten*. Das Phenostal besitzt im allgemeinen eine etwas mehr als doppelte Desinfektionskraft wie die Carbolsäure. Bei Benutzung von Eiter wurde die SCHNEIDERSche Angabe, wonach das Phenostal gegenüber der Carbolsäure drei- und mehrfach stärker wirkt, bestätigt (cf. Hyg. Zentralblatt 4. 201; C. 1908. II. 969. 1949). Die Kresoloxalsäure, enthaltend 33,3% technisches Trikresol und 66,6% Oxalsäure, steht dem Phenostal an Wirksamkeit gleich. Von den Kresolpräparaten „in fester Form“ haben sich die *Paralysoltabletten* (p-Kresol, p-Kresolkalium und Seife) am wirksamsten erwiesen. Phenostal eignet sich für die Wund- und Händedesinfektion, Kresoloxalsäure für die Großdesinfektion. (Desinfektion 2. 110—40. März. Berlin. Hyg. Inst. d. tierärztl. Hochsch.) PROSKAUER.

W. Van Dam, *Über die Änderung des Säuregrades der Milch durch Erhitzen*. (Vgl. Vf., S. 865.) Die Vers. ergeben, daß, obwohl der potentielle (der durch Titration gefundene) Säuregrad der Milch durch Erhitzung kleiner wird, der aktuelle (die Wasserstoffionenkonzentration) Säuregrad steigt; der Rückgang des Titergrads kann also nicht zur Verminderung der Gerinnungsfähigkeit durch Erwärmen beitragen, wie JENSEN und PLATTNER (Landw. Jahrbuch d. Schweiz 1905) meinen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 154—55. April. Hoorn [Holland]. Reichslandwirtsch. Vers.-Stat.) RÜHLE.

A. Bömer, zum Teil in Gemeinschaft mit G. Heimsoth, *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle. II. Über gemischte Glyceride der Palmitin- und Stearinsäure aus Hammeltalg*. (Vgl. BÖMER, SCHEMM und HEIMSOth, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 90; C. 1907. II. 1096.) Da die Mengen des von den Vf. in Rinds- und Hammeltalg nachgewiesenen Tristearins sehr gering sind, konnten entweder noch größere Mengen gemischter Glyceride der gesättigten Fettsäuren vorhanden sein oder es ist infolge B. eutektischer Verb., nach Analogie der Fettsäuren dieser Glyceride, nach dem bisher angewendeten Verf. zur Darst. von Glyceriden aus Fetten nicht möglich, zu reinen Körpern zu gelangen. Für Tripalmitin und Tristearin haben Vf. daher nachgewiesen, daß, obgleich Gemische beider Glyceride, in den Verhältnissen 2:1 und 1:2 zusammengeschmolzen, nach dem Erstarren aus Schmelzfluß nahezu die gleichen FF. zeigen wie die gemischten Glyceride Palmitodistearin u. Dipalmitostearin, sie sich doch durch Krystallisation voneinander trennen lassen.

I. Allgemeines über die Darstellung reiner Glyceride der gesättigten Fettsäuren aus natürlichen Fetten. Schwieriger als die Darst. reinen Tristearins aus Hammeltalg gestaltet sich die Darst. der weiteren Glyceride. Vf. schlagen folgendes *Verfahren zur Darstellung reiner Glyceride der gesättigten Fettsäuren aus natürlichen festen Fetten*, wie Talg, vor: 1—2 kg Fett werden in der zwei- oder dreifachen Menge Ä., Bzl., Chlf. oder ähnlicher Mittel gel. u. durch fraktionierte Krystallisation bei nach u. nach erniedrigter Temp. oder Verminderung des Lösungsvermögens durch Zusatz von A. in 3 oder 4 Fraktionen geteilt; jede derselben wird ebenso in 3 oder 4 Unterfraktionen geteilt und die etwa innerhalb 5° schm. Unterfraktionen miteinander vereinigt. Die so erhaltenen Fraktionen werden dann in Chlf. gel. u. nach KREIS und HAFNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-

u. Genußmittel 7. 641; C. 1904. II. 413) mit WIJSScher Jodmonochlorideisessiglg. behandelt, um die ölsäurehaltigen Glyceride in ihre Chlorjodverb. überzuführen. Die wieder abgeschiedenen, gereinigten, festen Glyceride werden nun nach dem früher (l. c.) angegebenen Verf. der „fraktionierten Lösung“ unterworfen. Hierdurch wird zunächst leicht das am schwersten l. Glycerid (Tristearin) gewonnen. Zur Darst. weiterer Glyceride der gesättigten Fettsäuren werden aus den einzelnen Mutterlaugen der ersten fraktionierten Lsg. nach Maßgabe der FF. der in ihnen gel. Glyceride neue Gruppen derart gebildet, daß man die mit ihren FF. zusammenliegenden Glyceride vereinigt und erneut der fraktionierten Lsg. unterwirft. Diese Gruppenbildung erstreckt sich das erste Mal auf die Glyceride, deren FF. etwa 2° auseinander liegen, das zweite Mal wird dieser Unterschied auf 1° und das dritte und wenn nötig das vierte Mal auf 0,5° vermindert. Maßgebend sind hierfür nur die FF. der aus Lsg. krystallisierten Glyceride. Eine hiernach gewonnene Substanz ist dann als reines Glycerid anzusehen, wenn sie keine Halogenrk. mit CuO mehr gibt, u. wenn die FF. der aus (Bzl.-)Lsg. krystallisierten u. der aus Schmelzfluß erstarrten Substanz vollkommen oder sehr nahe zusammenfallen. Die Best. der FF. wurde genau, wie früher (l. c.) angegeben, vorgenommen.

II. Darst. weiterer Glyceride aus Hammeltalg. Auf die Einzelheiten der, vorstehend im Prinzip angegebenen Ausführung der Verss., die Vff. aufs genaueste angeben, kann hier nicht eingegangen werden. Die Ergebnisse sind: 1. Die Trennung der im Hammeltalg vorhandenen natürlichen Glyceride der gesättigten Fettsäuren voneinander ist sehr schwierig, aber durch wiederholte fraktionierte Lsg. zu erreichen. — 2. An gemischten Glyceriden der gesättigten Fettsäuren finden sich im Hammeltalg Dipalmitostearin u. Palmitodistearin. Das V. von Tripalmitin ist nicht erwiesen. — 3. Diese beiden Glyceride zeigen sowohl aus Lsg. krystallisiert als auch aus Schmelzfluß erstarrt den gleichen F., nämlich:

	F.	Umwandlungspunkt
Dipalmitostearin	korrr. 57,5°	korrr. 46,8°
Palmitodistearin	„ 63,3°	„ 51,6°

4. Die Menge beider Glyceride betrug in dem untersuchten Hammeltalge je etwa 4—5%. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 17. 353—96. 1/4. Münster i. W.) RÜHLE.

A. Wolff, *Welche Mikroorganismen beteiligen sich an der Bildung des rotgelben Farbstoffs auf der Oberfläche der Käse im Reifungskeller?* (Vgl. Vf., S. 394.) Zu den Verss. diente Tilsiter-, Romadur- und Rahmkäse. Hiernach sind Kurzstäbchen und Kokken die Erreger der Farbstoffbildung, von denen einige Arten mit bereits bekannten und beschriebenen identifiziert werden konnten (Mikrococcus sulfureus [ZIMMERMANN], Mikroc. bicolor, Sarcina lutea), andere hingegen nicht; diese werden kurz beschrieben hinsichtlich ihres mkr. Bildes und kulturellen Verhaltens. Im Vordergrund scheint ein Kurzstäbchen zu stehen, das auf allen drei Käsearten stark vertreten war und auf den gebräuchlichen Nährböden am stärksten Farbstoff bildete. Auf Lab-Milch-Koagulum gezüchtet, trat dagegen von den 9 isolierten Organismen ein anderes noch nicht anderwärts beschriebenes Kurzstäbchen besonders hervor; gleichzeitig trat stark der typische Geruch nach Käsechmiere auf. Wegen der Einzelheiten vgl. Original. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 145—54. April. Kiel. Bakteriolog. Lab. der Vers.-Stat. f. Molkereiwesen, Vorsteher Prof. Dr. WEIGMANN.) RÜHLE.

Trillat, *Untersuchung der Einwirkung des Eisens auf den Wein.* Die bekannte schädliche Wrkg. des Fe auf den Wein beruht zum Teil auf einer raschen Aldehyd-

bildung; letztere wechselt mit der Zus. des Weines u. ist von der B. von Essigsäure, Essigester u. Acetal begleitet. Die entstehende Aldehydmenge genügt, um allein eine Fällung des Weinfarbstoffes zu bewirken. Verschiedene Faktoren, wie Lüftung und chemische Zus. des Weines, beschleunigen den Prozeß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 792—95. [22/3.*]) DÜSTERBEHN.

W. Carrick Anderson, *Die Ursachen, die den Wert des Tees bedingen*. Ein Fortschritt in der Gewinnung des Tees kann nur dann erreicht werden, wenn durch planmäßige Verss. im Laboratorium diejenigen Stoffe, die bestimmend sind für die Beurteilung einer Teesorte, hinsichtlich ihrer chemischen Art und ihres Ursprungs erforscht werden, und der mehr oder minder große Einfluß, den sie auf die Gestaltung des Preises haben, festgestellt wird. Die chemische Kontrolle sollte sich auf den ganzen Herstellungsvorgang erstrecken, wodurch der Betrieb sicherer werden und der gewonnene Tee gleichmäßiger ausfallen würde, als gegenwärtig der Fall ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 285—88. 31/3. [16/2.*]) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Em. Perrot, *Die Pharmakognosie*. Allgemeine Bemerkungen über die Entwicklung und Bedeutung der Pharmakognosie. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 125—29. März. Paris. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

C. R. Marshall, *Untersuchungen über die Ursache der Abnahme der Wirkung von indischem Hanf*. Vf. kommt auf Grund seiner Untersuchungsergebnisse zu derselben Ansicht wie LAPIN (Dissertation 1894, Dorpat), nämlich daß die Abnahme der Wrkg. der Hanfpräparate auf der Oxydation des Cannabinols beruht. Vf. hält es für unbedingt notwendig, die Hanfpräparate in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. (Pharmaceutical Journ. [4] 28. 418. 27/3.) HEIDUSCHKA.

Marc Bridel, *Über die Prüfung des Gummisirups des Codex von 1908*. Die Verss. ergaben, daß ein Gummisirup als pharmakopögerecht gelten kann, wenn er vor der Inversion eine Rechtsdrehung von ca. 6°50' u. nach der Inversion eine Linksdrehung von ca. 2°26' zeigt. Es empfiehlt sich, das Gemisch von Gummisirup, W. u. verd. H₂SO₄ 4 Minuten, anstatt 30 Sekunden, auf dem Wasserbade zu belassen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 289—91. 16/3. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

v. Cloedt, *Aqua Amygdalarum*. Folgendes Verf. ergab die höchste Ausbeute an Cyanwasserstoff: 12 kg Mandeln werden nach dem D. A.-B. IV. von fettem Öl befreit. Der Mandelkuchen wird gepulvert (Sieb Nr. 4), mit der fünffachen Menge destilliertem W. zu einem Brei angerührt, 12 Stdn. sich selbst überlassen, dann 3—4 Stdn. auf 40—45° erwärmt und endlich 9 Tle. in eine Vorlage, in der sich 3 Tle. A. befinden, abdestilliert. Die Dest. der 9 Tle. aus der Destillierblase hat im Anfang langsam zu erfolgen, und nachdem 7 Tle. abdestilliert sind, leitet man Wasserdampf bei 2—3 Atmosphären durch den Mandelbrei. Nachdem man so 9 Tle. Destillat gewonnen hat, setzt man die Dest. so lange fort, bis keine nennenswerten Mengen HCN mehr erhalten werden. (Pharmaz. Ztg. 54. 242, 24/3.) HEIDUSCHKA.

B. Börner, *Emulsio Olei Jecoris Aselli*. An eine gute Emulsion ist die Anforderung zu stellen, daß dieselbe 39—40% Lebertran enthält. Gestreckte Emulsionen werden bei der Herst. mit Traganth dick gemacht u. dann mit Kalkwasser verd. Folgende Vorschrift empfiehlt Vf.: Ol. jec. asell. 420, Gummi arab. 12, Tra-

ganth. 12. Hierzu wird eine siedend h. Mischung von Decoct. Carrag. (1:100) 300, Calc. hypophosph. 12, Natr. hypophosph. 6, Glycerin 100 gegeben. Nach völligem Erkalten ist endlich noch Aq. calcis 150, Spir. arom. pro emuls. 33 hinzuzufügen. (Apoth.-Ztg. 24. 211—12. 24/3. Hannover.) HEIDUSCHKA.

Ernst Richter, *Spiritus saponatus*. (Vgl. JUNG, Apoth.-Ztg. 24. 155.) Vf. schlägt für das D. A.-B. V. folgende Darstellungsweise vor: 600 g Olivenöl u. 500 g A. werden im Dampfbade zum Sieden erhitzt, mit einer w. Lsg. von 105 g KOH in 210 g W. versetzt und so lange geschüttelt, bis die Verseifung vollendet ist. Dann ergänzt man den verdampften A., fügt weitere 2500 g A. und allmählich 2085 g W. zu. (Apoth.-Ztg. 24. 230. 31/3. Frankfurt a. M.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

H. Briem, *Die Beschaffenheit der Zuckerrübe in der Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft*. An der Hand statistischen Materials wird nachgewiesen, daß sowohl der Rübenantrag pro Hektar als der prozentische Zuckergehalt der Einzelrübe ständig im Wachsen begriffen sind. Rüben mit 23—24% Zucker sind heute keine Seltenheit mehr. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 38. 32—44. Rübenzuchtstation von WOHANKA & Co.) MEISENHEIMER.

Ottokar Fallada, *Über die im Jahre 1908 beobachteten Schädiger und Krankheiten der Zuckerrübe und anderer landwirtschaftlicher Kulturpflanzen*. Die im Jahre 1908 beobachteten tierischen Schädlinge und Krankheiten der Zuckerrübe werden beschrieben. Hervorgehoben wird, daß sehr stark von der Knöllchennematode befallene Rüben trotzdem das sehr hohe Gewicht von 1500 g erreichten. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 38. 1—17. Chem.-techn. Vers.-Station des Zentralvereins f. Rübenzuckerind.) MEISENHEIMER.

Pouget und Guirand, *Über die Nitrifikation in den Böden an Ort und Stelle*. Vf. studierten die Nitrifikation des Bodens in den Kornfeldern der Ackerbauschule zu Maison-Carrée in Algier, indem sie an 2 Stellen die Pflänzchen gleich nach ihrem Erscheinen sorgfältig entfernten u. den Boden (15 g) 2—3 Tage lang mit W. (20 g) unter Zusatz von einigen Tropfen Chlf. digerierten. Die Best. der Nitrate in dem wss. Auszug erfolgte auf colorimetrischem Wege nach dem Verf. von GRANVAL u. LAJOUX. Die Resultate waren folgende. Während des Winters wird die Nitrifikation im algerischen Küstengebiet nur dann verhindert, wenn ständiger Regen den Boden mit Feuchtigkeit gesättigt hat. Nach dieser Ruhepause setzt die Nitrifikation nur schwierig wieder ein; sie beginnt erst Ende Mai, etwa einen Monat nach dem Ende der Regenzeit. Während des Sommers findet in einem kompakten Boden Nitrifikation statt, doch setzt bald eine Entnitrifikation ein, u. der Nitrat-N nimmt ab. Durch die Reinigung des Bodens von den Stoppeln, durch die Sommerarbeiten überhaupt, wird der Boden gelüftet, die Nitrifikation daher begünstigt u. die Entnitrifikation verringert. Während der Monate Februar, März u. April, wo die Nitrifikation gleich Null, die N-Absorption durch das Getreide aber sehr lebhaft ist, muß demnach die N-Ernährung des Getreides durch Absorption der Ammoniakverbb. vor sich gehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences. 148. 725—27. [15/3.*]) DÜSTERBEHN.

J. B. Gèze, *Einfluß der mineralischen Dünger auf einige Cyperaceen*. Vf. hat den Einfluß des mineralischen Düngers auf *Carex riparia* u. *Carex stricta* studiert u. gefunden, daß N-haltiger Dünger die Ausbeute stark vermehrt u. eine beträcht-

liche Zunahme der Länge u. Breite der Blätter bewirkt. Die Phosphat- u. Kalidünger beeinflussen die Ausbeute nicht in der gleichstarken Weise, wenn sie auch den Blattumfang etwas vergrößern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 727—29. [15/3.*]) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Friedel und Grandjean, *Zinnführender Rutil von Vaux (Rhône)*. In sehr feinkörnigen Quarzbiotitschiefern fand sich Rutil teils als sekundäres Umwandlungsprod. in dem aus Biotit hervorgegangenen Chlorit, teils als Gemengteil des ganzen Gesteins. D. 4,238. Analytisch wurden in ihm 1,75% SnO₂ nachgewiesen, eine TiO₂-Best. ergab etwa 98,9%, als Gehalt des ganzen Gesteins an SnO₂ wurden 0,0095% ermittelt. Aus letzterer Zahl geht hervor, daß 0,54% des Gesteins auf den zinnführenden Rutil kommen müssen. Es dürfte damit zum ersten Male die isomorphe Vertretung des Titans durch Zinn und ein neues Auftreten des letzteren nachgewiesen sein. (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 52—54. Februar.) ETZOLD.

L. Michel, *Krystallform des Konichalcit*. Der Konichalcit von Maya-Tass, Prov. Akmolinsk (Ostsibirien) bildet schön apfelgrüne, krystalline MM., gehört nach dem mikroskopischen Befund dem rhombischen System an, hat Härte 4,5, D. 4,15 und die unten stehende Zus. Aus ihm bestehende Trümer in einem der dort in den Silurschiefern aufsetzenden Quarzgänge erreichen bis 0,15 m Mächtigkeit:

As ₂ O ₅	P ₂ O ₅	CuO	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	H ₂ O	Summe
36,40	1,30	31,55	23,10	0,40	1,90	5,15	99,80.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 50—51. Februar.)

ETZOLD.

Nobuyo Fukuchi, *Die paragenetischen Verhältnisse in den japanischen Kontakt-erzlagertstätten*. Aus Lagerstätten: 1. von Eisenerzen, 2. Schwefelmetallen mit oder ohne Eisenerzen, 3. Schwefelerzen in Begleitung von Bormineralien werden die Analysen folgender Mineralien angeführt: 1. *Hedenbergit* von Yanagisaura, 2. und 2a. *Hedenbergit* von Obira, 3. lichtgrüner *Pyroxen* von Kamaishi (nach KITAMURA) (inkl. 5,76 CO₂), 4. *Salit*, dunkelgrün, von Sannotake, D. 3,322 (nach KATAYAMA), 5. *Pyroxen* von Sasagatani (nach KÖ), 6. *Kalkeisengranat*, braun, von Kamaishi (mit 0,005 P), 7. *Dandurit* von Obira (nach TAMURA), 8. *Datolith* von Noborio nach TAMURA, 9. und 9a. *Azinit* von Obira:

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
1.	47,50	—	5,03	—	23,29	20,17	0,49	2,60	—	—	—
2.	49,56	—	1,14	—	23,76	22,13	1,64	1,48	0,45		—
2a.	47,13	—	—	—	24,46	23,23	2,40	0,73	0,13	0,98	1,08
3.	45,86	—	3,90	—	9,73	22,92	11,70	0,70	—	—	—
4.	52,84	—	3,05	—	8,35	23,30	10,86	—	—	—	1,23
5.	48,40	—	3,66	—	20,81	22,20	1,20	4,65	—	—	—
6.	34,38	—	6,36	19,99	6,24	31,43	0,07	0,60	—	—	0,61
7.	48,87	25,73	0,89	0,12	—	14,47	7,67	—	0,77	0,96	0,58
8.	38,22	18,24	0,07	0,34	—	35,33	0,38	—	Sp.	0,01	7,86
9.	41,80	5,61	17,15	1,11	2,84	19,51	0,21	10,71	—	—	1,22
9a.	41,87	1,59	19,25	11,79	—	17,75	Sp.	5,62	Sp.	1,79	0,87.

(Beiträge z. Mineralogie von Japan, herausgegeben v. WADA 1907. 75—109. Nr. 3; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 32—38. 27/3. Ref. BAUER.) ETZOLD.

F. Kern, *Über ein Vorkommen des Disthens im Granatglimmerschiefer des Lauffenbergs bei Radentheim*. Der in einem granatreichen Biotitschiefer auftretende Disthen bildet senkrecht zu den Biotitblättchen stehende, oft 2—3 cm lange Krystalle oder Aggregate von solchen, besitzt meist blau- bis schmutziggraue Farbe, D. 3,587, geht lokal in Talk über, enthält auf Rissen u. Sprüngen Ansammlungen von Pyrit und Hämatit, als Einschlüsse Feldspat, Quarz und Rutil und hat folgende Zus.:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	H ₂ O	Summe
40,36	57,90	Sp.	Sp.	1,20	1,27	100,73.

Von Interesse ist noch die lokal zu beobachtende Umwandlung in Muscovit, der dann seinerseits der Talkisierung unterliegt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 215—19. 1/4. Graz.) ETZOLD.

Anton Dietl, *Untersuchung von Mineralquellen aus der Umgebung Marienbads*. Vf. hat die zahlreichen Säuerlinge in der Umgebung von Marienbad untersucht. Die Resultate (Gehalt an Fe, Ca, Mg, CO₂, H₂SO₄, Cl) werden tabellarisch mitgeteilt. Bei den meisten Quellen wurde auch die *Radioaktivität* (mittels Elektroskop nach ELSTER und GEITEL, Methode MACHE u. MAYER) bestimmt. Die erhaltenen Werte variieren von 0,30—14,50 M.-E. (Prager Mediz. Wochenschrift 33. 786. 6/8. 1908. Marienbad. Hygien.-balneol. Inst. Sep. v. Vf.) BUGGE.

J. Amann, *Analysen der Quellen von Henniez (Waadt)*. Die Analysen beziehen sich auf die drei Hauptquellen von Henniez: Bonne Fontaine (I.), Source Nouvelle (II.) und Source Espérance (III.), und zwar sind die Resultate in g für 1 l angegeben: Trockensubstanz bei 110° I. 0,435, II. 0,453, III. 0,436; nicht flüchtige Mineralbestandteile I. 0,428, II. 0,437, III. 0,426; Na, berechnet als Bicarbonat, I. 0,07239, II. 0,07185, III. 0,0717; Mg, berechnet als Bicarbonat, I. 0,10475, II. 0,10345, III. 0,1023; Ca, berechnet als Bicarbonat, I. 0,4689, II. 0,4608, III. 0,4599; CaSO₄ I. 0,0112, II. 0,01096, III. 0,01094; NaCl I. 0,00822, II. 0,02313, III. 0,01606; Al₂(OH)₆, Fe₂(OH)₆, Mn₂(OH)₆ I. 0,00546, II. 0,00534, III. 0,00532; H₂SiO₃ I. 0,0136, II. 0,01322, III. 0,0102; freie CO₂ I. 0,6703, II. 0,6705, III. 0,666. Der Verbrauch an Permanganat in mg für 1 l betrug I. 1,5, II. 3,5, III. 2,0. — Außerdem enthalten die Quellen sehr geringe Spuren von Nitraten, Spuren von H₃PO₄ und Li. Die bakteriologische Unters. ergab eine bemerkenswerte Reinheit aller 3 Quellen. Ihr Gefrierpunkt liegt bei —0,055°, ihr osmotischer Druck π (in Luft) = 0,662, ihre osmotische Konzentration c = 0,02973, ihr Dissoziationsgrad α = 0,94. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 164—67. 13/3. [Februar.] Lausanne.) HEIDUSCHKA.

A. Schweitzer, *Über die Radioaktivität der Schweizer Mineralquellen (Emanationsgehalt des Wassers)*. Die Best. des *Emanationsgehalts* von ca. 40 Schweizer *Mineralquellen* wurde mittels Fontaktoskop von ENGLER und SIEVEKING ausgeführt. Die Werte sind, in Macheinheiten, tabellarisch zusammengestellt; auch der chemische und geologische Charakter, die Temp. und die Wasserlieferung pro Minute werden angegeben. Die Messungen wurden direkt an der Quelle vorgenommen. Von den untersuchten Quellen zeigen drei einen bedeutenden Emanationsgehalt (8,16, 11,0, 46,7—47,7 M.-E.); die übrigen Werte liegen zwischen 0,17 und 3,77 M.-E. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 256—74. 15/3. Zürich.) BUGGE.

A. Gockel, *Über die Radioaktivität der Atmosphäre*. (Vergl. auch C. 1908. I. 2110 und S. 399.) Der Vf. hat nach der Methode von ELSTER und GEITEL den relativen Gehalt der *Atmosphäre* an Zerfallsprodd. des *Radiums*, *Thoriums* und

Aktiniums bestimmt. Die Verss. wurden zum Teil in Freiburg, zum Teil im Hochgebirge (2300—3300 m) ausgeführt. Im allgemeinen war die nach Berücksichtigung der Thoriumemanation hinterbleibende Entaktivierungskurve identisch mit der des Ra. In einigen Fällen nur (Rothorn z. B.) schien noch Aktinium vorzuliegen. Die Thoriummenge entsprach in Freiburg bei 10—13-stdg. Exponierung der Drähte etwa 20—40% der Gesamtaktivität und nahm zu, je näher dem Boden der Draht aufgehängt war. Auf dem Rothorn (2300 m) war die relative vom Th induzierte Aktivität etwas geringer als in Freiburg, in 2600—3300 m Höhe machte sie 3—10% aus. — Die Radioaktivität der aus 1 m Tiefe in Freiburg dem Boden entnommenen Luft betrug 0,2—0,75 M.-E. Die Aktivität nimmt mit abnehmender Durchlässigkeit des Bodens zu. Hagel u. Gewitterregen zeigen beträchtliche Aktivität, weniger der gewöhnliche Regen (5—8 M.-E.). Es handelt sich dabei um Ra und Th. Das geschmolzene Gletschereis erwies sich als inaktiv, der Gletscherschnee als nur schwach aktiv. Die Aktivität des Regens war in Freiburg ebenso groß wie in 2600 m Höhe. — Die mit dem EBERTschen App. gemessene Ionisation der Luft war in Freiburg etwas geringer als in 2600 m Höhe (im Mittel pro obm 0,5 elektrostat. Einh. für positive, 0,3 elektrostat. Einh. für negative Ionen). (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 248—55. 15/3. Freiburg [Schweiz].) BUGGE.

L. L. Fermor, *Bemerkungen über einige indische Aerolithen*. Aus Indien sind im ganzen 71 Fälle bekannt, die bis auf 2 alle *Steinmeteoriten* waren. Eine Anzahl neuerer Fälle werden beschrieben. Unter letzteren ereignete sich der von Karkh am 27. April 1905, lieferte im ganzen 21,735 g, war ein orientierter Stein mit Näpchen und Fließspuren auf der Oberfläche, bestand aus Olivin Enstatit, Nickel- und Schwefeleisen und hatte D. 3,55—3,60. (Rec. of the Geol. Surv. of India 35. II. 79—96; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 38—39. 27/3. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

V. Samter, *Theorie und Praxis der Probenahme körniger Materialien (Erze)*. Ist eine Substanz bis zu einer gewissen Korngröße zerkleinert, so entsteht die Frage nach der kleinsten Menge, deren Zus. nur um einen vorgeschriebenen Betrag von der Durchschnittszus. des gesamten Materials abweicht. Die Beantwortung dieser Frage wird rechnerisch durchgeführt; es ist hierbei zu berücksichtigen 1. das Gewicht der gewünschten Probe; je kleiner dieses sein soll, um so weiter muß die Zerkleinerung gehen; 2. das Verhältnis zwischen dem Gehalte der reichsten Stücke und dem Durchschnittsgehalte; 3. die D. des Reichstückes; je schwerer diese Stücke sind, um so mehr beeinflussen sie das Ergebnis; 4. die Anzahl der Stücke von größtem Gehalte, die in der Probe im Verhältnis zum Durchschnitte zuviel oder zuwenig sind. Bei guter Mischung ist diese Anzahl sehr klein. — Hieran schließen sich an Hand zahlreicher Abbildungen Betrachtungen über die Probenahme von Hand, sowie über automatische oder mechanische Probenehmer und Angabe der wichtigsten Literatur über diesen Gegenstand. (Chem.-Ztg. 32. 1209—10. 12/12. 1224—26. 16/12. 1250—52. 23/12. 1908.) RÜHLE.

A. Van Baalte, *Alkoholische Kalilauge*. Um beim Auflösen von Ätzkali in A. eine zu große Erwärmung und ein infolgedessen auftretendes Gelb- oder Braunwerden der Lsg. zu verhindern, empfiehlt es sich, den A. in ein Becherglas zu bringen und das zu lösende Ätzkali mit Hilfe eines Nesseltuchs in denselben hineinzuhängen, worauf man das Ganze sich selbst überläßt, bis völlige Lsg. eingetreten ist, und filtriert. (Chemisch Weekblad 6. 252—53. 10/4. Dordrecht.) HENLE.

Hugo Fischer, *Besitzen wir eine brauchbare Methode der bakteriologischen Bodenuntersuchung?* (Vgl. S. 1113.) An der Hand der vorliegenden Literatur erörtert Vf. die Frage, ob es eine Methode gibt, die geeignet ist, über die mikrobiologischen Zustände und Vorgänge im Boden, insbesondere im Ackerboden, ausreichende Klarheit zu verbreiten, und den ursächlichen Zusammenhang derart verstehen und durchschauen zu lassen, daß daraus weitere Schlüsse gezogen werden können, welche zu praktischen Ratschlägen für die Behandlung oder die Bewertung eines Bodens im Dienste der Pflanzenproduktion verwertbar sind. Diese Frage wird verneint. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 144—59. 8/4.)

PROSKAUER.

Eduard Kohn, *Zur Methodik der bakteriologischen Trinkwasseruntersuchung.* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 690; C. 1906. I. 1280.) Vf. prüfte den Einfluß der Art des Nährbodens, seiner chemischen Rk. und die bei der Entw. herrschende Temp. bei der Best. der Keimzahl im W. Wendet man den THOMANNschen Nährboden an (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 6. 796; C. 1901. I. 202), so muß nach Neutralisation des Nährstoffgemisches noch eine Alkalität von 0,08% Soda nachträglich hergestellt werden. Die Temp. von 28,2° ist die günstigste für die Entw. der Kolonien. Die Annahme, daß ein W. um so schlechter sei, je mehr Arten daraus zur Entw. gelangen, ist unzutreffend; der Vorschlag, die die Gelatine verflüssigenden Arten für die Beurteilung zu verwenden, ist wertlos. Vf. prüfte schließlich, ob es nicht möglich wäre, die Anpassungsfähigkeit der Bakterien an verd. Traubenzuckernährböden für die bakteriologische Trinkwasserunters. zu verwerten, u. führt eine Reihe von Verss. mit verschiedenen Wasserbakterien als Beispiele hierfür an. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 126—44. 8/4. Prag. Dtsch. techn. Hochsch.)

PROSKAUER.

Hartwig Klut, *Die Ausdeutung der Analysenbefunde bei der chemischen Wasseruntersuchung.* Vf. gibt eine kritische Zusammenstellung der bei der chemischen Unters. des Wassers vorkommenden Analysenbefunde und zeigt, wie dieselben bei der Beurteilung eines W. zu bewerten sind. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 140—67. [4/3.*] Berlin.)

HEIDUSCHKA.

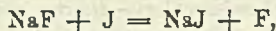
E. Heyn, *Die Kupferammoniumchlorid-Ätzung zwecks makroskopischer Prüfung in der Praxis.* Bei der alten Salzsäureätzung werden in die zu untersuchende Eisenprobe stellenweise Löcher hineingefressen, welche oft schwer von zufällig im Eisen vorhandenen Poren zu unterscheiden sind. Von diesem Nachteil ist die vom Vf. früher (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 24. 253; C. 1907. I. 909) empfohlene Methode frei. Gegenüber Einwendungen aus der Praxis (cf. FRÉMONT, Revue de Métallurgie 1908. 649) weist Vf. darauf hin, daß das Verf. im Laboratorium der Gewerkschaft Deutscher Kaiser Bruckhausen (Rhein) seit 8 Jahren benutzt wird und sich dort auch beim Ätzen größerer Proben vorzüglich bewährt hat. (Stahl und Eisen 28. 1827. 9/12. 1908. Groß-Lichterfelde.)

GROSCHUPF.

L. Kruff, *Die Kupferammoniumchlorid-Ätzung zwecks makroskopischer Prüfung in der Praxis.* Mit Salzsäure geätzte Eisenproben rosten so schnell, daß sich hierdurch selbst ein kurz darauf folgendes Photographieren verbietet. Die von HEYN empfohlene Methode ist deshalb gerade für die Praxis weit vorteilhafter. Vf. bürstet die mit Kupferammoniumchlorid geätzten Flächen ab, entfernt das W. durch Abwischen und Erwärmen auf einer Asbestplatte; mit Zapon überzogen, bleiben sie jahrelang rostfrei. Die Ätzung durch Kupferammoniumchlorid ist schon in 10—15 Min. beendet (durch verd. SS. 36—48 Stdn.). Setzt man der Ätzslg. etwas konz. NH₃ (ca. 1 ccm auf 1 l der bei 20° gesättigten Lsg. zu, wird die Abscheidung

von festhaftendem, metallischem Kupfer auf den Ätzflächen Cu- u. Ni-reicher Stähle vermieden. Endlich läßt das neue Verf. die P- u. S-Saigerungen, die bei der Säureätzung vollständig verloren gehen, in bronzefarbigem, bezw. mauagrauen Tönen erscheinen. — Mit Jodjodkaliumslg. geätzte Eisenflächen rosten ebenfalls leicht; die vom Jod herrührende gelbliche Färbung ist auch durch HCl nicht ganz zu entfernen. (Stahl und Eisen 29. 517—18. 7/4. [März.] 1909. Leipzig-Stötteritz) GROSCHUFF.

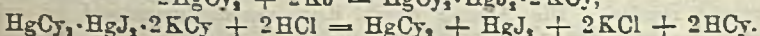
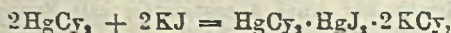
R. Ehrenfeld und A. Indra, *Zur quantitativen Scheidung von Sulfaten und Fluoriden.* (Vgl. EHRENFELD, Chem.-Ztg. 29. 440; C. 1905. I. 1617.) Die Vff. wendeten, wie DEUSSEN (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 320; C. 1907. II. 178), das Prinzip der Reduktion des Sulfats zu Sulfid (neben dem Fluorid) an. Die Reduktion der Alkalisulfate neben Alkalifluoriden geht am besten mittels Zn im H-Strom oder entschwefelten Leuchtgasstrom vor sich, ohne Rücksicht auf die vorhandene Fluormenge. Auf Grund dieser Reduktion können Sulfate neben Fluoriden qualitativ bestimmt werden, indem aus dem entstandenen Sulfid der S als H₂S in bekannter Weise entbunden u. erkannt wird. Diese Reduktion kann ferner zur bequemen u. raschen quantitativen Best. von Sulfaten neben Fluoriden benutzt werden, wobei der in üblicher Weise entwickelte H₂S in titrierter Jodslg. aufgefangen wird, u. zur Hemmung der Flußsäureentw. im Zersetzungskolben ein gleichteiliges Gemisch von „gefällter“ Kieselsäure und feingesiebter Tonerde zur Anwendung gelangt. — Die Ausführung der Analyse gestaltet sich folgendermaßen: Man vermischt die Einwage im ROSESchen Tiegel mit der 10-fachen Menge Zinkstaub, überdeckt mit einer Zinkstaubdecke, glüht eine halbe Stunde lang über einem kräftigen Teclubrenner oder Bunsenbrenner im H- oder Leuchtgasstrom, bringt den Tiegel nach dem Erkalten in der reduzierenden Atmosphäre sofort in den Zersetzungskolben, fügt einige g vom Kieselsäure-Tonerdegemisch hinzu, erhitzt langsam, kocht zum Schluß einige Minuten unter dauerndem Durchleiten von CO₂, vereinigt nach erfolgter Austreibung des H₂S die Jodslg. mit der überschüssigen Natriumthiosulfatslg. und titriert mit weiterer Jodslg. auf Stärke-Blaufärbung zurück. — Ein Zusatz von NaHCO₃ zur Jodslg. zum Schutz des Glases vor der ätzenden Wrkg. der Fluorwasserstoffsäure ist nicht angängig, die Resultate fallen hierdurch zu hoch aus. Es vollzieht sich nämlich bei Ggw. von NaHCO₃ teilweise die Umsetzung:



wobei F mindestens zum größten Teil von NaHCO₃ und nicht gänzlich von KJ gebunden wird, so daß ein Verbrauch an Jod in der titrierten Fl. stattfindet. (Chem.-Ztg. 33. 375—76. 6/4. Lab. von J. HABERMANN a. d. techn. Hochschule Brünn.) BLOCH.

W. A. Drushel, *Die volumetrische Bestimmung von Kalium in tierischen Flüssigkeiten.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 137—46. 4/1. — C. 1909. I. 467.) BLOCH.

E. Rupp und F. Pfenning, *Über eine acidimetrische Bestimmung von Alkali-jodiden.* Da HgCy₂ durch KJ leicht unter Austausch des Cyanions gegen Jodion zers. wird, u. Alkalicyanide in Ggw. von Methylorange acidimetrisch titrierbar sind, so ergibt sich daraus eine einfache Bestimmungsweise für Alkalijodide. Man setzt dieselben mit überschüssigem HgCy₂ in Rk. u. titriert aus dem gebildeten HgCy₂·HgJ₂·2KCy die Cyankaliumkomponente heraus:



1KJ, bezw. 1J' = 1HCl. Ein Chloridzusatz erleichtert die Filtration, dsgegen

wirken Bromionen auf die Best. störend ein. In einem 100-ccm-Kolben löst man 1—2 g H_2Cy_2 , in 30—50 ccm W., fügt hierzu die neutral reagierende Lösung von 0,5—1,5 g des Jodids, eine Messerspitze voll KCl, sowie 25 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl oder H_2SO_4 . Man ergänzt das Volumen auf 100 ccm u. titriert in 50 ccm des Filtrats nach Zusatz von 2 Tropfen einer 0,2%ig. alkoh. Methylorangefarb. den Säureüberschuß zurück. (Arch. der Pharm. 247. 108—10. $\frac{3}{4}$. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

E. Wedekind und S. Judd Lewis, *Analytische Untersuchung des metallischen Zirkoniums*. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 725—29. 16/4. [März.] Tübingen. London. — C. 1909. I. 728 u. 1437.)

FRANZ.

M.-Emm. Pozzi-Escot, *Trennung des Eisens von den Elementen der 4. und 5. Gruppe und Nachweis der seltenen Erden in Ackerböden*. Die salzsaure Lsg. der Metalle wird mit Ammoniak oder Natronlauge in geringem Überschuß versetzt, Natrium- oder Ammoniumsulfid hinzugegeben und dann mit Essigsäure kräftig angesäuert. Beim Filtrieren bleiben die Sulfide des Eisens u. Zinks auf dem Filter, während Aluminium, Mangan, Uran, seltene Erden usw. in Lsg. gehen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 26. 694. Febr.)

MEISENHEIMER.

M. Tschilikin, *Zur Bestimmung von Wolfram*. Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf die Best. der Wolframsäure des käuflichen wolframsauren Na. Zu diesem Zweck eignet sich ebenso gut α -Naphthylamin wie Benzidinchlorhydrat, das v. KNORRE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 783; C. 1905. I. 901) empfiehlt. Dieses muß vorher aus W., das α -Naphthylamin aus Lsg. umkristallisiert werden. Zur Ausführung werden zu 100 ccm einer Lsg. von 25 g Amin und $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. HCl in 1 l W. langsam bei gewöhnlicher Temp. 25 ccm der zu untersuchenden Lsg. (20 g wolframsaures Na in 1 l W.) hinzugefügt; nach 3-stg. Stehen wird der Nd. abfiltriert, mit der salzsauren Aminlsg. (1 : 5 Wasser) gewaschen, und das nasse Filter im geneigten Platintiegel verbrannt. — Die Best. des Krystallwassers im wolframsauren Na (von DE HAEN) ergab die Formel $Na_2WO_4 + 2aq$. — Die Elementaranalyse der erhaltenen Ndd. ergab für die Verbindung von Wolframsäure mit α -Naphthylamin die Formel $2(C_{10}H_9N) \cdot 5WO_3 \cdot 3H_2O$, für die Verbindung mit Benzidin die Formel $2(C_{12}H_{11}N_2) \cdot 5WO_3 \cdot 5H_2O$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1302—4. 24/4. [29/3.] Moskau. Chem. Lab. der Drei-Berge-Manufaktur von PROBOROW.)

BUSCH.

Gunner Jörgensen, *Über die Bestimmung einiger organischen Pflanzensäuren*. An dem früher (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 241; C. 1907. I. 1224) angegebenen Verf. hat Vf. infolge weiterer Erfahrungen einige Abänderungen vorgenommen; das ganze Verf. wird unter Berücksichtigung der letzteren eingehend nochmals beschrieben. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Verwertung des Verf. bei Unters. von Wein, Fruchtsäften, weinähnlichen Getränken, sowie von Schlehen wird an einigen Beispielen gezeigt. Schlehen enthielten hiernach 3% Äpfelsäure neben geringen Mengen einer nicht sicher bestimmbar. S. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 396 bis 412. 1/4. [31/1.] Kopenhagen. Lab. für die staatl. Unters. der Nahrungsmittel.)

RÜHLE.

W. P. Jorissen und J. Rutten, *Naphthalinpikrat und die quantitative Bestimmung des Naphthalins*. Für die quantitative Best. des Naphthalins im Steinkohlengas empfiehlt sich folgende Methode, welche darauf beruht, daß Naphthalin durch eine wss. Pikrinsäurelsg. bei Ggw. von überschüssiger, ungel. Pikrinsäure vollständig in Naphthalinpikrat verwandelt wird. 250 ccm einer k. gesättigten Pikrinsäurelsg. werden auf 150 ccm eingedampft u. die Lsg. in 2 Waschflaschen verteilt, worauf

sich alsbald Pikrinsäure in festem Zustande ausscheidet. Man leitet nun das zuvor von Teer, Cyan, H_2S u. NH_3 befreite Gas mit einer Geschwindigkeit von ca. 30–40 l pro Stunde durch die Waschflaschen hindurch, liest, nachdem sich in der ersten Waschflasche eine hinreichende Menge Pikrat gebildet hat, das Volumen des durchgeleiteten Gases ab und bringt den Inhalt der Waschflaschen in den Meßkolben von 250 ccm zurück. Man füllt auf 250 ccm auf, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf 40° , läßt erkalten, filtriert und titriert 25 ccm des Filtrats mit KOH unter Zusatz von Lackmuskintur. Von der ursprünglichen, k. gesättigten Pikrinsäurelsg. werden gleichfalls 25 ccm titriert; die Differenz zwischen den beiden Titrationen multipliziert mit 128 gibt an, wieviel Naphthalin in der abgelesenen Gasmenge enthalten war.

Aus A. umkrystallisiertes *Naphthalin-pikrat* schm. bei $151,5^\circ$; Siedepunktsbest. alkoholischer Lsgg. ergaben, daß auch in diesen ebenso wie in essigsaurer und Benzollsg. das Salz praktisch vollständig gespalten ist. Bestst. der Löslichkeit von Pikrinsäure in W. und von Naphthalin-pikrat in W. bei Ggw. von überschüssiger Pikrinsäure u. bei Ggw. von überschüssigem Naphthalin ergaben, daß bei 25° in 100 g Lsg. 1,33 g Pikrinsäure oder 1,44 g Pikrinsäure u. 0,0027 g Naphthalin oder 0,183 g Pikrinsäure u. Spuren von Naphthalin enthalten sind. (Chemisch Weekblad 6. 261–72. 17/4. Leiden und Haag.) HENLE.

J. Pieraerts, *Polarimetrische Bestimmung von Gemischen von Saccharose und Maltose*. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 1261; C. 1906. II. 562 u. S. 1271.) 2,5 g des Gemisches werden in 100 ccm W. gel. und polarisiert. 50 ccm davon erhitzt man mit 10 ccm einer 20%ig. Citronensäurelsg. genau 8 Min. lang zum Sieden, kühlt schnell ab, füllt auf 100 ccm auf und bestimmt von neuem das Drehungsvermögen. Da durch diese Behandlung nur die *Saccharose*, u. zwar quantitativ hydrolysiert, die *Maltose* aber nicht angegriffen wird, läßt sich aus der Differenz der beiden Ablesungen der Gehalt an den genannten Zuckerarten leicht und genau berechnen, wie zahlreiche beigegebene Analysen dartun. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 650–52. Febr. Univ. Löwen.) MEISENH.

Friedrich Schubert, *Zersetzungsfree Verzuckerung der Stärke und ihre Anwendung zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke in der Gerste*. 20 g Substanz (*Stärke*, geschrotete *Gerste*) werden in einem 200 ccm-Kolben mit 100 ccm einer 10%ig. NaCl-Lsg., welche gleichzeitig 1% HCl enthält, 5 Stdn. lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird ohne Klärung zur Marke aufgefüllt, filtriert und in 2 dm-Bohr polarisiert; 1 Kreisgrad entspricht 0,8514 g Stärke. Bei der angegebenen Behandlung wird sämtliche Stärke in Glucose verwandelt, die letztere aber nicht weiter verändert, wie zahlreiche Kontrollbestimmungen zeigen. Vers., die polarimetrische durch eine refraktometrische Best. zu ersetzen, verliefen unbefriedigend. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 38. 17–31. Chem.-techn. Versuchsstation des Zentralvereins f. Rübenzuckerind.) MEISENHEIMER.

D. H. Brauns, *Über die Bestimmung von Furfuroiden neben Pentosanen*. Die allgemein als „*Pentosane*“ bezeichneten, in Pflanzen auftretenden Verb., welche bei der Dest. mit HCl Furfurol liefern, lassen sich auf Grund ihrer größeren oder geringeren Hydrolysierbarkeit in zwei Gruppen einteilen, nämlich in *Pentosane* im engeren Sinne, die schon beim Kochen mit sehr verd. (2%ig.) Säure Furfurol abspalten, und in „*Furfuroiden*“, die erst durch starke Säure zersetzt werden. Bestst. des Pentosan- u. Furfuroidgehalts von *Kakaopulver* u. von *Kakaoschale* ergaben nun, daß ersteres praktisch kein Furfuroid, die Schale dagegen 1–2% desselben enthält. Die Bestst. wurden in der Weise ausgeführt, daß man 15 u. 20 g Kakao oder 4–8 g Schale 1–3 Stunden mit 2%ig. H_2SO_4 kochte u. das Destillat

mit Phloroglucin niederschlug. Man kann demnach im Kakao nebeneinander eine Pentosan- u. eine Furfuroidbest. ausführen u. auf Grund der Resultate dieser Analysen entscheiden, ob das Kakaopulver mit Schale verfälscht war oder nicht. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 326—31. 3/4. Harlem. Lab. des Kolonialmuseums.)

HENLE.

M. Greshoff, *Die Beurteilung von Kakaopulver*. Zusammenstellung und Normierung der Anforderungen, die man an guten, unverfälschten Kakao zu stellen hat, und Beschreibung der für die Unters. von Kakao gebräuchlichen analytischen Methoden. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 301—14. 27/3. 323—26. 3/4. Harlem. Kolonialmuseum.)

HENLE.

G. Comessati, *Beitrag zum chemischen Nachweis des Adrenalins im Blutserum*. 6—8 ccm frisches Blutserum, Fil. aus Transsudaten, Exsudaten oder mit physiologischer NaCl-Lsg. bereitete Extrakte von Organen werden zur Untersuchung auf Adrenalin mit der doppelten Menge einer Lsg. von 10 g HgCl₂ in 200 ccm 95%ig. A. geschüttelt u. dann zentrifugiert. Nach 12—24-stdg. Stehen tritt bei Ggw. von Adrenalin eine rötliche, diffuse Färbung in der über dem Nd. befindlichen alkoh. Lsg. auf. (Berl. klin. Wchschr. 46. Nr. 8. 8/2. Padua. Inst. f. spez. Pathol. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Kurt Boas, *Zur Methodik des Adrenalinnachweises*. (Vorläufige Mtlg.) Nach COMESSATI (Münch. med. Wchschr. 55. Nr. 37; vgl. auch vorstehendes Referat) weist man Adrenalin in wss. Lsg. in der Weise nach, daß man 3—4 Tropfen der frischen, 1%igen Lsg. (Adrenalin, Takamin, Clin.) mit 6—8 ccm dest. W. verd., einige Tropfen von einer wss. HgCl₂-Lsg. von 1—2%o hinzusetzt u. etwas schüttelt. Nach 1—2 Minuten tritt eine diffuse, rötliche Färbung auf, die mehrere Stunden, ja sogar Tage andauert. — Bei Nachprüfung dieser Angaben fiel die Rk. negativ aus; erhitzt man aber die Mischung bis nahe zum Sieden, so tritt die charakteristische Rotfärbung auf. Statt 4 Tropfen sind zum Eintreten einer einwandfreien Rk. 8 Tropfen obiger Adrenalinlg. zu verwenden. — Fügt man Adrenalin zu einer größeren Menge HCl hinzu, so entsteht Violettfärbung. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 825—26. 20/3. [18/2.] Freiburg i. B.)

PROSKAUER.

F. Dietze, *Zur Prüfung des Olivenöls*. Durch Verss. wurde festgestellt, daß die KREISSche Rk., die beim Vermischen von gleichen Volumenteilen Öl, HNO₃ (1,4) und einer 1%ig. äth. Phloroglucinlg. eintritt, zwar allenfalls zur groben Unterscheidung des Olivenöls von Arachis-, Sesam- u. anderen fetten Ölen zu brauchen ist, da Olivenöl eine schwächere Rotfärbung gibt, daß sie aber nicht zum sicheren Nachweis eines Zusatzes dieser billigeren Öle dienen kann. (Pharmaz. Ztg. 54. 260. 31/3. Wissensch. Lab. d. J. D. RIEDELSchen A.-G.)

HEIDUSCHKA.

Philippe Malvezin, *Experimentaluntersuchung über den Verteilungskoeffizienten und seine Anwendung zur Bestimmung der flüchtigen Säuren der Weine*. Bringt man 50 ccm einer wss. Eg.-Lsg. u. 50 ccm Ä. in eine 125—150 ccm-Flasche, verschließt diese fest, schüttelt 5 Minuten, läßt 10 Minuten stehen (stets 15° einhalten) u. bestimmt darauf die in dem gleichen Vol. der wss. u. äth. Schicht enthaltene Säuremenge, so erhält man nach GABBAUD für p'/p konstant den Wert 2,1, wenn die Konzentration der S. 5% nicht übersteigt. p ist die Menge $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, welche zur Neutralisation der im Ä. enthaltenen S., minus 0,2 ccm, verbraucht worden ist, p' diejenige Menge $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, welche zur Neutralisation der wss. Schicht erforderlich ist. Ersetzt man das W. durch ein Gemisch von W. mit 10% A., so findet man $p'/p = 1,6$. Ist 90%ig. A. das eine, Ä. von 65° das andere

Lösungsmittel des Eg., so nähert sich p'/p der Zahl 1. — Buttersäure u. Propionsäure liefern in Mengen von 2–3 g pro l konstant den Wert 1,3. Weinsäure wird unter den obigen Versuchsbedingungen vom Ä. nicht gel. Daher schwankt die Acidität der äth. Schicht wohl mit der Menge an flüchtigen Fettsäuren, dagegen ist sie unabhängig von der Menge an fixen SS. Bernsteinsäure beeinflusst diese Verhältnisse nicht.

Bei Einhaltung folgender Arbeitsweise löst Ä. von 65° nur 72% der im Wein enthaltenen flüchtigen SS. Man schüttelt in einem 20 cm langen, 20 mm weiten Reagensrohr je 10 ccm Wein u. Ä. von 65° 1–2 Minuten lang, läßt 10 Minuten bei 15° (Temp. genau einhalten) stehen, dekantiert die äth. Schicht, schüttelt sie gut durch, gibt 5 ccm hiervon in ein 5 ccm 90%ig. A. enthaltendes Gefäß u. titriert nach Zusatz von 4, bezw. 2 Tropfen Phenolphthaleinsg. (bei Rot-, bezw. Weißwein) mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Die Berechnung der flüchtigen SS. als H_2SO_4 erfolgt nach der Formel
$$\frac{(2A-0,2) \times 25 \times 1,63}{6}$$
. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 784–87.

[22/3.*]; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 848–51. März; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 332–35. 5/4.)

DÜSTERBEHN.

C. von der Helde und H. Steiner, *Über die Bestimmung der Bernsteinsäure im Weine*. Von allen hierfür vorgeschlagenen Verff. beruht allein das von KUNZ (Ztschr. f. Unters. Nabrgs.- u. Genußmittel 6. 721; C. 1903. II. 854) ausgearbeitete auf einwandfreier Grundlage; indes sind nach diesem Verf. Verluste von 10–20% Bernsteinsäure nicht zu vermeiden, was zum Teil auf die von KUNZ gewählte Art der Oxydation (in schwefelsaurer Lsg. bei Siedehitze) zurückzuführen ist. Vff. haben festgestellt, daß Bernsteinsäure bei Zimmertemp. sowohl in durch Soda alkal., als auch in neutraler und saurer Lsg. für quantitative Zwecke genügend beständig ist. In der Siedehitze scheint sie in alkal. Lsg. langsam angegriffen zu werden, nicht dagegen in neutraler. Als günstigste Oxydationsbedingungen haben sich ergeben: Oxydation der Bariumsalze bei Wasserbadhitze ohne jeden Zusatz. Die Rk. der Lsg. ist also anfangs neutral; infolge der Oxydationsvorgänge spaltet sich aus dem Permanganat KOH ab, das sich mit der aus den oxydierten organischen Stoffen entstandenen CO_2 verbindet, so daß die Lsg. allmählich schwach alkal. wird. Auf Grund ihrer Beobachtungen verfahren Vff. wie folgt:

50 ccm Wein werden in einer Porzellanschale (200 ccm Inhalt) entgeistet und mit 1 ccm 10%ig. $BaCl_2$ -Lsg. versetzt; nach Zusatz eines Tropfens alkob. Phenolphthaleinsg. wird fein gepulvertes $Ba(OH)_2$ allmählich bis gerade zur Rotfärbung zugefügt; gleichzeitig wird möglichst genau auf 20 ccm eingeengt. Nach dem Erkalten werden 85 ccm 96%ig. A. zugegeben, wodurch neben anderen Stoffen die Ba-Salze der Bernstein-, Wein- und Äpfelsäure quantitativ niedergeschlagen werden, während die der Milchsäure und Essigsäure in Lsg. bleiben. Nach 2-stdg. Stehen wird der Nd. abfiltriert, mit 80%ig. A. gewaschen und mit h. W. in die Schale zurückgebracht. Nach dem Entfernen des A. durch Einengen auf dem sd. Wasserbade wird unter weiterem Erhitzen so lange mit je 3–5 ccm 5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. versetzt, bis sich die rote Färbung hält. Hierauf wird das $KMnO_4$ durch SO_2 zerstört, mit 25%ig. H_2SO_4 angesäuert und weiter SO_2 bis zum Lösen des Brausteins zugefügt. Die auf etwa 30 ccm eingeengte Fl. wird quantitativ samt dem Nd. von $BaSO_4$ in einen der von den Vff. angegebenen Ätherperforationsapparat (vgl. S. 1525) übergeführt, der Gehalt an H_2SO_4 auf etwa 10% gebracht und mit Ä. 9–12 Stdn. perforiert. Nach dieser Zeit ist die Bernsteinsäure quantitativ in den Ä. übergegangen. Dieser wird nach Zusatz von 20 ccm W. langsam verdunstet. Die wss. Lsg. wird neutralisiert und die Bernsteinsäure nach VOLHARD mit $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. und mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammoniumlsg. titriert. Das Verf.

eignet sich auch ohne Abänderung zur Best. der Bernsteinsäure in Mosten und stark zuckerhaltigen Weinen und nicht nur für zuckerarme oder zuckerfreie Weine. An Beleganalysen wird gezeigt, daß das Verf. die Bernsteinsäure wirklich quantitativ zu bestimmen gestattet. (*Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel* 17. 291—307. 15/3. [29/1.] Geisenheim. Önochem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

C. von der Heide und H. Steiner, *Über die Bestimmung der Äpfelsäure im Weine*. Die bisher hierfür vorgeschlagenen Verf. genügen nicht den an sie zu stellenden Anforderungen. Das Verf. der Verf. beruht auf einer Best. der Bernsteinsäure und einer Best. der Summe von Bernsteinsäure + Äpfelsäure. Zur Best. dieser Summe wird zunächst aus 50 ccm Wein unter sinngemäßer Abänderung der Vorschrift der „amtlichen Anweisung“ die Weinsäure entfernt. Das Filtrat hiervon wird zur Entfernung des A. und der Essigsäure bis auf wenige ccm eingengt, der Rückstand mit wenig W. aufgenommen, mit 5 ccm einer 10%ig. BaCl₂-Lsg. und weiter, wie bei der Best. der Bernsteinsäure geschieht (vgl. vorhergehendes Ref.), behandelt. Nachdem die Ba Salze der SS. wieder in die Schale zurückgebracht worden sind, wird fast bis zur Trockne verdampft, die Salze mit 2 $\frac{1}{2}$ —3 ccm 40%ig. H₂SO₄ zers. und so viel fein gepulvertes wasserfreies Na₂SO₄ zugemischt, bis die M. ein trockenes, lockeres Pulver darstellt, das in eine SCHLEICHERSche Papierhülse gebracht und 6 Stdn. im Soxhletapparat (vgl. S. 1525) mit Ä. extrahiert wird. Die äth. Lsg. wird mit 10—20 ccm W. versetzt, der Ä. verdunstet und die wss. Lsg. mit 1—3 g Tierkohle 1 Stde. auf dem Wasserbade digeriert. Das Filtrat wird genau neutralisiert, eingedampft und verascht. In der Asche wird in üblicher Weise mittels $\frac{1}{10}$ -n. HCl und $\frac{1}{10}$ -n. Lauge die Alkalität bestimmt. Aus dem erhaltenen Werte in Verbindung mit dem gesondert bestimmten Werte für den Gehalt an Bernsteinsäure läßt sich die Menge der Äpfelsäure berechnen. Das Verf. eignet sich nicht nur für zuckerarme oder zuckerfreie Weine, sondern auch für Moste und zuckerreiche Weine. (*Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel* 17. 307—15. 15/3. [29/1.] Geisenheim. Önochem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

H. Nietschmann, *Noch ein Beitrag zur Malzanalyse*. Die häufig beobachteten Ungleichmäßigkeiten in der *Malzanalyse* beruhen nicht auf einem Fehler der Methode, sondern auf nicht genügender Gleichmäßigkeit und Durchmischung des zur Analyse verwandten Malzes. (*Wchschr. f. Brauerei* 26. 180—81. 3/4. Halle a/S. Malzfabrik REINICKE & CO. u. Caramel- u. Malzfabrik.) MEISENHEIMER.

E. F. Harrison, *Die diastatische Kraft von Malzextrakt*. Es wird eine von den üblichen Verf. etwas abweichende *Bestimmungsmethode für die diastatische Kraft von Malzextrakt* vorgeschlagen, bei welcher die Menge der gebildeten Maltose titrimetrisch ermittelt wird. (*Pharmaceutical Journ.* [4] 28. 388—90. 20/3.) MEISENH.

Ernst Beckmann und Bernh. Held, *Beiträge zur Beurteilung von Drogen*. (Vgl. *Arch. der Pharm.* 245. 211; C. 1907. II. 191.) Durch die Best. der D. eines Drogenauszuges erfährt man nur, ob eine Droge mehr oder weniger l. Bestandteile an das Lösungsmittel abgibt, nicht aber, welcher Art dieselben sind, da die sog. Extraktivstoffe in ähnlicher Weise wie die salzartigen Verbb. an dem Ausfall der Best. beteiligt sind. Dagegen gibt die Best. der Gefrierpunkterniedrigung näheren Aufschluß über die Natur der gel. Stoffe, da es in der Hauptsache die Krystalloide, insbesondere die Salze sind, welche die Gefrierpunkterniedrigung bedingen, während die Kolloide auf dieselbe nur wenig einwirken. Ferner lassen sich durch Best. der elektrischen Leitfähigkeit und der inneren Reibung die in Lsg. gegangenen Bestandteile näher charakterisieren. Einige derartige Bestat. werden von den Vf.

mitgeteilt. (Arch. der Pharm. 247. 110—20. 3/4. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Hugh Garner Bennett, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen, im besonderen von Hautsubstanz in Leder und von gelöster Hautsubstanz in den Weich- und Kalkwässern der Lederfabriken.* Vf. benutzt das Verf. von RONCHÈSE (Bull. Soc. Chim. de France [4] I. 900; C. 1907. II. 1710). Es werden wie üblich 0,4—0,5 g Leder in einem Jenaer Kolben von 500 ccm Inhalt mit 15 ccm konz. H_2SO_4 verbrannt; die Lsg. wird mit 50%ig. NaOH annähernd, und dann mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH genau neutralisiert, mit Phenolphthalein als Indicator. Dann werden 25 ccm ungefähr 40%ig. Formalinlsg. zugefügt, gut gemischt und die entbundene Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zurücktitriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entspricht 0,0014 g N oder 0,00786 g Hautsubstanz mit 17,8% N. Vergleichsvers. zwischen diesem und dem Verf. nach KJELDAHL zeigen sehr gute Übereinstimmung. Zur Best. gel. Hautsubstanz werden 100 ccm im Jenaer Kolben nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 auf ein kleines Volumen eingedampft und dann wie oben angegeben weiter behandelt. (Vgl. auch S. 1052.) (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 291—92. 31/3. [22/2.*])
RÜHLE.

Hugh Garner Bennett, *Die Kontrolle der Kalkwässer der Gerbereien (Äscherbrühen).* Es wird die Tatsache benutzt, daß die Zersetzungsprodd. der Hautsubstanz, die in den Äscherbrühen mit der Dauer des Gebrauches in steigendem Maße vorhanden sind, schwach basischer Natur sind und sich mit Methylorange und $\frac{1}{10}$ -n. HCl titrieren lassen. Es werden 25 ccm der filtrierten Brühe zunächst mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl und Phenolphthalein titriert, wodurch die starken Basen (Kalk) neutralisiert werden. Dann wird Methylorange zugefügt und weiter titriert bis zum Farbumschlag. Die Differenz zwischen der Gesamtsumme der verbrauchten ccm u. der zur Best. der starken SS. verbrauchten gibt die Anzahl der den schwachen Basen entsprechenden ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl an. Es zeigte sich ferner, daß das Verhältnis dieser Differenz zu den nach dem Verf. von KJELDAHL u. dem Formaldehydverfahren (vgl. vorst. Ref.) bestimmten Mengen NH_3 , ausgedrückt in ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH innerhalb eines Betriebes ein konstantes ist, wenn es auch in verschiedenen Betrieben verschieden sein kann. Bei den Verss. des Vf. entsprach 1 ccm Differenz ($\frac{1}{10}$ -n. HCl und 25 ccm Brühe) 0,0053 g gel. Hautsubstanz. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 292—93. 31/3. [22/2.*])
RÜHLE.

H. R. Procter und S. Hirst, *Der Nachweis von Sulfitcelluloseabwässern in Gerbextrakten.* Diese Abwässer geben nach dem Entfärben u. Konzentrieren einen Extrakt, der Eichenholzextrakt ähnelt, nach dem Hautpulververf. untersucht ungefähr 25% gerbende, bezw. von Hautpulver absorbierbare Substanzen besitzt und als „Pinewood“- oder „Fichtenholzextrakt“ auf den Markt gebracht worden ist. Er wird außerdem Gerbextrakten zugefügt. Zum Nachweise einer solchen Mischung bedienen sich Vf. der Rk. auf Lignin mittels Anilin u. HCl. Es werden zu 5 ccm der Extraktlsg., von einer zur Analyse gebräuchlichen Stärke, 0,5 ccm Anilin gefügt und geschüttelt. Auf Zusatz von 2 ccm konz. HCl klären sich normale Extrakte sofort auf, während in mit „Pinewood“ versetzten schnell ein Nd. entsteht. Der nach dem Hautpulververf. als „gerbende“ Substanz bestimmbare Teil des Fichtenholzextraktes reduziert nur in sehr geringem Maße Permanganat nach LÖWENTHAL (vgl. nachfolgendes Ref.), so daß nach diesem Verfahren ein solcher Extrakt mit 25% durch Hautpulver absorbierbarer Substanz nur etwa einem Gehalte von 4% Tannin entsprach. Da keinem der gebräuchlichen Gerbmateriale eine so geringe Oxydierbarkeit zukommt, so kann ein Zusatz von Fichtenholzextrakt hieran erkannt

und durch den Vergleich zwischen den Ergebnissen des gewichtsanalytischen und LÖWENTHALSchen Verf., wenn in erheblicher Menge vorhanden, annähernd bestimmt werden. Wird zum Vergleich der Oxydierbarkeit nach LÖWENTHAL die Oxydierbarkeit der Gallussäure benutzt, so entspricht nach Verss. der Vff. 1 g der durch Hautpulver absorbierbaren Substanz von Fichtenholzextrakt im Mittel dreier Verss. 0,119 g Gallussäure; im Vergleich hierzu entspricht 1 g gerbender Substanz von Eichenholz- u. von Kastanienextrakt, mit denen jener am häufigsten vermischt wird, 0,604, bezw. 0,527 g Gallussäure. (Joura. Soc. Chem. Ind. 28. 293—94. 31/3. [2/2.*].) RÜHLE.

H. R. Procter und S. Hirst, *Die Verwendung des Löwenthalschen Verfahrens zur Kontrolle von Gerbflüssigkeiten*. Bezüglich der Ausführung des Verfahrens verweisen Vff. auf PROCTERS „Leather Industries Laboratory Book“ (deutsche Ausgabe bearbeitet von J. PAESSLER, Berlin 1901) u. beschränken sich auf einige Angaben über die von ihnen benutzte Apparatur zur Herbeiführung einer leichten, schnellen u. durchaus gleichmäßigen Handhabung des Verf. Um die Ergebnisse ihrer Verss. mit den nach dem offiziellen Verf. der Gerbstoffbest. erhaltenen Werten vergleichen zu können, verwendeten Vff. chromiertes Hautpulver zum Entgerben und nicht Gelatine, obgleich diese theoretisch genauere Werte liefert, da sie durch Nichtgerbstoffe, wie Gallussäure, weniger beeinflusst wird. Die Oxydierbarkeit beziehen Vff. auf Gallussäure, da diese leicht völlig rein im Gegensatz zu Tannin herzustellen ist. An Lsgg. wurden verwendet: 1. frisch bereitete Lsg. reinsten Gallussäure, 0,1 g in 100 cem. — 2. Eine Lsg. reinsten Indigocarmins, 5 g in 1 l, mit 50 g konz. H_2SO_4 , oder eine Lsg. Indigo rein B. A. S. F. in 25 cem konz. H_2SO_4 auf 1 l verd. unter Zusatz von 25 cem konz. H_2SO_4 ; für jeden Vers. sind 25 cem einer dieser Lsgg. zu benutzen, die 25—30 cem Permanganat erfordern müssen. — 3. Lsg. von $KMnO_4$, 0,5 g in 1 l. — Die zu prüfende Lsg. muß so verd. werden, daß 5 cem davon nicht mehr als $\frac{2}{3}$ Permanganat verbrauchen als für die 25 cem der Indigo-lsg. erforderlich ist.

Die gerbende Substanz wird ausgedrückt durch den Unterschied der Titrationsen der ursprünglichen und der entgerbten Lsg. Die Entgerbung kann, da weder gel. Salze noch Spuren Hautsubstanz eine wahrnehmbare Wrkg. auf die Titration ausüben, einfacher als es für das offizielle Verf. erforderlich ist, gehandhabt werden. Am besten werden 7 g des lufttrockenen, leichtchromierten Hautpulvers nach PAESSLER mit etwas Kaolin in 100 cem der verdünnten Lsg. aufgeschwemmt und 10—15 Min. geschüttelt. 5 cem der klar filtrierten entgerbten Lsg. werden dann mit 25 cem der Indigo-lsg. versetzt u. titriert. Nach Feststellung des Permanganatwertes der Gallussäurelsg. lassen sich die für die gerbende Substanz erhaltenen Permanganatwerte leicht in die den vorhandenen Mengen gerbender Substanz entsprechenden Mengen Gallussäure umrechnen. Der so erhaltene „Gallussäurewert für 1 g Tannin“ (a) gibt an, wie viel g Gallussäure hinsichtlich ihrer Oxydierbarkeit durch Permanganat 1 g Tannin der jeweils untersuchten Gerbstofflsg. entsprechen. Andererseits kann auch der „Tanninwert für 1 g Gallussäure“ (b) berechnet werden. Beide Werte sind für die verschiedenen Gerbmaterien nicht gleich; Mittelwerte, aus Verss. mit einzelnen Gruppen von Gerbmaterien berechnet, schwanken für a zwischen 0,460 und 0,604, und für b zwischen 1,65 und 2,18; im Gesamtmittel von 31 Verss. beträgt a: 0,573 und b: 1,76. Der Tanninwert für 1 g Gallussäure ist 1,34 und der Gallussäurewert für 1 g Tannin 0,742. In derselben Weise läßt sich auch der Gallussäurewert für 1 g Nichtgerbstoffe berechnen. Um von den Werten a oder b zu den wirklich vorhandenen Mengen Tannin zu gelangen, ist es nötig, gleichzeitig mit der gewichtsanalytischen Best. der Gerbstoffe nach dem offiziellen Verf. in denselben beiden hierbei erhaltenen Lsgg. die Oxy-

dierbarkeit nach LÖWENTHAL zu bestimmen. Aus dem nach ersterem Verfahren erhaltenen Werte für den Gehalt an Tannin im Liter ergibt sich durch einfache Rechnung das Gewicht an Tannin, das 1 g Gallussäure entspricht.

Das LÖWENTHALSche Verf. hat vor dem offiziellen Verf. den Vorzug größerer Schnelligkeit in der Ausführung und anscheinend größerer relativer Zuverlässigkeit; es ist indes nur für dauernde u. systematische Unterss. zu empfehlen. Der Gallussäurewert ist charakteristisch für die verschiedenen Gerbmateriale und kann zur Prüfung ihrer Reinheit Verwendung finden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 294—97. 31/3. [22/2.*].) RÜHLE.

J. H. Coste, *Bemerkung über die Bestimmung von Petroleum in Terpentiniöl*. Vf. hatte in einer früheren Arbeit (The Analyst 33, 219; C. 1908. II. 731) über die Unters. von Terpentiniöl u. Terpentiniölersatzmitteln die Ansicht ausgesprochen, daß zur *Abscheidung* und *direkten Best. von Petroleum in Terpentiniöl* das von ARMSTRONG (Journ. Soc. Chem. Ind. 1. 480) vorgeschlagene Verfahren den später empfohlenen, etwas gewaltsameren Methoden vorzuziehen sei. Dem hat A. K. TURNER (im Oil and Colour Trades' Journal 1908. 503—6) vor kurzem widersprochen und darauf hingewiesen, daß die nach dem ARMSTRONGSchen Verf. gewonnenen Ergebnisse durchaus zu niedrig sind u. manchmal sogar um 20% hinter der Wirklichkeit zurückbleiben. Demgegenüber bleibt Vf., gestützt auf einige neuerdings angestellte Verss., bei seiner Meinung, daß nach dem ARMSTRONGSchen Verf. ausgezeichnete Ergebnisse erhalten werden, nur müsse man es richtig anwenden, d. h. das Petroleumöl, also die höher siedenden, nicht flüchtigen Anteile des zum Verfälschen benutzten Petroleums müssen erst durch Dest. des ursprünglichen Masters im Dampfstrom bestimmt werden, und dann ist der Gehalt an Petroleumdestillat durch Polymerisation entweder dieses Destillates oder eines anderen Teiles des ursprünglichen Öles zu ermitteln. (The Analyst 34, 148—51. April. [3/3.*] London County Council. Chem. Dept.) HELLE.

Technische Chemie.

Edward Bartow, *Chemische und biologische Übersicht über die Wasserversorgung von Illinois*. Bericht vom 1. September 1906 bis 31. Dezember 1907. Vf. schildert die Arten der Wasserversorgung, die Organisation der Überwachung der letzteren — unter Beschreibung der Laboratorien —, die bei der Unters. angewandten chemischen und bakteriologischen Methoden und die mittels dieser für das dortige Oberflächen-, Grund- u. Quellwasser gewonnenen Ergebnisse. Der Bericht enthält eine Reihe von wissenschaftlichen Abhandlungen, wie z. B. die *hygienisch-chemische Unters. der Wasserbakterien* von Andrew Watson Sellards (J. of Infectious Diseases 1907. Suppl. 41—49), *Stativ für Gärungsröhrchen* von W. G. Bain, *Laboratoriumsverss. über die Wasserreinigung* von Eduard Bartow u. J. M. Lindgreen (Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 1293; C. 1907. II. 1813). (University of Illinois Bull. 6. Nr. 4. S—88. 22/9. 1908. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

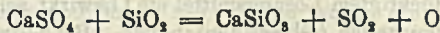
P. Rohland, *Eine Bemerkung über den Tongeruch*. Der Tongeruch und Geschmack rührt von den organischen in den Tonen enthaltenden Substanzen her. Wie Vf. fand, kann der *Tongeruch* u. *-geschmack* auf eine Eisensaccharatlg. übertragen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59, 325—26. 13/4. [5/3.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. techn. Hochschule.) ROMA.

A. Schmid, *Beitrag zur Entschwefelung des Eisens im Elektrostahlofen*. Bemerkungen zu den früheren Ausführungen des Vfa. (Stahl u. Eisen 28, 1179; C.

1908. II. 990) und zu denen von AMBERG (S. 798). (Stahl u. Eisen 29. 355. 10/3. Februar. Zürich.) BLOCH.

R. Amberg, *Beitrag zur Entschwefelung des Eisens im Elektrostahlofen*. Bemerkung zu den vorstehenden Ausführungen von SCHMID. (Stahl u. Eisen 29. 355. 10/3. Februar. Bodio-Schweiz.) BLOCH.

B. Neumann, *Beitrag zur Entschwefelung des Eisens im Elektrostahlofen*. Man kann die Ausführungen GEILENKIRCHENS (Stahl u. Eisen 28. 873; C. 1908. II. 834) unmittelbar auf das RÖCHLING-RODENHAUSERSche Verf. übertragen, wenn man statt C in die von ihm angegebene Formel Si einsetzt. Doch findet hier wenigstens zeitweilig eine Oxydation des Schlackenschwefels zu SO_2 statt. Diese entsteht entweder dadurch, daß sich eine Siliciumschwefelverb. bildet, deren Bestandteile sich an der Luft oxydieren, oder die gebildete Kieselsäure wirkt auf Schwefelcalcium, bezw. das Sulfat, und treibt S oder dessen Oxyd aus. Der Vf. weist auf inzwischen bekannt gewordene experimentelle Bestätigungen der obigen Annahme hin, nämlich auf den Nachweis der B. von Schwefelsilicium aus Si und dem S in Eisen nach HAFF, sowie auf die bei 1250° vollständige Rk.:



nach H. O. HOFMANN und MOSTOWITSCH. Das Auftreten des SO_2 -Geruches gerade nach dem Erzzuschlag (entsprechend SCHMID) erklärt sich nach der über 1100° stattfindenden Rk.: $\text{CaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}$. (Stahl u. Eisen 29. 355—56. 10/3. [Februar.] Darmstadt.) BLOCH.

F. Stolle, *Zuckerindustrie in Brasilien*. Notizen über Geschichte und gegenwärtigen Stand. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 107—17. April.) BLOCH.

J. Weisberg, *Über die dritte Carbonisierung*. Gegenüber der Darst. von STUYVAERT (S. 473) weist Vf. darauf hin, daß er zuerst die Überflüssigkeit der dritten Carbonisierung betont habe. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 649. Februar.) MEISENHEIMER.

Franz Paulik, *Automatische Kalkmilchmeßvorrichtung für die 1. und 2. Saturation*. Die Füllung der Kalkmilchmeßgefäße und das Ablassen der Kalkmilch aus denselben mittels entsprechender Ventile wird durch mit den Ventilen verbundene Schwimmer im Diffusionssaftgefäß ausgeführt; die Menge kann durch Höher- oder Tieferstellen der Schwimmer reguliert werden. Bezüglich der Einzelheiten des zum Patent angemeldeten App. vgl. man das Original; die Ausführung hat die Firma HANELKA u. MÉSZ in Karolinenthal übernommen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 446—49. April. Unter-Cetno.) MEISENHEIMER.

J. Kocks, *Die Helianthiknollen, ein Material zur Spirituserzeugung*. Die Knollen von *Helianthus macrophyllus* var. *sativa* zeichnen sich durch hohen Inulingehalt aus und eignen sich sehr zur Spirituserzeugung, insbesondere da die Pflanze sehr ertragreich ist (Mindestertrag pro Pflanze 4 kg bei etwa 20% Gehalt an Inulin und Zucker). (Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 161. 15/4. Dahlem-Berlin. Vers.-Stat. f. Obst- u. Gemüseverwertung an der K. Gärtnerlehranstalt.) MEISENHEIMER.

Otto Pankrath, *Betrachtungen über Maischen und Abläutern unter Berücksichtigung der Volumina von Schrot und Trebern*. Vergleichende Verss. über die Volumina von gewöhnlichem Malzschrot und von dessen Sortierungen und über

die Volumina der daraus gewonnenen Treber. Für die Menge der Treber, also auch für den Grad der Abläuterung, ist in erster Linie die Art der Zerkleinerung des Malzes und die Siebung maßgebend. (Wchschr. f. Brauerei 26. 149—54. 20/3. Frankfurt a. M. Brauerei HENNINGER.) MEISENHEIMER.

W. Windisch, Ludwig Frantzen und Rudolf Clemens, *Eine vergleichende Studie über kalte und warme Haufenführung. Durch kalte und durch warme Haufenführung gewonnene Malze* unterscheiden sich im wesentlichen in folgenden Punkten: Ersteres enthält meist weniger Diastase, der Mälzungsschwand ist erheblich geringer, Hektoliter- und 100-Korngewicht sind höher, die Verzuckerungszeit länger, der Vergärungsgrad niedriger, der Extraktgehalt aber höher als beim warm gemälzten Malz. Die kalte Haufenführung verdient daher in der Praxis wegen größerer Rentabilität den Vorzug vor der anderen Arbeitsweise. (Wchschr. f. Brauerei 26. 165—69. 27/3.) MEISENHEIMER.

Mitsumaru Tsujimoto, *Über die Ursache des Geruches von Ölen und Fetten, insbesondere von Seetierölen.* Der Geruch von Ölen u. Fetten kann einerseits durch Verunreinigungen (Schleimstoffe, Stickstoffsubstanzen, Gewebeteile, bei extrahierten Ölen Reste von unverflüchtigtem Lösungsmittel etc.) bewirkt sein, andererseits seinen Ursprung in den Bestandteilen (Glyceriden) haben. Bei Glyceriden flüchtiger SS. tritt Fettsäuregeruch auf, der kaum vollständig und auf die Dauer entferbar ist, da geringe Mengen freier S. auch in den reinsten Ölen und Fetten entstehen. Vf. beschäftigte sich ausschließlich mit dem Geruch, der durch die Zers. von Glyceriden unter B. von Körpern mit einer kleineren Zahl von Kohlenstoffatomen verursacht wird, und bei dessen Anfraten der Sauerstoff der Luft eine wichtige Rolle spielt. — *Tsubaki-, Sesam- u. Leinöl* besaßen nach dem Behandeln mit 10 Vol.-% Fullererde, Neutralisieren mit alkoh. Kali und gutem Auswaschen mit A. nur schwachen Geruch. Nach mehrtägigem Stehen an der Luft (in Uhrgläsern) im diffusen Licht entwickelte das Leinöl einen ausgeprägten, charakteristischen Geruch; das Tsubakiöl roch schwach, das Sesamöl nahm eine Mittelstellung ein. Ähnliche Resultate wurden mit Oliven-, Mohn- und Perillaöl erhalten. Es zeigte sich, daß die Stärke des Geruches der Jodzahl ziemlich proportional ist und anscheinend mit dem Gehalt eines Öles an Glyceriden ungesättigter SS. in Verbindung steht. Damit stimmt überein, daß sich eine S., bezw. ihr Glycerid, um so leichter an der Luft oxydiert, je ungesättigter sie ist.

Der wesentliche und charakteristische Bestandteil von *Seetierölen* sind die Glyceride der Säuren $C_nH_{2n-3}O_2$, speziell von *Clupanodonsäure* (vgl. S. 1491), auf deren Oxydation an der Luft der fischige Geruch zurückzuführen ist. Das am stärksten riechende japanische Sardinienöl hat gegenüber Hering-, Wal-, Dab- oder Schildkrötenölen auch den höchsten Gehalt an Clupanodonsäure. Der Geruch läßt sich durch Reinigen mit Fullererde, alkoh. Kali etc. (s. o.) nicht völlig beseitigen. Der Stickstoffgehalt (0,0065%) ist zu gering, als daß Stickstoffsubstanzen wesentlich an der Ursache des Geruches beteiligt sein könnten. Die als Octobromid isolierte und daraus mit Zinkstaub u. alkoh. HCl erhaltliche Clupanodonsäure zeigt starken Fischgeruch, während der vom Clupanodonoctobromid filtrierte Anteil nach Reduktion mit Zn und alkoh. HCl nicht mehr so unangenehm riecht. — Zum völligen Geruchlosmachen von Seetierölen müßten die Glyceride der Säuren $C_nH_{2n-3}O_2$ entweder entfernt oder in geruchlose Verb. umgewandelt werden. (Journ. of the College of Engineering. Tokyo 4. 181—91. Dez. [Mai.] 1908. Kogakushi.) HÖHN.

Mitsumaru Tsujimoto, *Über die harsige Substanz, die sich aus dem Fettsäuregemisch von Seetierölen beim Stehen abscheidet.* Die Substanz, welche sich nach

dreijährigen Stehen aus den Fettsäuren von Herings-, Wal- und japanischem Sardinöl ausgeschieden hatte, war, mit PAe. ausgewaschen, rötlichbraun, pulverisierbar, schwerer als W., fast unl. in PAe., Ä., CCl_4 , etwas l. in absol. A. Mit wss. Alkalien entsteht eine dunkelbraune Lsg., aus der SS. einen schwarzen, festen Körper fällen. Beim Erhitzen zers. sich das Harz, ohne zu schm. — Die vom Harz befreiten Fettsäuren weisen gegen früher eine geringere Jodzahl auf und liefern weniger Clupanodonoctobromid. Daraus, sowie aus der Zus. des Harzes folgt, daß es sich um ein *Oxydationsprod. von Clupanodonsäure* u. ihren Homologen handelt. — Leitet man durch die Fettsäuren aus japanischem Sardinöl 10 Tage lang je 5 Stdn. bei 80° Luft, so werden sie trübe und dick, ohne einen Nd. abzuschneiden; die Oxydation der SS. verläuft also je nach der Schnelligkeit verschieden. — Die Unlöslichkeit u. Geruchlosigkeit des Oxydationsprod. der Clupanodonsäure kommt möglicherweise für das Geruchlosmachen von Seetierölen (vgl. vorsteh. Ref.) in Betracht. (Journ. of the College of Engineering. Tokyo 4. 193—95. Dezbr. [Mai.] 1908. Kogakushi.)
HÖHN.

Mitsumaru Tsujimoto, *Über die oxydierten Fettsäuren von Seetierölen*. Vf. setzte Proben von japanischem Sardin- und Heringstran hinter Mattglasscheiben 2 Wochen lang der Luft und Sonne aus. Dabei wurde die Farbe heller, der Geruch änderte sich; die Öle wurden beträchtlich zäher, D. und Verseifungszahl stiegen, Jodzahl und Ausbeute an Clupanodonoctobromid verminderten sich. Die Menge der Oxyfettsäuren stieg erheblich. Letztere bildet, aus dem Verseifungsprod. durch SS. abgeschieden, eine bräunlichschwarze, zähe M., l. in A. und wss. Alkalien mit bräunlichschwarzer Farbe. Die Löslichkeit in A. verringert sich beim Trocknen bei 100° . — Dieses Oxydationsprod. entsteht höchstwahrscheinlich aus SS. der *Clupanodonsäurereihe*, ist aber mit dem Harz, das sich beim Stehen der freien SS. abscheidet (vgl. vorsteh. Ref.), nicht identisch. — Die Oxyssäuren bewirken schon in sehr geringer Menge starke Dunkelfärbung der aus den Tranen hergestellten Seifen. (Journ. of the College of Engineering. Tokyo 4. 197—200. Dez. [Mai.] 1908. Kogakushi.)
HÖHN.

J. Freundlich, *Die Analyse in der Stearinfabrikation*. Vf. gibt eine eingehende systematische Zusammenstellung der im Stearinbetrieb notwendigen analytischen Arbeiten; bezüglich dieser Zusammenfassung muß auf das Original verwiesen werden. Berücksichtigt werden I. Untersuchungen der Rohmaterialien. 1. Rohfette (Talg, Palmöl, Knochenfett), 2. Magnesia, 3. Schwefelsäure. II. Untersuchungen der Zwischenprodukte. 4. Autoklavenproben während des Autoklavierens, 5. Gemisch von Fettsäuren, Magnesiaseife und ungespaltenem Neutralfett, 6. Rohfettsäuren mit unzers. Neutralfett, 7. schwefelsaures W., 8. Glycerinwasser, 9. Rohglycerin, 10. Teer, 11. einmal destillierte Stearinmasse, 12. Stearin aus Olein, 13. einmal destillierte, einmal k. gepreßte Fettsäure, 14. zweimal destillierte, einmal k. gepreßte Fettsäure, 15. Retouren. III. Untersuchungen der Endprodukte. 16. Olein, 17. Destillation, 18. Primastearin, 19. Tertiastearin, 20. Goudron u. 21. Destillatglycerin. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 224—27. Sept. 246—49. Okt. u. 277—78. Nov. 1908.)
ROTH-Cöthen.

Ed. Justin-Mueller, *Färben und Verfilzen der Wolle*. Als Verfilzung bezeichnet man bekanntlich in der Färbereitechnik das bei zu langem Kochen erfolgende Aneinanderkleben der Wollfasern. Um die Natur dieses Vorgangs aufzuklären, wurden gereinigte Kammzugproben einmal mit stark kalkhaltigem W., ein zweites Mal mit destilliertem W., und zwar in beiden Fällen sowohl ohne weiteren Zusatz, wie auch unter Zusatz von 5% u. von 20% H_2SO_4 in Reagensgläser ge-

bracht, diese in ein Wasserbad eingesetzt u. letzteres 4—5 Stunden lang im Kochen erhalten. Alsdann wurden die Proben getrocknet und bezüglich der eingetretenen Verfilzung miteinander verglichen. Die Verss. lehren, daß die Wollfaser ohne jede mechanische Bewegung schon bei anhaltender Behandlung mit destilliertem W. bei einer der Siedehitze nahen Temp. verfilzt, und daß das Verfilzen durch SS. begünstigt wird. Kalkhaltiges W. wirkt schädlicher als destilliertes W.; mäßiger Säurezusatz vermindert die verfilzende Wrkg. des kalkhaltigen W., stärkerer Säurezusatz wirkt wieder erhöhend auf dieselbe. Man muß annehmen, daß das Filzen der Wolle durch Alkalien, SS. oder ähnlich reagierende Verbb. in der Weise hervorgerufen wird, daß dieselben die Oberfläche der Fasern gelatinieren, d. h. in einen dem Gel sich nähernden Zustand versetzen. Vermöge ihrer gelatinösen Oberfläche haben die Fasern alsdann die Fähigkeit, aneinanderzukleben.

Zwecks Gewinnung von Aufschlüssen über die Natur des *Färbevorgangs* wurden vergleichende *Adsorptionsverss.* mit Blutkohle, Holzkohle und Kammzug in der Weise angestellt, daß man je 1 g dieses Materials mit 60 cem W. versetzte, unter Variierung der Temp. in Lsgg. von Krystallponceau, Neumethylenblau, Safranin, Methylviolett und Diaminreinblau (1:400) einbrachte und den adsorbierten Farbstoff quantitativ bestimmte. In allen Fällen adsorbierte Blutkohle sehr rasch schon bei Zimmertemp.; Holzkohle adsorbierte nur sehr geringe Mengen. Wolle adsorbiert nur bei höherer Temp., in vielen Fällen nur in Ggw. geeigneter Zusätze; außerdem ist die Adsorption keine sofortige, sondern nimmt eine gewisse Zeit in Anspruch. Ferner zeigt sich, daß das Färbebad und seine Zusätze sich den verschiedenen Farbstoffklassen u. Farbstoffen gegenüber verschieden verhalten, daß zwischen jedem Farbstoff mit dem Färbemedium einerseits, mit dem Adsorbens (der Faser) andererseits ein gewisses reversibles Verhältnis besteht. Der Prozeß des Färbens beruht nun einerseits auf dem Löslichkeitskoeffizienten des Farbstoffs in dem Färbemedium, andererseits auf dem Adsorptionskoeffizienten der Faser unter bestimmten Bedingungen. Ist bei gegebener Temp. ersterer größer als letzterer, so findet keine Adsorption statt; ist er kleiner als letzterer, so findet Adsorption und mithin Färben statt. Während weiter feste Körper, die kolloid aktiv sind, fremde Stoffe aus Lsgg. vermöge ihrer Quellungsaffinität adsorbieren, adsorbieren feste Körper, die kolloid inaktiv sind (Blutkohle), fremde Stoffe aus Lsgg. vermöge ihrer Capillaraffinität. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 90—93. 15/3. 105—7. 1/4. Paris.) HENLE.

v. Kapff, *Wollfärbungen mit Cibablau, Cibarot und Cibaviolett.* (Vgl. Färber-Ztg. 19. 49. 236; C. 1908. I. 1339; II. 649.) Um festzustellen, wie sich Wolle, die mit den seit einigen Jahren in großer Mannigfaltigkeit auf den Markt gebrachten Küpenfarbstoffen gefärbt ist, verhält gegenüber Wolle, die mit Nachchromierungsfarbstoffen gefärbt ist, wurden verschiedene Partien loser Wolle einmal mit den genannten Cibaküpenfarbstoffen, ein zweites Mal mit Anthracenchromschwarz gefärbt, die Partien neben ungefärbter Wolle zu Garnen und fertigen Tuchen verarbeitet und das so gewonnene Material auf seine Reißfestigkeit untersucht. Wiederum zeigte sich, daß die Behandlung mit Kaliumchromat die Wolle stark angreift, wogegen die mit Cibafarben in der Hydrosulfit-Natronküpe gefärbte Wolle nur ca. 10% an Kraft verlor. (Färber-Ztg. 20. 105—7. 1/4. Aachen.) HENLE.

E. Hastaden, *Carragheenmoos.* Carragheenmoos oder Irländisch-Moos ist eine Algenart, die an den Nordküsten des Atlantischen Ozeans wächst und nach dem Trocknen ein vorzügliches *Appreturmittel* darstellt. Eine Aufkochung von 3 kg Moos auf 100 l Flotte bildet beim Erkalten schon eine starre Gallerte. Bei der Einweichung, bzw. nach dem Aufkochen geht das Moos leicht in Gärung über,

doch läßt sich dies vermeiden, wenn man zu der Einweichung auf 100 l Flotte 3—5 g Salicylsäure oder 33 g Formaldehyd zugibt. (Färber-Ztg. 20. 107—9. 1/4.)

HENLE.

Kisaburō Miyama, *Trocknung von Japanlack bei hoher Temperatur*. Eine dünne Schicht von Japanlack erhärtete bei 100° innerhalb 5 Stunden, bei 150° in 30 Min., bei 180° in 10 Min. unter Aufnahme von O und partieller Zers.; der entstehende Überzug ist widerstandsfähig gegen chemische und mechanische Einflüsse. Für die Praxis empfiehlt sich Verdünnung des Lackes mit Terpentinöl etc. Die meisten Pigmente, besonders Anilinfarbenlacke, werden bei dieser Art der Trocknung geschwärzt. Für eine Reihe von Farbtönen werden beständige Pigmente und die entsprechenden Rezepte angegeben. (Journ. of the College of Engineering. Tokyo 4. 201—4. Dez. [Mai.] 1908. Kogakuhakushi. Kogakushi.)

HÖHN.

Georg Kassner, *Über eine Klebmasse aus einer römischen Bronzekapsel*. Die zur Befestigung eines Medaillons in einer altrömischen, bei Haltern i. W. gefundenen Bronzekapsel benutzte Substanz besteht der Hauptsache nach aus Wachs, welches mit Luft durchsetzt und daher mürbe und brüchig geworden ist. Diese lockere Beschaffenheit hat das Wachs im Laufe der Zeit vermutlich dadurch erhalten, daß eine andere, mit ihm ursprünglich vermischte oder geknetete Substanz durch Verwitterung oder Oxydation verschwunden ist, so daß an ihrer Stelle kleine Hohlräume zurückblieben. Der Arbeit ist eine Tafel mit den Abbildungen der Funde von Haltern beigegeben. (Arch. der Pharm. 247. 95—99. 3/4. Münster. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Georg Kassner, *Noch einmal: Die Tinte aus der Römerzeit von Haltern i. W.* Vf. hat infolge einer Publikation von KOBERT (Archiv f. d. Geschichte d. Naturwiss. u. Techn. 1. 111), in welcher dieser Forscher die Ggw. von Gerbsäure in der Römertinte von Haltern bezweifelt, seine Unterss. hinsichtlich des V. von Gerbsäure in der genannten Tinte wiederholt und die Resultate seiner früheren Arbeit (Arch. der Pharm. 246. 329; C. 1908. II. 837) bestätigt gefunden. Der auch von KOBERT konstatierten Ggw. von aromatischen Harzen in dieser Tinte ist es offenbar zu verdanken, daß sich die Gerbsäure in zwar geringer, aber noch nachweisbarer Menge erhalten hat. Zum Gelingen der Gerbsäurerk. ist es erforderlich, daß die Ferrisulfatlg. keine freie S. enthält, und daß man auf den auf einem Uhrglas befindlichen trockenen Rückstand des ammoniakalischen Auszuges das sehr verd. Eisenreagens in kleiner Dosis mit Hilfe eines Capillarröhrchens aufbläst. Nach einigem Stehen und Durchrühren erscheint dann ein fast schwarzer Nd. (Arch. der Pharm. 247. 150—56. 3/4. Münster. Pharm. Abt. des chem. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

L. Frank, *Wiedergewinnungsanlagen für Natronlauge nach System Kraiss*. Beschreibung u. Abbildung der genannten Apparatur u. Schilderung des bei Anwendung des KRAISSschen Systems in der *Stückmercerisation* einzuschlagenden Verf. Das System ist für die Stückmercerisation deshalb besonders geeignet, weil es mit Hilfe der Anlage gelingt, auch schlichtehaltige Ablauge wiederzugewinnen, zu reinigen und wieder gebrauchsfähig zu machen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 107—14. 1/4.)

HENLE.

Patente.

Kl. 8a. Nr. 209428 vom 23/5. 1907. [29/4. 1909.]

Carl Ahnert, Chemnitz, *Verfahren zum Mercerisieren loser Baumwolle unter Anwendung von Druck*. Bei diesem Verf. wird der beim Mercerisieren der losen

Baumwolle anzuwendende Druck dadurch erzeugt, daß die Baumwolle in einem Behälter zwischen zwei gelochten Wänden in gepreßtem, festem Zustande gehalten und während der ganzen *Mercerisationsarbeit*, bestehend in Laugenbehandlung, Waschen, Säuern und abermaligem Waschen, in solchem festen Zustande gehalten wird.

Kl. 12a. Nr. 209156 vom 16/4. 1907. [20/4. 1909].

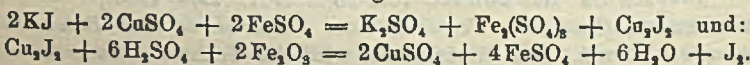
Otto Brücke, Hochspeyer, Pfalz, *Verfahren zum Destillieren, Verdampfen, Anwärmen oder Abkühlen von Flüssigkeiten*. Bei diesem Verf. zum Dest., Verdampfen, Anwärmen oder Abkühlen von Fl. unter Verwendung von ineinandersteckenden Rohrsäulen, die vom Verdampf- oder Kühlmittel direkt durchströmt werden, erfährt die zu behandelnde Fl. bereits während ihres Ansteigens in dem einen der durch die ineinandersteckenden Rohrsäulen gebildeten Räume eine Vorbehandlung durch das hindurchgetriebene Verdampf- oder Kühlmittel, um dann an der höchsten Stelle durch einen Überlauf an der Wand des anderen Raumes in dünner Schicht wieder herabzulaufen, wobei sie einer Nachbehandlung durch das jetzt im Gegenstrom dazu geführte Verdampf- oder Kühlmittel unterworfen wird. Es dringt also das Verdampf- oder Kühlmittel zunächst im Gleichstrom mit der ansteigenden Fl. frei durch diese hindurch und kommt dabei in innige Berührung mit den Flüssigkeitsmolekülen; hierauf fällt die Fl., nachdem sie hoch genug gestiegen, über die Trennwand beider Räume u. wird dabei in eine dünne, herabfließende Schicht auseinandergezogen, welcher jetzt das Verdampf- oder Kühlmittel im Gegenstrom entgegengeführt wird. Durch die Behandlung der Fl. während des Ansteigens und während des Herabfließens ist diese eine sehr intensive, u. infolge der zweimaligen Ausnutzung der Flüssigkeitsweglänge können die zur Verwendung gelangenden Apparate verhältnismäßig niedrig ausgeführt werden.

Kl. 12a. Nr. 209276 vom 16/4. 1907. [26/4. 1909].

Friedrich Klute, Eiberfeld und Hugo Ising, Harburg a. E., *Vorrichtung zur selbsttätigen, gleichmäßigen Berieselung von Absorptions- und Reaktionstürmen*. Um bei gleichmäßiger Berieselung der genannten Türme auch die Menge der pro Stunde durchlaufenden Rieselflüssigkeit genau einstellen zu können, sind bei vorliegendem App. an dem Gehäuse des zwischen Flüssigkeitsbehälter und Verteiler befindlichen Schwimmerventils mehrere Ablaufrohre angeordnet, die mit je einer Absperrvorrichtung versehen sind, welche in geöffnetem Zustande die ganze Rohrweite freigeben, so daß bei Veränderungen der Menge der durchlaufenden Rieselflüssigkeit nicht wie bisher ein Ventil verstellt wird, sondern für jede Menge ein oder mehrere Hähne ganz geöffnet oder ganz geschlossen werden, wodurch eine unbeabsichtigte Änderung der Flüssigkeitsmenge durch Festsetzen von Fremdkörpern od. dgl. in den nur zum Teil geöffneten Absperrventilen, wie sie bei den bekannten Apparaten eintreten kann, ausgeschlossen ist.

Kl. 12i. Nr. 209501 vom 5/11. 1907. [1/5. 1909].

Louis Boirault, Paris, *Verfahren zur Abscheidung des Jods aus dem Extrakt verkohlter Meerespflanzen*. Dieses Verf., bei welchem das Jod aus dem Extrakt verkohlter Meerespflanzen in üblicher Weise durch Zusatz von Kupfer- u. Eisenoxydulsulfat abgeschieden und der erhaltene Nd. von Kupferjodür mit einem Oxydationsmittel zers. wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel Eisenoxyd unter Zusatz von Schwefelsäure verwendet wird, zum Zweck, neben freiem Jod für die Zers. frischer Extrakte geeignete Gemische von Kupfer- u. Eisenoxydulsulfat zu gewinnen. — Das Verf. verläuft nach folgenden Rtk.:



Kl. 12k. Nr. 209114 vom 11/12. 1906. [20/4. 1909].

Jean Effront, Brüssel, Belg., *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Brennerei- und ähnlichen, organisch gebundenen Stickstoff enthaltenden Rückständen*. Dieses Verf., bei welchem die Gewinnung von Ammoniak aus Destillationsrückständen (Schlempe) in üblicher Weise durch Austrocknung der eingedickten Schlempe mittels eines erhitzten Luftstromes und darauffolgender Dest. des Rückstandes bei dunkler Rotglut (etwa 500°), gegebenenfalls in Ggw. von überhitztem Dampf und überschüssiger Luft geschieht, beruht auf der Beobachtung, daß die Umwandlung der stickstoffhaltigen Substanzen in Ammoniak viel regelmäßiger und leichter vor sich geht, wenn die Dest. der eingedickten Schlempe in Ggw. von Harz stattfindet. Letzteres bildet mit den an die stickstoffhaltigen Substanzen gebundenen Basen Seifen, und die hierdurch frei gewordenen Stickstoffverb. gehen leicht bei der Dest. in Ammoniak über. Die zu verwendende Menge an Harz muß entsprechend dem Gehalte der Schlempe an Alkali, welches mit organ. Substanzen verbunden ist, berechnet werden.

Kl. 16. Nr. 209157 vom 12/2. 1904. [23/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165976 vom 17/1. 1902; vgl. C. 1906. I. 517.)

Hermann S. Gerdes jr., Bremen, *Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Torf und dergleichen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß auch sekundäre Alkaliphosphate die Fähigkeit besitzen, Humussäuren aufzuschließen; demgemäß wird das Verf. des Hauptpat. dahin abgeändert, daß man die humosen Stoffe austatt durch ätzende Alkalien durch sekundäre, phosphorsaure Alkalien, namentlich *Dinatriumphosphat*, welches kaum alkal. auf Phenolphthalein reagiert u. daher nicht zu den Alkalien zu rechnen ist, l. macht und im übrigen nach dem Hauptpat. verfährt.

Kl. 17g. Nr. 209074 vom 26/10. 1905. [20/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 174362 vom 28/11. 1904; vgl. C. 1906. I. 1700.)

Rudolf Mewes, Berlin, *Luftverflüssigungsverfahren*. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin weiter ausgebildet, daß die Expansion in zwei oder mehreren Düsen ohne Änderung oder Umkehr der Strömungsrichtung erfolgt u. die Expansionsgase der einen Gruppe von Düsen das noch nicht expandierte Mittel in der Zuleitung der anderen Düsengruppe im Gegenstrom vorkühlen, so daß die Wärmeentw. durch Reibung und Stoß gerade an der wirksamsten Stelle, d. h. an dem engsten Querschnitt der Expansionsdüse vermieden wird.

Kl. 21b. Nr. 209684 vom 19/7. 1907. [27/4. 1909].

Johann Steinbach, Köln a. Rh., *Verfahren zur Erhöhung der Kapazität elektrischer Sammler durch Elektrolyse sehr verdünnter Lösungen unter Verwendung der Sammlerplatten als Elektroden*. Dieses Verf. verlangt nur einen geringen Kraftaufwand, u. zwar dadurch, daß die Elektrolyse vorgenommen wird, nachdem der aus den Zellen abgelassene oder ausgepumpte Betriebs elektrolyt durch W. ersetzt ist, welches durch Aufnahme der in den Zellen zurückgebliebenen Elektrolytreste die erforderliche Leitfähigkeit gewinnt. Dabei kann vorteilhaft behufs Schonung der metallischen Elektrodenskelette solches W. verwendet werden, welches geringe Mengen von Borsäure gelöst enthält. Die Anwendung dieses Verf. bewirkt eine erheblich feinere Verteilung, bezw. größere Oberfläche der wirksamen M., wodurch wiederum eine erheblich erhöhte Kapazität der Elektroden bedingt wird. Nunmehr ersetzt man baldmöglichst das schwefelsaure, bezw. schwefelsaure-borsaure Wasser wieder durch die Schwefelsäure und ladet zweckmäßig den Sammler mit mäßiger Stromstärke etwa bis zu 20—30 Stdn. lang auf. Nach einigen Entladungen ist dann die Kapazität wesentlich erhöht.

Kl. 21b. Nr. 209867 vom 1/12. 1907. [1/5. 1909].

Max Zeiss, Karlshorst, Verfahren zur Herstellung negativer Planté-Elektroden mit von inerten Stoffen durchsetzter wirksamer Masse. Die die Sinterung und damit die Verminderung der Kapazität der PLANTÉ'schen Platten verhütende Durchsetzung der wirksamen M. mit inerten Stoffen wird nach diesem Verf. dadurch erzielt, daß dem Blei vor Anfertigung der entsprechend geformten Elektroden andere Metalle in geringer Menge beigemischt werden, deren Sulfate in Schwefelsäure wl. sind, insbesondere *Erdalkalimetalle*, u. zwar in erster Linie *Barium*, in zweiter *Strontium* und *Calcium*. Das Barium etc. wird entweder dem Blei in reinem Zustande oder als hochprozentige *Bariumbleilegierung* zugefügt. Die aus diesem Material hergestellten Elektroden werden in der üblichen Weise mit einer PLANTÉ'schen Schicht überzogen. Diese besteht nach Beendigung der Formation im wesentlichen aus Bleisuperoxyd, welchem etwas Bleisulfat u. eine entsprechende Menge von Bariumsulfat beigemischt ist. Durch elektrolytische Reduktion dieser Platten werden dann negative Polelektroden erhalten, in welchen sich das vorgängig erzeugte Bariumsulfat unverändert befindet. Derartige Elektroden halten eine große Zahl von Ladungen und Entladungen aus, ohne ihre ursprüngliche Kapazität wesentlich zu verändern. An Stelle des reinen Bleis, welchem das Erdalkalimetall zugefügt wird, kann auch eine *Legierung von Blei und Alkalimetall* verwendet werden, wodurch sich in bekannter Weise der Formationsprozeß einfacher u. rascher durchführen läßt.

Kl. 21c. Nr. 209230 vom 29/3. 1908. [17/4. 1909].

Carl Warmbach, Dresden-Loschwitz, Präzisionswiderstand zum Einschalten kleinster Widerstandsmaße. Dieser Widerstand, mittels dessen 0,1—1,5 Ohm in Stufen von je 0,005 Ohm vor- oder nebengeschaltet werden können, wobei 0,001 Ohm noch abschätzbar sind, und so eine Genauigkeit bis zur vierten Dezimale erzielt werden kann, und bei welchem ein Schleifkontakt an einem in die Nut eines Zylindermantels eingelegten Widerstandsdraht entlang geführt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß der Draht nur in einer einzigen, gleichmäßig schwach ansteigenden Schraubenwindung um den Zylindermantel herumgelegt und das vorzugsweise vierseitig prismatisch geformte Kontaktstück in der Richtung der Zylinderachse unverschieblich ist, zu dem Zwecke, den Übergangswiderstand zwischen Widerstandsdraht u. Schleifkontakt stets gleich groß zu halten.

Kl. 21r. Nr. 209349 vom 4/6. 1908. [19/4. 1909].

Wolfram-Lampen, Akt.-Ges., Augsburg, Stromleitende Verbindung zwischen metallischen Glühfäden und den Zuleitungsdrähten elektrischer Glühlampen. Gemäß dieser Erfindung besteht die stromleitende Verb. aus den *Phosphiden der Metalle: Kupfer, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän, Wolfram, Gold und Platin*, welche in geschmolzenem oder gesintertem Zustande eine einwandfreie Verbindung zwischen metallischen Glühfäden und den Zuleitungsdrähten bilden. Sie zeichnen sich aus durch ihre verhältnismäßig leichte Schmelzbarkeit, sowie Beständigkeit gegen Oxydation, neben guter elektrischer Leitfähigkeit, infolge dessen sie ein vorzügliches Lot bilden. Daher gelingt es, eine gute Verb. zwischen den Metallfädenenden und Zuleitungsdrähten auf einfache Weise dadurch herzustellen, daß man die genannten Körper mit W. oder anderen flüchtigen Bindemitteln zu einem Brei anrührt, auf die Verbindungsstelle aufträgt, trocknet und das Lot an der Verbindungsstelle zum Sintern, bezw. Schmelzen bringt.

Kl. 21r. Nr. 209350 vom 20/11. 1908. [16/4. 1909].

Gebr. Siemens & Co., Lichtenberg bei Berlin, Verfahren zur Herstellung von Bogenlichtelektroden. Gemäß diesem Verf. wird der Bogenlichtelektrode, um ein

ruhiges Brennen zu erzielen, *Phosphorborsäure* einverleibt; dieselbe ist auch als Zusatz zu Dochtmassen, die mit Wasserglas verarbeitet werden sollen, sehr geeignet.

Kl. 21f. Nr. 209657 vom 17/7. 1907. [26/4. 1909].

Société française d'incandescence par le gaz (Système Auer), Paris, *Verfahren zur Herstellung von Metall- oder Metalloidgehlühfäden durch Reduktion in einer die Metallverbindungen reduzierenden Atmosphäre.* Das Verf. besteht darin, daß die Metall- oder Metalloidgehlühfäden, nachdem sie durch Spinnen einer geeigneten Paste in bekannter Weise hergestellt u. in eine Atmosphäre reduzierender Gase, die auf die Reduktionstemp. der angewendeten Metallverb. erhitzt ist, eingeführt sind, durch Durchleiten des elektrischen Stromes durch die Fäden in demselben Ofen gesintert werden.

Kl. 21g. Nr. 209266 vom 15/6. 1907. [21/4. 1909].

Radiogen-Gesellschaft m. b. H., Charlottenburg, *Vorrichtung zur Anreicherung von Flüssigkeiten mit Radiumemanationen.* Diese Vorrichtung besteht aus einem Behälter zur Aufnahme der mit Radiumemanation anzureichernden Fl.; über der am Boden desselben befindlichen Ausflußöffnung ist eine doppelwandige Glocke aus *Kieselgur* angebracht, welche in den Zwischenräumen ihrer Wandungen die *radioaktive Substanz*, insbesondere *Radiumbariumcarbonat*, aufnimmt. Die Glocke kann auch einwandig sein, und die radioaktive Substanz wird dann in einem Hohlraum des Glockenmantels untergebracht. Nachdem die Fl. eine Zeitlang der Einw. der radioaktiven Substanz unterlegen hat, wird sie abgelassen, wobei die entnommene Fl. durch die Kieselgurglocke und damit durch die Schicht radioaktiver Substanz hindurchtreten muß, bevor sie zum Auslaß gelangt.

Kl. 22a. Nr. 208968 vom 29/3. 1908. [14/4. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Entwicklerfarbstoffen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß durch Kombination von diazotierten *mononitrobenzoylierten Diaminen* der allgemeinen Formel $R : (NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)(NH_2)$ mit *2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure* und deren in der Aminogruppe substituierten Derivaten, z. B. flem Acetyl-, dem Formyl- und dem Benzoylderivat oder den Harnstoffderivaten Farbstoffe entstehen, in denen durch geeignete Reduktionsmittel die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert werden kann. Es entstehen so Farbstoffe substantiven Charakters, die auf der Faser weiter diazotiert und mit Phenolen und Aminen gekuppelt werden können. Die Basen selbst können dargestellt werden, indem man die *monoformylierten Diamine*, z. B. das *p-Aminoformylamin*, mit *Nitrobenzoylchlorid* nach bekannten Methoden acidyliert und diese Kondensationsprodd. mit verd. Salz- oder Schwefelsäure kocht, wobei die Formylgruppe leicht abgespalten wird. Die mononitrobenzoylierten Basen gehen in Lsg. und können hieraus durch Alkali als gelbe Pulver abgeschieden werden. In W. sind die Basen so gut wie unl., in A. und k. verd. SS. lösen sie sich schwer, leicht dagegen in Eg. und ziemlich leicht in h., verd. Salzsäure und Schwefelsäure. Die Chloride unterscheiden sich in bezug auf Löslichkeit wenig von den Sulfaten. Die Patentschrift nennt die folgenden Basen: *p-Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin*, F. 228°, als goldglänzende, braune Schüppchen, krystallisiert aus A., *m-Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin*, F. 217—218°, als goldglänzende, braune Schüppchen, krystallisiert aus A., *p-Nitrobenzoyl-m-phenylendiamin*, F. 212°, als hellbraune Nadeln, *m-Nitrobenzoyl-m-phenylendiamin*, F. 142°, als gelbes Pulver, *p-Nitrobenzoyl-m-toluylendiamin*, $CH_3 : NH_2 : NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 = 1 : 2 : 4$, F. 211°, als rotgelbe Nadelchen, *m-Nitrobenzoyl-m-toluylendiamin*, F. 154°, als citronengelbe Kryställchen, *p-Nitrobenzoyl-m-toluylendiamin*, $CH_3 : NH_2 : NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 = 1 : 4 : 2$,

F. 196°, als hellbraune Nadeln, *m*-Nitrobenzoyl-*m*-toluylendiamin, F. 177°, als hellgelbe Kryställchen. Die Farbstoffe, die sich von nitrobenzoylierten *m*-Phenylendiaminen u. substituierten 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäuren ableiten, geben beim Entwickeln mit β -Naphthol rote Töne; die analoger Weise mit nitrobenzoylierten *p*-Phenylendiaminen hergestellten liefern blaurote Nuancen. Innerhalb dieser Skala bewegen sich die Nuancen, die man ebenso mit Hilfe der nitrobenzoylierten *m*-Toluylendiamine erhält. Die Prodd., welche mittels der freien 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure erzielt werden, eignen sich zur Herst. von Violett- bis Bordeauxtönen.

Kl. 22a. Nr. 209110 vom 31/12. 1907. [20/4. 1909].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Dis- und Trisazofarbstoffen*. Nach diesem Verf. werden Dis- u. Trisazofarbstoffe von guten Färbeeigenschaften (Affinität der Faser, Löslichkeit und Waschechtheit) erhalten, wenn man erstens die Diazoverb. der *m*-Aminophenyl-1,2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure oder ihres Dihydroderivates mit einem zweiten Mol. dieser SS. kombiniert und die so erhaltenen Monoazofarbstoffe in alkal. Lsg. mit Diazoverbb. kuppelt, oder wenn man Moncazoderivate der *m*-Aminophenyl-1,2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure oder ihres Dihydroderivates diazotiert und mit einem zweiten Mol. dieser SS. kuppelt und die so dargestellten Disazofarbstoffe auf der Faser oder in Substanz diazotiert und mit β -Naphthol entwickelt, bezw. mit Naphtholsulfosäuren und deren Derivaten kuppelt. Die guten Färbeeigenschaften werden im wesentlichen durch die *Verdopplung der Imidazolsäuregruppen* erzielt.

Kl. 22a. Nr. 209269 vom 22/2. 1907. [27/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 203535 vom 11/1. 1907; vgl. C. 1908. II. 1792.)

Carl Jäger, Düsseldorf-Derendorf, *Verfahren zur Darstellung besonders für Halbwoll-, bezw. Wollfärberei geeigneten substantiven blauen Diazofarbstoffen*. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin erweitert, daß man an Stelle des Disazodimethyldiphenoläthers die Tetrazoverbb. des *Äthoxybenzidins*, *Tolidins*, *Benzidins* verwendet, wodurch Farbstoffe erhalten werden, welche anstatt der rein blauen Nuancen des Hauptpat. mehr gedeckte indigoblaue bis violettblaue Töne liefern. Die Affinität für die Wollfaser erhöht sich überdies noch etwas mit abnehmendem Molekulargewicht, so daß die neuen Prodd. außer als Halbwollfarbstoffe auch als wertvolle Wollfarbstoffe dienen können. Sie färben die Wolle im neutralen, kochenden Glaubersalzbad in sehr vollen blumigen Tönen an, die außerdem gegenüber mitverflochtener weißer Wolle sich als vollständig walkecht erweisen. Ihre Intensität auf Wolle ist weit größer als die der bekannten blauen, direkt färbenden Disazofarbstoffe der Benzidinreihe. Die Nuancen sind die folgenden: *Äthoxybenzidin*: indigoblau, *Tolidin*: rotstichig blau, *Benzidin*: violett.

Kl. 22b. Nr. 208969 vom 31/3. 1908. [19/4. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung eines braunen Küpenfarbstoffes der Anthracenreihe*. Nach Pat. 184905 (vgl. C. 1907. II. 767) werden durch den Eintritt von zwei Anthrachinonresten in die Aminogruppen des 1,5-Diaminoanthrachinons brauchbare rote Küpenfarbstoffe erhalten. Auffallenderweise haben die Anthrachinonylderivate des 1,4-Diaminoanthrachinons solchen Farbstoffcharakter nicht und werden gemäß vorliegendem Verf. erst zu Küpenfarbstoffen, wenn man sie mit Alkalien verschmilzt. Das *Dianthrachinonyl-1,4-diaminoanthrachinon* kann erhalten werden durch Erhitzen von 1 Mol. 1,4-Diaminoanthrachinon, bezw. Leuko-1,4-diaminoanthrachinon mit 2 Mol. 1-Bromanthrachinon in Nitrobenzollsg. in Ggw. von Kupferacetat. Es bildet ein schieferschwarzes,

krystallinisches Pulver, das in verd. SS. und Alkalien unl. u. in allen indifferenten Lösungsmitteln selbst in der Hitze äußerst wl. ist. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist hellgrün und wird durch Erhitzen lehmfarben. Der daraus erhaltene Küpenfarbstoff bildet ein schwarzes Pulver, das in verd. SS. und Alkalien ganz unl. ist. Es löst sich in konz. Schwefelsäure braun und wird aus der Lsg. durch Zusatz von W. in braunen Flocken gefällt. Durch Zusatz von Natriumhydrosulfit zur alkal. Suspension erhält man eine gelbbraune Küpe, aus der Baumwolle tabakbraun angefärbt wird. Die Färbungen sind von hervorragender Echtheit.

Kl. 22b. Nr. 209321 vom 30/4. 1908. [29/4. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthrachinonreihe*. Dieses Verf. beruht auf der Beobachtung, daß auffallenderweise auch bei der Sulfierung von *symm. Dialkyl-1,4-diaminoanthrachinonen* die Anwendung von *Borsäure* notwendig ist, um eine glatte Rk. zu erzielen, und daß auf diese Weise blaue Wollfarbstoffe von ausgezeichnete Echtheit entstehen. Die symmetrischen *Dialkyl-1,4-diaminoanthrachinone* werden am zweckmäßigsten aus Leukochinizarin durch Umsetzung mit Monoalkylaminen und nachherige Oxydation der so erhältlichen Leukoderivate gewonnen. Es sind schwach basische Prodd., die sich in indifferenten Lösungsmitteln ziemlich leicht mit blauer Farbe lösen. Sie sind in Alkalien unl., in nicht zu verd. SS. mit fuchsinroter Farbe l. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Verdünnen mit W. rot unter Abscheidung eines blauen Nd. Der aus *Dimethyl-1,4-diaminoanthrachinon* erhaltene Farbstoff bildet ein dunkles, in W. mit grünblauer Farbe ll. Pulver, das Wolle in saurem Bade in reinen blauen Tönen färbt. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist farblos.

Kl. 22b. Nr. 209535 vom 14/7. 1908. [1/5. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 29/9. 1906; vgl. C. 1907. II. 2009.)

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der französischen Patentanm. vom 6/9. 1907 gewährt.)

Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung rotvioletter, chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß auch die in Orthostellung nicht substituierten *p-Dialkylaminobenzaldehyde* und *p-Monoalkylamino-m-tolylaldehyde*, und zwar der *p-Dimethylaminobenzaldehyd*, *p-Diäthylaminobenzaldehyd*, *p-Methylamino-m-tolylaldehyd* und der *p-Äthylamino-m-tolylaldehyd*, sich zur Darst. chromierbarer Farbstoffe nach dem Verf. des Hauptpatents eignen. Die Farbstoffe zeigen nach der Behandlung mit Bichromat viel röttere Nuancen als diejenigen des früheren Zus.-Pat. 198729 (vgl. C. 1908. II. 123). Sie färben schon in saurem Bad die Wolle intensiv rot bis bordeauxrot, nachchromiert in mehr oder weniger rotvioletten Tönen von sehr guter Walkechtheit. Der beispielsweise aus *p-Dimethylaminobenzaldehyd* erhaltene Farbstoff ist ein dunkelbronzefarbenes, in k. W. fast unl., in h. W. wenig bläulichrot, in A. blaurot l. Pulver. Ammoniak und Sodalsg. lösen mit trüb blauroter Färbung, die durch Natronlauge leuchtend blaurot wird. Wolle wird in saurem Bad trüb bordeauxrot, nachchromiert walkecht rotviolett gefärbt. Mit der gleichen Nuance geht der Farbstoff im Druck mit Chromsalzen auf Baumwolle.

Kl. 22c. Nr. 209536 vom 8/5. 1908. [1/5. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azinfarbstoffen*. Nach WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 571 u. 577) erhält man Azine durch Einw. von Diazobenzolsulfosäure auf arylierte β -Naphthyl-

amine und Behandeln der so erhaltenen Azofarbstoffe mit SS. Geht man zur Darst. solcher Azine anstatt von den genannten Derivaten des β -Naphthylamins von *arylierten Derivaten der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure*, wie *2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure*, *2-Tolylamino-5-naphthol-7-sulfosäure*, β -*Dioxydinaphthylamin-disulfosäure* des Pat. 114974 (vgl. C. 1900. II. 1093) aus, so erhält man *Azinsulfosäuren*, die freie Hydroxylgruppen enthalten und als freie SS. rote Körper darstellen, die in W. swl. sind. Ihre Lsgg. in Natriumacetat sind gelb, in Natronlauge und Soda blutrot. Diese Prodd. färben Wolle oder Seide in gelben Nuancen an, die eine große Empfindlichkeit gegen die Einw. von Alkalien besitzen. Es wurde nun gefunden, daß die so erhältlichen *Azine* durch *Alkylierung* Farbstoffe liefern, die Wolle und Seide in sehr klaren, grünstichig gelben und alkaliechten Nuancen anfärben.

Das *methylierte Azin aus 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure* ist ein gelbes, in W. und A. wl. Pulver; die alkoh. Lsg. zeigt eine prachtvoll grüne Fluorescenz, die das nicht methylierte Prod. nicht besitzt. Der neue Farbstoff färbt Wolle und Seide in grünstichig gelben, alkaliechten Nuancen an. Der Farbstoff zeigt außerdem ein sehr gutes Egalisierungsvermögen. — Das *äthylierte Azin aus der β -Dioxydinaphthylamin-disulfosäure* des Pat. 114974 färbt Wolle und Seide ebenso.

Kl. 22a. Nr. 208109 vom 14/3. 1907. [26/4. 1909].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines klaren rotbraunen Schwefelfarbstoffs*. Dieses Verf. zur Darst. eines klaren rotbraunen Schwefelfarbstoffs besteht im Verschmelzen des *Aminoxytoluphenazins*, das bei gemeinschaftlicher Oxydation von p-Aminophenol und m-Toluyldiamin entsteht, mit Alkalipolysulfiden.

Kl. 22a. Nr. 209039 vom 14/4. 1908. [16/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 208560 vom 1/4. 1908; vgl. S. 1369.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen*. Bei dem Verf. des Hauptpat. läßt sich gemäß vorliegender Abänderung desselben das p-Phenylendiamin mit wesentlich demselben Effekt durch das *p-Nitranilin* ersetzen. Der damit und mit o-Toluidin erhältliche Farbstoff erzeugt auf Baumwolle in einem Bade, welches Schwefelalkali und Glaubersalz oder Kochsalz enthält, olivfarbene Töne.

Kl. 22a. Nr. 209231 vom 19/12. 1907. [23/4. 1909].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen orangefarbenen und gelben Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Durch Verschmelzen von in der Seitenkette (ω -) *halogensubstituiertem 2-Methylantrachinon* mit Schwefel bei höherer Temp. werden schwefelhaltige Prodd. erhalten, welche ungebeizte Baumwolle aus alkal. Hydrosulfküpe in gelben, braungelben bis gelboliven Nuancen anfärben, die jedoch zufolge ihres trüben Tones nur wenig technisches Interesse besitzen. Es wurde nun gefunden, daß man diese *Schweflungsprodd.* durch Behandlung mit *Hypochloriten* in neue, rein gelbe bis orange Farbstoffe überführen kann, welche im Gegensatz zu den Ausgangsfarbstoffen sich durch große Klarheit der Nuance auszeichnen. Die Färbungen besitzen eine vorzügliche Wasch-, Licht- u. Chlorechtheit. — Der so aus ω -*Dichlor-2-methylantrachinon* erhaltene Farbstoff bildet ein orangegefärbtes, mit konz. Schwefelsäure mit schmutzig weinroter, in 24%igem Oleum mit dunkel schwärzlich grüner Farbe lösliches Pulver. Die Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln ist gering. Beim Verküpen mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine rotbraune Lsg., aus welcher der Farbstoff auf ungebeizte Baumwolle zunächst mit ebenfalls

rotbrauner Farbe aufzieht, die beim Verhängen an der Luft, rascher beim Passieren eines Hypochloritbades, in ein lebhaftes Orange übergeht. Ähnlich ist der Farbstoff aus *ω*-*Monochlor-2-methylantrachinon*.

Kl. 22d. Nr. 209232 vom 13/3. 1908. [24/4. 1909].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen orangefarbenen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Zu orange bis orangegelben Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe gelangt man analog dem vorstehenden Verf. nun auch, wenn man *2-Methylantrachinon* mit Schwefel bei genügend hoher, über 300° liegender Temp. verschmilzt und das erhaltene Rohprod. noch einer nachträglichen Behandlung mit *Natriumhypochlorit* unterwirft. Der neue Farbstoff bildet ein orangegefärbtes, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig weinroter, in Oleum von 24% Anhydridgehalt mit dunkelgrüner Farbe lösl. Pulver; die alkal. Hydrosulfitküpe ist orangerot gefärbt und erzeugt auf Baumwolle braune Nuancen, die beim Verhängen an der Luft oder beim Durchziehen durch ein Hypochloritbad in ein reines Orange übergehen. Die Färbungen sind wasch-, licht- u. chlorecht.

Kl. 22a. Nr. 209233 vom 13/3. 1908. [24/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 209232 vom 13/3. 1908; vgl. vorstehend.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen rötlichgelben Küpenfarbstoffs der Anthracenreihe. Zwecks Gewinnung eines rötlichgelben Farbstoffs wird nach dieser Abänderung des Verf. des Hauptpat. nun der durch Verschmelzen von *2-Methylantrachinon* mit Schwefel bei unter 300° liegenden Temp. erhaltliche Rohfarbstoff mit Hypochloriten behandelt. Der neue Farbstoff wird in Form eines gelben, in konz. Schwefelsäure violett, in Oleum zu 24% gelblichbraun löslichen Pulvers erhalten; aus seiner alkal. Hydrosulfitküpe zieht er auf Baumwolle zunächst in braunen Tönen auf, welche beim Verhängen an der Luft, bzw. beim Passieren eines Hypochloritbades in klare rötlichgelbe Nuancen von vorzüglicher Wasch-, Licht- und Chlorechtheit übergehen.

Kl. 22a. Nr. 209351 vom 19/4. 1908. [29/4. 1909].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das dem *2-Methylantrachinon* entsprechende *2-Methylbenzanthron* durch Erhitzen mit Schwefel oder Alkalipolysulfiden auf höhere Temp. in neue wertvolle Küpenfarbstoffe übergeführt wird, welche Baumwolle aus alkal. Hydrosulfitküpe, je nach der bei der Schwefelschmelze angewandten Temp., der Schwefelmenge, oder je nachdem Schwefel oder Schwefelalkali angewendet wurde, in blaugrünen, olivegrünen, grünschwarzen bis tief schwarzen Tönen von hervorragenden Echtheitseigenschaften anfärben.

Kl. 22a. Nr. 209078 vom 3/11. 1907. [20/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193438 vom 27/1. 1907; vgl. C. 1908. I. 1014.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man nach dem Verf. des Hauptpat. Indigo schon in der Kälte, bzw. bei gewöhnlicher Temp. in ein *Tribromderivat* überführen kann, wenn an Stelle von Brom als Bromierungsmittel *Chlorbrom* angewendet wird. Statt fertiges Chlorbrom anzuwenden, kann man auch zur Suspension des Indigos Brom zufügen und hierauf unter Eiskühlung Chlor einleiten.

Kl. 22 h. Nr. 209217 vom 20/5. 1906. [26/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 206447 vom 8/5. 1906; vgl. S. 1061.)

Johann Joseph Bischoff, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Schellackersatzes*. Bei weiterer Ausarbeitung des Verf. des Hauptpat. wurde gefunden, daß außer Olein auch *Palmitinsäure, Stearinsäure, Cercsin, Ricinusöl* u. andere alkohol-lösliche *Fett-, Öl-, Wachs- und Mineralarten* als Zusatzmittel zu alkoh. Kopalharz-legg. brauchbar sind, um dadurch einen *Ersatz für indischen Schellack* zu erzielen.

Kl. 23 a. Nr. 209128 vom 17/7. 1906. [19/4. 1909].

Auguste Van de Kerokhove, Forest b. Brüssel, *Verfahren, pflanzlichen Ölen die Eigenschaften tierischer Öle zu verleihen*. Dieses Verf., pflanzlichen Ölen die Eigenschaften tierischer Öle zu verleihen, besteht darin, daß man das zu behandelnde pflanzliche Öl mit Salzwasser emulgiert und die entstandene Emulsion einige Zeit zum Sieden erhitzt, durch darauffolgende Behandlung der Emulsion mit *Natriumzinksulfat* unter Beigabe von *Zinnchlorür* die Gummi- und Eiweißstoffe fällt, nach vorangegangenem Absetzen und vorbereitender Abtrennung des Öles das letztere mit *Chlorsauerstoffverbh.* behandelt, darauf mittels *Formaldehyd* die etwa noch vorhandenen Enzyme, Bakterien u. dgl. beseitigt und schließlich das Öl klärt und filtriert.

Kl. 30 k. Nr. 209041 vom 23/10. 1907. [19/4. 1909].

Carl Schumann, Hamburg, *Atmungsapparat für Menschen und Tiere mit Verwendung flüssiger Luft*. Der vorliegende Atmungsapp. kennzeichnet sich dadurch, daß der Inhalt des Aufbewahrungsgefäßes für fl. Luft durch die Wände des Gefäßes soweit irgend tunlich gegen die Temp. der Außenluft isoliert ist, u. daß durch das Aufbewahrungsgefäß weder atmosphärische Luft, noch Ausatmungsprod. wie bei den bisherigen App. zum Zwecke der Wärmeabgabe hindurchgeführt werden, sondern lediglich bereits verdampfte Luft, nachdem diese von der atmosphärischen Luft angewärmt ist. Hierdurch wird sicher vermieden, daß sich in den Zirkulationsrohren Eisdd. bilden, und auf diese Weise Zirkulationsstörungen entstehen.

Kl. 40 a. Nr. 209244 vom 3/7. 1907. [21/4. 1909].

Wilhelm Witter, Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung von Zinkoxyd aus Rohstoffen, die Zink in Form von Sauerstoff-, Schwefel- o. dgl. Verbindungen enthalten*. Das vorliegende Verf. ermöglicht es, aus zinkarmen Rohstoffen, wie sie in den *Schlacken der Blei- und Kupferhütten* vorliegen, das in Sauerstoff- oder Schwefelverbh. o. dgl. vorhandene Zink in der Form von *Zinkoxyd* zu gewinnen, und zwar zu einem erheblich geringeren Preise, als es die bisher bekannten und ausgeübten Verff., z. B. dasjenige, bei dem die gemahlene Schlacken mit Kohlenstoff brikkettiert u. danach in einem Ofen verschmolzen werden, gestatten. Nach dem neuen Verf. werden die zu entzinkenden Schlacken zunächst geschmolzen, bezw. falls sie in diesem Zustande schon auftreten, möglichst an der Abkühlung gehindert, worauf sie durch eine Schicht von *glühenden Kohlenstoffstücken* (Koks) hindurchgehen, in welche gleichzeitig Luft eingeführt wird, die zu einem Teile durch Verbrennung von Kohlenstoff für die Erhaltung der Reaktionstemp. sorgt u. zum anderen Teile das reduzierte Zink oxydiert. Dieses wird dann aus den Abgasen in bekannter Weise durch Filtration, Niederschlagen mit W. o. dgl. gewonnen. Durch die an sich bekannte Verwendung der h. Abgase zum Beheizen von Dampfkesseln, Trockenanlagen o. dgl. ist man in der Lage, einen großen Teil der im Kohlenstoff enthaltenen Wärmemenge wiederzugewinnen.

Kl. 40 a. Nr. 209324 vom 29/1. 1908. [29/4. 1909].

Oscar Frölich, Berlin, *Verfahren zum Auslaugen von Kupfererzen unter Verwendung des Schneckenrührwerks der Patentschrift 163409 oder der Siemensschen Laugenzirkulation.* Dieses Verf. zum Auslaugen von Kupfererzen unter Verwendung des Schneckenrührwerks nach Pat. 163409 oder der SIEMENSschen Laugenzirkulation ist dadurch gekennzeichnet, daß die Erze in grob zerkleinertem Zustande der Auslaugung unterworfen werden, infolgedessen bei Vermeidung störender, bei Verwendung des Erzes in Pulverform leicht auftretender Teigbildung, eine viel geringere Energie für den Umlauf der Lauge erforderlich ist, indem die Erzbrocken ruhig liegen bleiben, u. die Lauge durch sie hindurchströmt, während andererseits ein ebenso hoher Grad der Auslaugung erzielt wird, wie bei Verwendung von Erzpulver.

Kl. 40 a. Nr. 209508 vom 26/8. 1906. [1/5. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der französischen Patentanmeldung vom 23/3. 1906 gewährt.)

Auguste Tixier, Billancourt, Seine, *Verfahren zur Extraktion von Kupfer, Zink und anderen Metallen mit Ausnahme von Gold aus den Rückständen gerösteter Pyrite.* Nach vorliegendem Verf. geschieht die Extraktion von Kupfer u. anderen Metallen mit Ausnahme von Gold, wie Blei, Zink etc., aus den Rückständen gerösteter u. solche enthaltender Pyrite dadurch, daß der *geröstete Pyrit* durch *Chlor in statu nascendi* in einer sauren Fl. bei einer Temp. von ungefähr 70—80° behandelt wird, z. B. indem man die Rückstände trocken mit 2—5% Calciumhypochlorit innig vermischt oder mit alkal. Hypochloritlsgg. oder mit solchen Lsgg. alkal. Erden anfeuchtet und sie mit Schwefelsäure oder mit verd. lauwarmer Salzsäure (man benutzt die Salzsäure, wenn Blei vorhanden ist) besprengt und reagieren läßt. Hierbei gehen das Kupfer u. die anderen Metalle, wie Blei, Zink etc., in Lsg., und man braucht sie nur abzulassen und die Rückstände zu waschen.

Kl. 42i. Nr. 209046 vom 22/10. 1907. [19/4. 1909].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der franz. Patentanm. vom 26/11. 1906 gewährt worden.)

Charles Féry, Paris, *Thermoelektrisches Calorimeter zum Messen der in einem bestimmten Raum frei gewordenen Calorien.* Dieses thermoelektrische Calorimeter zum Messen der in einem bestimmten Raum frei gewordenen Calorien ist dadurch gekennzeichnet, daß dieser Raum einen Hohlraum bildet, welcher die die sämtlichen erzeugten Calorien auffangende warme Lötstelle darstellt. Soll das thermoelektrische Calorimeter zum Messen der durch chemische Rk. o. dgl. in einer Fl. frei gewordenen Calorien dienen, dann bildet der die Fl. aufnehmende Behälter die warme Lötstelle u. ist von einem die kalte Lötstelle bildenden Behälter umgeben. Soll das thermoelektrische Calorimeter zum Messen der durch Verbrennung frei gewordenen Calorien dienen, dann umgibt der die warme Lötstelle bildende Hohlraum die Flamme, welche hinsichtlich ihres calorimetrischen Wertes gemessen werden soll, während die Speisung mit Außenluft stattfindet, welche die kalte Lötstelle bestreicht, um von ihr die Wärme abzuleiten, welche zu ihr infolge der Leitfähigkeit des Materials gelangen kann. Soll das thermoelektrische Calorimeter zum Messen des Wertes der Strahlung dienen, so ist der die Ausstrahlungen aufnehmende, die warme Lötstelle bildende Zylinder in einer nichtleitenden Kugel angeordnet, welche die kalte Lötstelle bildet.

Kl. 421. Nr. 209117 vom 29/6. 1906. [22/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 177929 vom 20/12. 1904.)

Alfred Schlatter und Ludwig Deutsch, Budapest, *Vorrichtung zum Analysieren von Gasen*. Die gemäß dem Hauptpat. bei Feuerungen jeder Art zum Analysieren der Rauchgase, bezw. zum Anzeigen des jeweiligen Gehaltes an Kohlensäure derselben dienende Vorrichtung besitzt eine Pumpe zum Einführen des zu analysierenden Gases in das Absorptionsgefäß. Die Pumpe ist mit einem starren Kolben versehen, der mit gleichbleibendem Hub kontinuierlich, also mechanisch angetrieben werden kann, wodurch ermöglicht wird, die Analysen in rascher Folge ununterbrochen auszuführen. Die mit dieser Vorrichtung angestellten Verss. haben nun ergeben, daß die Vorrichtung nicht nur zum Analysieren der *Rauchgase von Feuerungen*, bezw. nicht nur zur Kontrolle der richtigen Bedienung von Feuerungen geeignet ist, sondern auch in allen Fällen mit Vorteil verwendet werden kann, in welchen beliebige Gasgemische kontinuierlich wie in den üblichen Gasgeneratoren hergestellt werden. Besitzt ein durch derartige Generatoren hergestelltes Gasgemisch mehrere Bestandteile, die die Qualität des erzeugten Gases beeinflussen, so kann man an diesen Generatoren anstatt einen mehrere Gasanalysatoren anordnen, deren Absorptionsfähigkeit je nach der Eigenschaft des durch den Analysator anzuzeigenden Gases gewählt wird. So kann man z. B. in einem Analysator zur *Feststellung des Kohlenoxydgehaltes* eine Lsg. von *Kupferchlorür* in Salzsäure als Absorptionsflüssigkeit anwenden usw. Ebenso vorteilhaft kann die Vorrichtung auch bei anderen Betrieben, z. B. in chemischen Fabriken, überhaupt bei allen Betrieben angewendet werden, in welchen ein bestimmtes Gasgemisch kontinuierlich hergestellt wird.

Kl. 421. Nr. 209399 vom 6/5. 1908. [29/4. 1909].

Sigmund v. Kapff, Aachen, *Ölprüfungsapparat*. Das Neue an diesem Ölprüfungsapp. besteht darin, daß der Druck der Spindel auf den Spurzapfen nicht mehr durch unmittelbare Belastung der Spindel oder der Motorachse erfolgt, sondern durch Vermittlung eines besonderen, von der Spindel getrennten, sich nicht drehenden Druckkörpers, wobei sämtliche reibenden Teile des App. in dem zu prüfenden Öle laufen. Durch diese neue Anordnung sollen genauere Prüfungsergebnisse und eine bequemere Handhabung erzielt werden, da der belastete Teil der Spindel sehr kurz ist, während bei einer Belastung der viel längeren Motorachse Durchbiegungen und zusätzliche Reibungen entstehen, das Auflegen von Gewichtsrings auf die Achse unvermeidbare Schwingungen derselben verursacht, und eine Hebelbelastung ein besonders zu schmierendes Kugellager verlangt, das sich bei starker Belastung warmläuft.

Kl. 53i. Nr. 209207 vom 10/11. 1907. [21/4. 1909].

Emanuel Nußbaum, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Acidalbumin, bezw. Albumosen durch Behandlung von Eiweiß oder eiweißhaltigen Stoffen pflanzlicher Abstammung*. Dieses Verf. zur Gewinnung von Acidalbumin, bezw. Albumosen durch Behandlung von Eiweiß, bezw. eiweißhaltigen Stoffen pflanzlicher Abstammung mit verd. S. oder einer verd. Lsg. eines sauren Salzes, bezw. einem Gemisch solcher und *Hefe*, ist dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch aus den angeführten Stoffen eine *Zuckerlösung* (insbesondere aus *Malz* oder *Malzzucker*) zugesetzt und die ganze M. bei Zimmer- oder besser bei einer Temp. von 30—40° unter wiederholtem Aufrühren digeriert wird. Bei dieser Behandlung geht der größte Teil der Eiweißstoffe, etwa 60%, des gesamten vorhandenen Eiweißes, in Lsg. über; aus der so erhaltenen dicklichen Fl. kann durch Filtration flüss. *Acidalbumin* gewonnen werden, das je nach seinem weiteren Verwendungszwecke ent-

weder in diesem Zustande belassen oder durch Eindampfen konzentriert oder bis zur vollständigen Trockenheit gebracht werden kann. Das neue Verf. soll namentlich angewendet werden auf *Leguminosen*, *Reis*, *Reisabfall* und ähnlichen reichlich stärkehaltigen Stoffen, zum Zwecke der direkten Lsg. der Eiweißstoffe, d. h. zur Herst. von Acidalbumin, bezw. Albumosen unter gleichzeitiger Gewinnung von *Stärke* (neben Cellulose) als Rückstand.

Kl. 89c. Nr. 208831 vom 8/12. 1907. [14/4. 1909].

Hans Gieseler, Magdeburg, *Verfahren zum Anwärmen auszulaugender Rübenschnitte o. dgl. im Diffuseur*. Das neue Verf. vereinigt die bisher bekannte *Vorwärmung durch Saft mit der durch Dampf* in der Weise, daß nur die oberen, dem Siebboden des Auslaugegefäßes (Diffuseur) entfernter liegenden Schnitzelschichten durch Dampf oder h. Gase mittels Zuleitungen, die so weit oberhalb des Siebes angeordnet sind, daß die auf ihm liegenden Schnitzel nicht verbrüht (nicht weich) werden, bis auf die für die Auslaugung günstige Temp. vorgewärmt werden, wogegen die Erwärmung der dicht über dem Siebe liegenden Schicht auf die für die Auslaugung günstigste Temp. durch h. Saft geschieht. — Auf diese Weise wird das Zusetzen des Siebbodens durch weich gewordene Schnitzel verhütet und trotzdem für den größten Teil des Gefäßinhaltes der mit der Erwärmung durch Dampf oder h. Gase verbundene Vorteil beibehalten.

Bibliographie.

- Arrhenius, S., Das Werden der Welten. Aus dem Schwedischen von L. Bamberger. Alte u. neue Folge. 6. u. 4. Tausend. Leipzig 1908. gr. 8. 214 u. 202 SS. mit 28 Figuren. Mark 10.
- Berntsen, A., Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie. 10. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit E. Mohr. Braunschweig 1909. 8. XX u. 640 SS. Leinenband. Mark 12.
- Boltzmann, L., Wissenschaftliche Abhandlungen. Herausgegeben von F. Hasenöhr. (2—3 Bände.) Band I (1865—74). Leipzig 1908. gr. 8. VIII u. 652 SS. mit Figuren. Mark 18,40.
- Boullanger, E., Industries agricoles de Fermentation: Distillerie agricole et industrielle. Paris 1909. 8. 565 pg. avec 107 figures. toile. Mark 4,80.
- Calcar, R. P., Dialyse, Eiweißchemie und Immunität. Leipzig 1908. 8. 81 SS. Mark 3.
- Cavallero, G., Chimica e Microscopia clinica. Manuale die Uroscopia clinica. Torino 1908. 8. 694 pg. c. tavole. Mark 10.
- Facciola, P., La catalisi nelle Industrie Chimiche. Napoli 1908. 8. 150 SS. Mark 3.
- Farmacia Española. Madrid. — Année 1909 (52 nos.). Mark 17.
- Formanek, J., Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Unter Mitwirkung von E. Grandmougin. 2., umgearbeitete und vermehrte Auflage. (2 Teile.) Teil I. Berlin 1908. gr. 8. VIII und 257 SS. mit 2 Tafeln und 19 Figuren. Mark 12.
- Göltzsche, O., Tabelle zur Umrechnung der pyrophosphorsäuren Magnesia auf Phosphorsäure (Koeffizient 0,63757). Braunschweig 1908. gr. 8. 7 SS. Mark 0,80.
- Goldschmidt, H., Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in homogenen gasförmigen Systemen. Breslau 1908. 8. 59 SS. Mark 2.

- Hager, Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. Ergänzungsband, unter Mitwirkung von E. DUNTZE, A. SCHMIDT u. a. bearbeitet und herausgegeben von W. Lentz u. G. Ahrends. Berlin 1908. gr. 8. XII u. 820 SS. mit 161 Fig. Mark 15.
- Henle, F. W., Anleitung für das organisch präparative Praktikum. Leipzig 1901. gr. 8. XV u. 176 SS. mit 43 Figuren. Mark 4,60.
- Lébert, G. A., La Photographie au charbon par transferts et ses applications. Paris 1908. gr. in-8. 291 pg. avec 1 planche et figures. Mark 7,50.
- Liesegang, R. E., Photographische Chemie. 3., neu bearbeitete Auflage, von K. Kieser. Leipzig 1908. 8. 157 SS. Mark 2,50.
- L'Industrie Frigorifique. Organe du Syndicat général de l'industrie frigorifique. Paris. 8. — Année 1909 (12 nos.). Mark 14.
- List, K., Leitfaden der Chemie. Teil II: Organische Chemie. 5. Auflage, von O. Hergt. Heidelberg 1908. 8. 82 SS. Mark 0,80.
- Merklen, F., Etudes sur la constitution des Savons du commerce dans les rapports avec la fabrication. Paris 1908. 8. Mark 5,40.
- Molinari, E., Chimica generale e applicata all'industria. Volume II: Chimica organica. Parte 1. Milano 1908. 432 pg. e. figure. Mark 8.
Vol. I (Chimica inorganica). 2. edizione. 1907. 853 pg. c. 2 tavv. e fig. Mark 12,50.
- Nugel, K., Beiträge zur Kenntnis der Betriebslaugen des Cyanidprozesses. Berlin 1908. 8. 30 SS. Mark 1.
- Procter, H. R., Leather Industries. Laboratory book of analytical and experimental methods. 2. edition, enlarged. London 1908. roy. 8. XX and 460 pg. with 4 plates and 46 figures. cloth. Mark 18,50.
- Revue de Métallurgie, dir. p. H. Le Chatelier. Paris. gr. in-8. av. figures. — Anné 1909 (12 livraisons). Mark 30.
- Richards, T. W., Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte 1887—1908. Deutsche Ausgabe von J. Koppel. Hamburg 1908. 8. mit 34 Figuren. Mark 35.
- Stewart, A. W., Recent Advances in Organic Chemistry. London 1908. 8. 312 pg. cloth. Mark 7,80.
— Lehrbuch der Stereochemie. Deutsche Bearbeitung von K. Löffler. Berlin 1908. gr. 8. XVI u. 479 SS. mit 87 Figuren. Mark 12.
- Tidsskrift for Kemi og Farmaci, redig. af E. Koren. Kristiania. 8. — Jahrgang 1909 (24 Nrn.). Mark 7.
- Ugeblad, Kemisk-teknisk. Redigeret af A. L. Jørgensen. Kjöbenhavn. fol. — Jahrgang 1909 (36 Nrn.). Mark 6.
- Vernon, H. M., Intracellular Enzymes. London 1908. 8. 252 pg. cloth. Mark 7,80.
- Volhard, J., JUSTUS v. LIEBIG. 2 Bände. Leipzig 1909. gr. 8. 465 u. 444 SS. mit 2 Bildnissen und 2 Tafeln. Mark 22.
- Wiley, H. W., Principles and Practice of Agricultural Chemical Analysis. New edition. 3 volumes. Vol. I: Soils. New-York 1908. 8. cloth. Mark 18,50.
- Willy, H. W., Principles and Practice of Agricultural Chemical Analysis. New edition. (3 volumes.) Vol. II: Fertilizers and insecticides. New-York 1908. 8. cloth. Mark 20,50.
Vol. I. cloth. Mark 18,50.
- Zeitschrift für Anorganische Chemie. Generalregister der Bände 1—50 (1892 bis 1906) mit Anhang: Verfahren zur Registrierung anorganischer Stoffe, von A. Rosenheim u. J. Koppel. Hamburg 1908. 8. Mark 25.