

Apparate.

J. Manthner, *Sicherheitswaschflasche*. Vgl. Fig. 58. Nebenstehende *Waschflasche* zeigt weder Schliff, noch innerhalb des App. Kork- oder Kautschukverb. Die Waschflüssigkeit wird bis etwas über die Mündung des weiteren, aus dem oberen Teil herabreichenden Rohres eingefüllt. Bei Verstopfung der Leitung steigt die Fl. in das kleine Reservoir, so daß das Gas durch das weitere Rohr entweichen kann. Bei zu rascher Absorption dringt auf demselben Wege Luft ein. Ein besonderer Vorteil der Waschflasche ist, daß sie um das Zuleitungsrohr frei drehbar ist. — Zu beziehen von PAUL HAACK, Wien IX, Garelligasse 4. (Chem.-Ztg. 33. 412. 15/4.)

BLOCH.



Fig. 58.



Fig. 59.



Fig. 60.

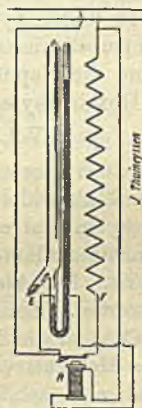


Fig. 61.

Regaud und Fouilland, *Regulator für elektrische Heizungen*. Um elektrisch geheizte App. auf bestimmten Temp. zu halten, haben Vff. einen App. (in zwei Ausführungen für höhere und breitere App.) konstruiert (Fig. 59 u. 60). *AB* ist mit reinem, trockenem Wasserstoff gefüllt, welcher durch Quecksilber abgesperrt ist, bei *E* und *F* sind Platindrähte eingeschmolzen, *D* ist die TORRICELLISCHE Leere. Schaltet man die App. in die elektrische Stromleitung ein, so geht durch den zu erheizenden App. nur dann ein Strom, wenn ein Kontakt bei *E* mit dem Quecksilber stattfindet; in Fig. 61 geht durch den Regulator nur ein schwacher Strom, welcher ein Relais *R* in Bewegung setzt, letzteres besorgt die Unterbrechung des Hauptstromes; die Wrkg. beider App. ist die gleiche. Ist bei Erwärmung des Heizapp. die gewünschte Temp. erreicht, so neigt man den Regulator so weit, daß das Quecksilber eben den Platindraht bei *E* nicht mehr berührt, und läßt es in

dieser Stellung; dadurch wird der Heizstrom unterbrochen und erst wieder hergestellt, wenn beim Abkühlen des Wasserstoffs in *A* das Quecksilber *E* wieder berührt. Der App. (zu beziehen von THURNEYSEN, Paris, rue Monsieur le Prince 58) funktioniert sehr gut. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 141–46. 15/4.) DITTRICH.

J. P. McGowan, *Einfaches Verfahren zum Füllen von Toluolthermoregulatoren*. Die obere Spitze der Ausbauchung des Regulators ist zu einer Capillare ausgezogen, die oben wieder in eine eichelförmige Erweiterung übergeht, um mit deren Hilfe durch einen Schlauch mit einer aus einem Reagensglas, doppelt durchbohrten Gummistopfen und zwei Glasröhren zusammengesetzten WOLFFSchen Flasche verbunden zu werden. Durch Ansaugen unter Vermittlung der WOLFFSchen Flasche wird Toluol, Salzsäure und Hg in den App. gebracht; alsdann wird die WOLFFSche Flasche losgelöst und die Capillare abgeschmolzen. (Chem. News 99. 181. 16/4.) HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gervaise Le Bas, *Eine neue Theorie des Molekularvolumens*. (Vgl. Chem. News 98. 85; C. 1908. II. 1318.) Das Molekularvolumen aller aliphatischen KW-stoffe ist = WS , wo W die Zahl der Valenzen, S , zugleich das Volumen des Wasserstoffs und ein Viertel vom Volumen des Kohlenstoffs, beim Kp. der Verb. fast konstant = 3,70 und bei ihren kritischen Punkten fast konstant = 9,67 ist. Das gleiche gilt für C u. H in den Seitenketten von aromatischen Verb. Die „Extrawasserstoffe“ der hydroaromatischen Verb. haben ungefähr das Volumen 3,7; für die nichtsubstituierten Stoffe erhält man etwas niedrigere, für die substituierten Stoffe und die Naphthalinhydrure etwas zu hohe Werte. Alle Wasserstoffatome in Bzl. u. Hexamethylen haben das gleiche Atomvolumen, auch hier ist stets $\text{Vol}_C = 4 \text{ Vol}_H$, ferner $\text{Vol}_N = 3 \text{ Vol}_H$, so daß wie bei den Paraffinen das Molekularvolumen auch hier der Anzahl der Valenzen proportional ist; nur sind die Zahlenfaktoren S hier kleiner. YOUNGS Zahlen für die Molekularvolumina von Bzl. und Hexamethylen unter gleichen reduzierten Drucken, zeigen, daß das Verhältnis zwischen Molekularvolumen und Anzahl der Valenzen für beide Körper nahezu das gleiche ist. Die Atome behalten aber kleine individuelle Abweichungen von den Normalwerten. Ein C-Atom einer Seitenkette kann ein anderes Volumen haben als ein C-Atom des Kernes. KOPP bereits hat beobachtet, daß ein Ringsystem ein kleineres Molekularvolumen hat als ein gleiches mit offener Kette, hat den Unterschied aber in seinen Formeln nicht berücksichtigt. Die berechneten und die beobachteten Molekularvolumina von Epichlorhydrin, Diamylen, Paraldehyd, Thiophen, Furo, Bzl., p-Hexahydroxyol, Cymol, Pyridin, Carvon, Naphthalin, Naphthalinhydrur, Chinolin, Borneol, Campher, Pinen und Anthracen werden einander gegenübergestellt. Aus den Differenzen werden folgende Schlüsse gezogen: Bei dem Übergang von der offenen Kette zum Ring nimmt das Molekularvolumen stets ab, und zwar umso mehr, je größer die Zahl und die Kompliziertheit der einzelnen Ringe ist. Die Kontraktionen sind für Ringe von ähnlichem Typus etwa dieselben. Diese Kontraktionen rühren offenbar von der Verringerung der Volumina der einzelnen Atome her. Doch bleiben die einfachen Beziehungen zwischen den Volumina der verschiedenen Atome (H, C, N) auch bei der Kontraktion erhalten. Ist der Strukturtypus gemischt, so behalten die Atomvolumina die für die einzelnen Typen charakteristischen Werte. (Chem. News 99. 206—9. 30/4.) W. A. ROTH-Greifsw.

Wm. C. Mc C. Lewis, *Eine Experimentaluntersuchung der Gibbschen Theorie der Oberflächenkonzentration als Grundlage der Absorptionstheorie*. II. (cf. Philos.

Magazine [6] 15. 498; C. 1908. I. 1660.) Frühere Verss. mit glykokollsaurem Natrium u. Farbstoffsalzen haben erhebliche Abweichungen gegen die GIBBSsche Theorie der Absorption ergeben. Da die gewählten Stoffe Elektrolyte waren, so besteht die Möglichkeit, daß diese Differenzen durch rein elektrische Erscheinungen (Doppelschicht oder dergleichen) verursacht sind. Verss. mit anorganischen Elektrolyten widerlegen diese Vermutung; die Abweichungen der gefundenen Werte gegen die berechneten sind viel geringer als bei den komplexen organischen Stoffen; beide sind von der gleichen Größenordnung, obwohl die letzteren stets etwas kleiner sind als die ersteren. Dagegen wurde in *Kaffein* ein Stoff gefunden, der der GIBBSschen Theorie ziemlich genau gehorcht. Die Abweichungen von der Theorie sind um so größer, je größer die Oberflächenkonzentration im Verhältnis zur Lösungskonzentration ist. An den konzentrierten Oberflächen scheint eine Gelatinierung einzutreten. Außerdem kann auch die Doppelschicht zwischen Öl u. W. die, wie durch Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit einer Ölemulsion gefunden wurde, einer Potentialdifferenz von 0,15 Volt entspricht, eine Abweichung hervorrufen, da die Kationen u. Anionen eine verschiedene Adsorption zu erleiden scheinen. (Philos. Magazine [6] 17. 466—94. April. MUSPRATT Lab. of Physical and Electrochemistry. Univ. of Liverpool.) SACKUR.

K. Arndt, *Anorganische Elektrochemie*. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten in der Zeit vom 1. Juli 1908 bis 31. Januar 1909 (Überspannung, Leitfähigkeitsmessungen, Überführungsmessungen, Normalelektroden, Reduktions- und Oxydationspotentiale, Messungen der elektromotorischen Kraft, Akkumulatoren, Polarisation, Elektrolyse, Entladungen in Gasen). (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 34—39. 1/4. 70—77. 1/5.) BLOCH.

Otto Reichenheim, *Über die Elektrizitätsleitung in elektronegativen Dämpfen und A_1 -Strahlen*. In *Halogendämpfen und Dämpfen von Halogenverb.* sind mehrfach anomal große Potentialgradienten, namentlich an der Anode, gefunden worden. Doch ist es schwierig, reproduzierbare quantitative Messungen anzustellen, weil der Druck der betreffenden Gase inkonstant und schwer meßbar ist, da die Dämpfe von den Glaswänden und den Elektroden gebunden werden. Hohe Gradienten u. Potentialsprünge treten auf, wo sich ein Verarmungsbereich negativer Elektronen befindet. Die Halogene müssen also viel negative Elektronen absorbieren u. negative Ionen bilden. Das gleiche gilt von *Phosphordampf*, in dem der Vf. Anodenfälle von 500 Volt und mehr mißt. Der Anodenfall muß sinken, wenn man negative Elektronen in den Entladungsraum einführt; z. B. durch eine WEHNELT'sche Kathode, was der Vf. mit Jod- u. mit Phosphordampf nachweist. Bei letzterem Verf. schlägt sich *roter Phosphor* an der Wand nieder, wodurch der Druck im Entladungsrohr erheblich sinkt. Mit einer parallel geschalteten Funkenstrecke u. einem Überschuß an Phosphor im Entladungsgefäß kann man eine pulsierende Entladung erzeugen. In Jodröhren tritt höchste Evakuierung bei Stromdurchgang und Nachlassen des Vakuums beim Aufhören der Gasentladung ein. Der sich niederschlagende Phosphor ist größtenteils negativ geladen.

Arbeitet man mit durchbohrter Anode und sehr hohem Anodenfall, so zeigt ein hinter der Anode befindlicher Fluoreszenzschirm Strahlen an. Dieselben sind schwer ablenkbar und bestehen aus positiv geladenen Teilchen, während negative Ladung erwartet war. Sie sind analog den GOLDSTEN'schen K_1 -Strahlen (retrograde rays der Engländer); der Vf. nennt die neuen Strahlen A_1 -Strahlen. Es scheint also, daß in verd. Gasen Masseteilchen, die eine gewisse Geschwindigkeit haben, negative Elektronen abspalten. (Verh. der Dtsch. Phys. Ges. 11. 168—78. 15/4. [5/3.]* Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ph. A. Guye, *Physikalisch-chemische Konstanten einiger Gase* (vgl. S. 713 u. 976).
Vf. gibt folgende, mit einer größeren Anzahl von Mitarbeitern festgestellte Daten.

I. Dichten.

Gewicht des Normaliters bei 0°, 1 Atm. auf Meeresniveau unter einer Breite von 45°.

Gas	Dichte	Gas	Dichte
CO ₂	1,9768	O ₂	1,4292
NH ₃	0,7708	SO ₂	2,9266
N ₂ O	1,9777	(CH ₃) ₂ O	3 1096
(N ₂ + 3H ₂)	0,37989	CH ₃ Cl	2,3045
NO	1,3402	CH ₄	0,7168
HCl	1,6398	C ₂ H ₆	1,3567
H ₂ S	1,5392		

Dichten unter verschiedenen Drucken bei 0°.

SO ₂		(CH ₃) ₂ O	CH ₃ Cl	
2,1789	570 mm	1,3790	501,37 mm	1,6495
1,9802	518,2 "	1,0391	379,40 "	1,0228
1,4456	380 "			341,45 "
1,1820	311,2 "			

Kritische Konstanten.

Gas	t_k	p_k	Gas	t_k	p_k
NH ₃	132,3°	109,6 Atm.	PH ₃	51,3°	64,5 Atm.
SO ₂	157,2°	78,0 "	(CH ₃) ₂ O	127,1°	53,0 "
HCl	518°	83,6 "	CH ₃ Cl	143,2°	65,85 "

Kompressibilitätskoeffizienten bei 0°.

A. Direkte Messungen.

Gas	40—80 cm Hg	20—40 cm Hg	0—1 Atm.
H ₂	-0,0000069		-0,00052
He	-0,0000079		-0,00060
O ₂	+0,0000127		+0,00097
NO	+0,0000154		+0,00117
NH ₃	+0,0002008	+0,0001997	+0,01521
SO ₂	+0,0003137	+0,0003105	+0,02379

B. Indirekte Messungen (aus den Dichten).

Gas	7—1 Atm.
SO ₂	+0,02381
(CH ₃) ₂ O	+0,02656
CH ₃ Cl	+0,02215.

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 339—40. 20/4. Genf. Physik.-chem. Lab. der Univ.) LÖB.

J. A. Pollock, E. M. Wellisch und A. B. B. Ranclaud, *Die Neuzündung des Kohlenbogens*. Unterbricht man den Kohlenlichtbogen und schließt den Stromkreis nach kurzer Unterbrechung, so entzündet sich der Bogen von neuem, ohne daß die Elektroden genähert werden. Die maximale Unterbrechungszeit hängt von

der Bogenlampe, der Stromstärke u. der Spannung ab u. stellt eine gut definierte Größe dar, bei einigen Verss. der Vf. z. B. 0,002 Sek. Ist die Unterbrechungszeit zu groß, so entsteht nur eine nicht leuchtende Entladung, die bei einer gewissen Potentialdifferenz in die Lichtbogenentladung übergeht. Auf die Einzelheiten der Versuchsergebnisse kann nicht eingegangen werden, sie stehen im allgemeinen mit den Ergebnissen einer früheren Abhandlung über das Wesen des Kohlenbogens im Einklang (S. 1140). (Philos. Magazine [6] 17. 449—56. April 1909. [2/9. 1908.] Physical Lab. University of Sidney.) SACKUR.

C. V. Raman, *Historische Bemerkung über die Entdeckung der ultramikroskopischen Methode*. In der Abhandlung von G. DUBERN, Indian Engineering 7. 14. u. 21. April 1888, wird das Prinzip beschrieben, mikroskopisch nicht mehr sichtbare Teilchen durch starke seitliche Beleuchtung sichtbar zu machen. Die Erfindung des Ultramikroskops kommt somit Herrn DUBERN zu. (Philos. Magazine [6] 17. 495. April 1909. [17/12. 1908.] Science Association Lab. Calcutta.) SACKUR.

H. Greinacher, *Über eine neue Methode zum direkten Nachweis der Ladung der α -Strahlen*. Beim Nachweis der elektrischen Ladung der α -Strahlen stören leicht die δ -Strahlen. Der Vf. läßt die α -Strahlen auf eine mit einem festen Isolator umgebene Auffängerplatte aufprallen, wobei der feste Isolator das Wiedertweichen der Ladung verhindert. Als Isolator wird Paraffin u. eine dünne Schicht von Schellack oder Glimmer verwendet. Als α -Strahlenquelle dient ein Poloniumpräparat, das etwa 2 Millionen α -Teile pro Sekunde ausstrahlt. Es wird nach der BRONSONSchen Methode der konstanten Ausschläge gemessen. Stets werden lange konstante, positive Ströme bis 8×10^{-14} Am. gefunden, die nur wegen der großen Kapazität der „Schellackzelle“ langsam konstant werden. An der gleichen Zelle läßt sich auch die negative Aufladung durch die β -Strahlen des Radiums zeigen. Änderungen der Dicke der Schellackschicht oder der Entfernung von Poloniumpräparat und Zelle ergeben, daß die α -Teilchen am Ende ihrer Reichweite sowohl ihr Ionisierungsvermögen als ihre elektrische Ladung verlieren. Das spricht dafür, daß die α -Teilchen dann trotz der noch sehr erheblichen Geschwindigkeit vollständig absorbiert werden. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 179—84. 15/4. [Februar.] Zürich. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Becquerel, *Über eine neue Art der magnetischen Zerlegung der Absorptionsbanden von Krystallen. Gleichzeitige Bildung von zirkular und in entgegengesetzten Richtungen polarisierten Systemen*. (Vgl. S. 1458.) Zahlreiche Banden einachsiger Krystalle bilden in einem *Magnetfeld* parallel zur optischen Achse und zum Lichtbündel Dupletts, deren eigentümliches Verhalten von DUFOUR (S. 7) auf unvollständige Polarisation zurückgeführt worden ist. DUFOUR, der diese Beobachtungen an gewissen Emissionsspektren und Erdalkalifluoriden und -chloriden gemacht hat, bezeichnet, dieser Erklärung entsprechend, die schwachen Banden, welche in den nebeneinanderliegenden Spektren zweier entgegengesetzter Zirkularschwingungen die Komponenten zu verlängern scheinen, als „Polarisationsreste“. Da der Vf. es für unwahrscheinlich hält, daß Schwingungen ihre Periode ändern können, ohne polarisiert zu werden, glaubt er, daß die angeblichen Polarisationsreste neue, von den anderen verschiedene u. polarisierte Komponenten sind. Diese Annahme wird durch das Experiment bestätigt. Die angeblichen Dupletts mit unvollständiger Polarisation erweisen sich als Quadrupletts (oder vielleicht noch kompliziertere Typen), die aus zwei Dupletts bestehen, deren Polarisationen entgegengesetzten Sinn haben. Alle Komponenten sind vollständig polarisiert. Die „Polarisationsreste“ existieren also nicht. Zwischen -190° u. -259° scheinen die

relativen Lagen der Komponenten für die untersuchten Banden von der Temp. unabhängig zu sein. — Diese Resultate beziehen sich auf die Krystalle, wahrscheinlich werden sie aber auch für die von DUFOUR untersuchten Spektren von Dämpfen Geltung haben. DUFOURs Einwand gegen die Hypothese der *positiven Elektronen* wird damit hinfällig. — Die von DUFOUR eingeführten Ausdrücke „normaler“ und „anormaler“ Zeemaneffekt ersetzt der Vf. durch „negativer“ u. „positiver“ Effekt, da in den Spektren der Moleküle beide Erscheinungen „normal“ sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 913—15. [5/4.*]) BUGGE.

Edmond Bauer, *Über die Strahlung und die Temperatur der Bunsenflammen.* (Vgl. S. 497.) Wird die Flamme eines Bunsenbrenners nach der Methode von HEMSALECH und DE WATTEVILLE leuchtend und leitend gemacht, so bleibt ihr Emissions- und Absorptionsvermögen für die aus CaF_2 restierenden Strahlen, also auch ihre Temp., unverändert. Mit Hilfe der Umkehrung der D-Linie läßt sich die Temp. der Strahlung berechnen. Sie wurde zu 1750° , bezw. 1760° gefunden. Versuchsanordnung und Beschreibung der Methode ist im Original einzusehen. Diese Werte stimmen mit früheren Messungen überein. Die im Inneren der Flamme von mm zu mm ausgeführten Temperaturbest. des Vfs. stehen im Einklang mit den entsprechenden Messungen von SCHMIDT (S. 1078). Dies beweist, daß der wesentliche Faktor bei der Emission der Linienspektren durch Flammen die Temp. ist. — Der Unterschied von 50° zwischen den vom Vf. u. von SCHMIDT gefundenen mittleren Temp. ist entweder darauf zurückzuführen, daß letzterer eine Konstante von KURLEAUM zu niedrig angenommen hat, oder auf einen Unterschied in der Graduierung der Pyrometer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 908—10. [5/4.*]) BUGGE.

Ernst Stern, *Katalyse.* Bericht über neuere Arbeiten über anorganische, organische Katalysatoren und Enzymprozesse. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 28—34. 1/4. 65—70. 1/5.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

Richard Hosking, *Die Viscosität von Wasser.* Der Vf. hat in früheren Abhandlungen (Philos. Magazine [6] 7. 469; C. 1904. I. 1545) die Viscosität von Wasser nach der Ausfußmethode bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten untersucht, dehnt nunmehr diese Bestat. auf größere Geschwindigkeiten aus und erhält für 0° , 26° und 50° die Werte 0,01793, 0,00893 und 0,00550 in absoluten Einheiten. Die Genauigkeit dieser Mittelwerte beträgt etwa 0,1%. (Philos. Magazine [6] 17. 502—20. April.) SACKUR.

Georges Charpy, *Über die Bildung des Graphitoxids und die Definition des Graphits.* Die Unterscheidung des Graphits u. amorphen Kohlenstoffs beruht nach BERTHELOT auf dem Verhalten der beiden Körper gegenüber dem Reagens von BRODIE, einem Gemisch von rauchender HNO_3 und KClO_3 , welches den amorphen Kohlenstoff löst, den Graphit aber in Graphitoxyd verwandelt. Wie Vf. gefunden hat, verwandelt ein Gemisch von konz. H_2SO_4 u. KMnO_4 den natürlichen u. künstlichen Graphit bereits bei gewöhnlicher Temp. in kristallinisches Graphitoxyd. In der Hitze wird die B. von Graphitoxyd beschleunigt, zugleich aber ein Teil des Kohlenstoffs in CO_2 verwandelt, u. zwar um so mehr, je höher die Temp. steigt. Ein Gemisch von konz. H_2SO_4 u. CrO_3 wirkt in gleicher Weise, aber noch energischer, als das H_2SO_4 - KMnO_4 -Gemisch, d. h. der Kohlenstoff, bezw. das Graphitoxyd wird hier noch leichter zu CO_2 verbrannt. Bei 45° entw. das H_2SO_4 - CrO_3 -

Gemisch die gleiche Menge CO_2 , wie das $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ -Gemisch bei 100° . Das Reagens von Brodie scheint in bezug auf Intensität der Wrkg. noch etwas unter dem $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ -Gemisch zu stehen.

Auch die bisher als amorph geltenden Kohlenstoffe bilden bei mehr oder weniger langer Einw. der Oxydationsmittel Graphitoxyd. Die Best. der D. unter den von LE CHATELIER und WOLOGDINE (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 49; C. 1908. I. 1027) angegebenen Vorsichtsmaßregeln bildet ein weit sichereres Kriterium. So lieferte das *Pyrographitoxyd* nach mehrfachem Zusammenpressen die D. 2,25 des Graphits. Während dieser Kohlenstoff sich in dem Reagens von BRODIE, wenn dieses wie üblich langsam auf 60° erhitzt wird, völlig löst, bildet er mit diesem Reagens in der Kälte bei nicht zu langer Einw. Graphitoxyd. Das Gleiche gilt in bezug auf die D. u. die B. von Graphitoxyd von dem durch Auflösen von Stahl in Kupferchloridlsg. gewonnenen, in der Hitze getrockneten und energisch komprimierten Kohlenstoff. (C. r. de l'Acad. des sciences 148. 920—23. [5/4*].)

DÜSTERBEHN.

G. F. Hogley, *Das sekundäre Wasserstoffspektrum*. Mit H gefüllte Vakuumröhren geben bekanntlich 2 Spektren, von denen nur das eine im Sonnen- und Sternspektrum vorkommt. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß das zweite, sogenannte sekundäre H-Spektrum gar nicht dem H, sondern einem anderen Gase zukommt. Da dieses wohl leichter kondensierbar sein dürfte als H, so wurde das Spektrum einer mit H gefüllten Entladungsröhre untersucht, während gleichzeitig alle leichter kondensierbaren Gase mittels Holzkohle und fl. Luft entfernt wurden. Hierbei nahm zwar infolge der Druckabnahme auch die Intensität der Linien ab, das Verhältnis der beiden Spektren blieb jedoch unverändert. Demnach scheint auch das sekundäre Spektrum dem H selbst anzugehören. (Philos. Magazine [6] 17. 581—83. April. Royal College of Science.)

SACKUR.

Otto Hahn, *Zerfall und Ursprung des Radiums*. Zusammenfassender Bericht, nach einem Vortrag, gehalten in der Chemischen Gesellschaft zu Breslau, am 6. Nov. 1908. (Chem.-Ztg. 33. 373—74. 6/4. 386—87. 8/4. 397. 10/4.)

BUGGE.

T. Boyds, *Das Gitterspektrum der Radiumemanation*. Aus den Messungen von FROST (Astrophysical Journal 16. 104) ergibt sich, daß die 4 Linien, die nur im Gitter- und nicht im Prismenspektrum der Radiumemanation beobachtet wurden (S. 509), dem sekundären H-Spektrum angehören. Da die auflösende Kraft des Prismenspektrographen die gleiche war wie die des Gitters, muß man annehmen, daß bei den Verss. des Vf. mit dem Prisma die letzten Spuren H nicht entfernt waren. (Philos. Magazine [6] 17. 656. April. [3/3.] Physik. Inst. Tübingen.)

SACKUR.

D. Gernez, *Langsamkeit der spontanen Umwandlung der instabilen Form gewisser dimorpher Körper bei niederen Temperaturen*. Der Vf. teilt eine Reihe von Experimenten mit, die den Mechanismus und die außergewöhnliche Langsamkeit der Umwandlung des gelben *Quecksilberjodids* und des roten *Thallogjodids* bei den niederen Temp., bei denen sie instabil sind, klarlegen. Danach gibt es Körper, für welche die krystallinische Unterkühlung in Abwesenheit der stabilen Form, monate- und jahrelang bestehen bleibt. Die einzelnen Verss. können nicht kurz wiedergegeben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1015—19. [19/4*].)

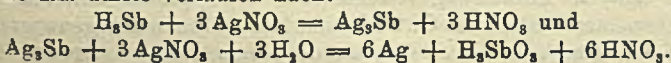
BUGGE.

Hans Reckleben, *Über die Einwirkung von Antimonwasserstoff auf verdünnte Silberlösung*. Zwecks Aufklärung verschiedener Widersprüche (Literatur s. Original) hat Vf. in Gemeinschaft mit A. Gütlich den Mechanismus der genannten Rk. eingehend studiert. Das verwendete Gas wurde gewonnen nach STOCK, DORT und

GUTTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2273; 37. 885); die benutzten App., sowie die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei den früheren Arbeiten über Arsenwasserstoff (Ztschr. f. anal Ch. 47. 105. 126; C. 1908. I. 1087). Dem H_2Sb beigemengter H_2 ruft keine in Betracht kommende Ag-Abscheidung hervor; auch erfolgt keine Lsg. des Ag durch die bei der Rk. frei werdende HNO_3 . Bei der fast momentan vor sich gehenden Zers. des H_2Sb durch $AgNO_3$ kann die Oxydation des H_2Sb durch verd. HNO_3 , sowie ein Zerfall in Sb u. H nicht in Frage kommen, da beide Rkk. viel zu langsam vor sich gehen. Mit Rücksicht darauf, daß der Sb-Ag-Nd. als sauerstoffhaltig beobachtet wurde, stellte man fest, daß durch den Nd. in saurer Lsg. aus KJ kein Jod frei gemacht wird, die O-haltige Sb-Verb. also nur Sb-Hydroxyd, aber keine Antimonsäure sein kann. Daraus, daß im Reaktionsgemisch nie salpetrige S. nachzuweisen war, geht hervor, daß die HNO_3 mit keiner der in Betracht kommenden Substanzen reagiert.

Für die Feststellung der Oxydationsstufe des Sb, die für die Beurteilung der Rk. höchst wichtig ist, läßt sich nicht der gleiche Weg einschlagen wie beim Arsenwasserstoff. — Ein Sb-Ag-Nd., wie er beim Einleiten von H_2Sb in verd. Ag-Lsg. erhalten wird, verliert seine schwarze Farbe durch $KMnO_4$, Ferrisalze oder Jodlg. Die Oxydation zu Antimonsäure verläuft bei nicht zu großem Überschuß des Oxydationsmittels nur dann vollständig, wenn man für Lsg. des Antimonhydroxyds sorgt; Jodlg. in Ggw. von Weinsäure erwies sich als sehr zweckmäßig. Es geht dabei die Überführung sämtlichen Antimons in Antimonsäure glatt vonstatten, wenn gut durchgerührt wird; das dem Nd. beigemengte Ag wird meist vollständig in AgJ übergeführt und als solches gewogen; etwa vorhandenes unverändertes Ag entzieht man vorher durch w., verd. HNO_3 und bestimmt es für sich. Zur Ermittlung des verbrauchten Jods entfärbt man die Fl. durch gemessene Brechweinsteinlg., filtriert vom Ag-Nd. und titriert in Ggw. von überschüssigem Dicarbonat mit Jodlg. Von der Gesamtmenge des Jods ist dann die der Brechweinsteinlg. und die dem Gewicht des AgJ äquivalente Menge abzuziehen. — In derselben Weise läßt sich fein gepulvertes Antimon durch Jod quantitativ in Antimonsäure überführen: $Sb + 5J + 4H_2O = H_2SbO_4 + 5HJ$.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß man den Nd. wie angegeben untersuchte und außerdem sowohl in diesem, wie auch in der Lsg. das Sb als Sulfid bestimmte. Nach den Ergebnissen scheint die Oxydation des Sb zum Hydroxyd ziemlich weit vorgeschritten zu sein, obwohl die schwarze Farbe des Nd. metallisches Sb vermuten läßt. Nimmt man an, daß andere Oxydationsstufen sich nicht gebildet haben, so kann man (da das Hydroxyd durch 2, das Sb durch 5 Jod in Pentoxyd übergeführt wird) aus der Best. des Sb und des Jods die Menge Metall und Oxyd berechnen. Auch die Menge ausgefallenen Silbers läßt sich rechnerisch ermitteln; durch Vergleich mit dem gefundenen Ag kann man kontrollieren, ob der faktische Reaktionsvorgang der Annahme entspricht. Da trotz der verschiedenen Operationen nur eine Differenz von $\pm 0,7-2,4\%$ zwischen berechnetem und gefundenem Ag bleibt, so ist der Nd. tatsächlich als Gemenge von Metall und Oxyd zu betrachten. — Durch die Oxydation eines großen Teils Sb zu Hydroxyd erklärt es sich, daß eine seiner Löslichkeit entsprechende Quantität in Lsg. geht; Analysenvorschriften, welche diese Tatsache außer Betracht lassen, dürften deshalb nicht statthaft sein. — Die Untersuchungen zeigen, daß $AgNO_3$ auf H_2Sb ebenso wirkt wie auf H_2As ; neben dem ausgefallenen Ag entsteht ein Gemenge von viel Hydroxyd und wenig Metall. Der einzige Unterschied besteht darin, daß das wl. H_2SbO_3 hauptsächlich im Nd. bleibt, während das leichter l. H_2AsO_3 in die Lsg. übergeht; die Rk. dürfte verlaufen nach:



Endprod. ist neben dem Ag wenig Sb und viel H_2SbO_3 , von welchem 1,6—2,2% in Lsg. sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1458—64. 8/5. [19/4.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) JOST.

H. W. Gillett, *Kupferhydroxydul und Kupferoxydul*. (Vgl. MILLER, S. 1639.) Wird eine NaCl-Lsg. zwischen Kupferelektroden elektrolysiert, so entsteht bekanntlich gelbes CuOH, wenn die Elektrolyse bei niedriger Temperatur, etwa bis zu 60°, statthat, dagegen wird bei Siedetemp. rotes Cu_2O gebildet, und bei zwischenliegenden Temp. erhält man Prodd., die eine Mischfarbe zeigen. Es wurde nun versucht, rotes Cu_2O in der Kälte auf elektrolytischem oder chemischem Wege niederzuschlagen, indes gelang es nicht, Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen eine quantitative Ausbeute an Cu_2O erhalten wird. Auf elektrolytischem Wege lassen sich neben CuOH sehr geringe Mengen Cu_2O in der Kälte gewinnen, wenn man dem Elektrolyten 0,05% NaOH zugesetzt; auf chemischem Wege gelingt die Ausfällung von Cu_2O in der Kälte, wenn man eine Lsg. von CuCl in NaCl in stark konz. Natronlauge einträgt. (Journ. of Physical Chem. 13. 332—35. April. CORNELL University.) HENLE.

W. G. Mixter, *Die Oxydationswärme von Zinn und zweite Mitteilung über die Verbindungswärme von Säureanhydriden mit Natriumoxyden*. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 125; C. 1908. II. 1670.) Vf. hat die Oxydationswärme von Sn neu bestimmt und außerdem die Wärmetönung bei der Verbrennung von Sn mit Na_2O , und dabei folgende Resultate erhalten:

$Sn + O_2 = SnO_2$ (kryst.)	+137 200 cal.
Sn (kryst.) + O = SnO (kryst.)	+66 200 „
SnO (kryst.) + O = SnO_2 (kryst.)	+71 000 „
SnO_2 (amorph) = SnO_2 (kryst.)	+1 700 „
$2Na_2O_2 + Sn = Na_2SnO_3 + Na_2O$	+133 800 „
$2Na_2O + 2O = 2Na_2O_2$	+38 800 „
$Na_2O + Sn + 2O = Na_2SnO_3$	+172 600 „
$Sn + O_2 = SnO_2$ (kryst.)	+137 200 „
$Na_2O + SnO_2$ (kryst.) = Na_2SnO_3	+35 400 „
$Na_2O + SnO_2$ (amorph) = Na_2SnO_3	+37 100 „

Zu seinen Verss. verwandte er u. a. auch Zinn, das aus einer Natriumlegierung der ungefähren Zus. Na_2Sn in der Weise erhalten wurde, daß diese in absol. A. gebracht, dann allmählich W. zugefügt u. mehrere Stunden mit sd. W. behandelt wurde, es bildete dann ein graues Pulver, das aus kleinen Blättchen bestand und enthielt 0,12% Na, wie aus dem Gewicht des daraus gebildeten SnO , hervorging; wird es bei niedriger Temp. getrennt, könnte es eine allotrope Form sein; auf 100° erwärmt, stellt es aber jedenfalls die gewöhnliche Modifikation dar, denn es gibt mit Na_2O_2 erhitzt dieselbe Reaktionswärme wie das gewöhnliche kryst. Sn. — Das Zinnoxidul SnO stellte Vf. für seine Bestat. zuerst in der Weise her, daß zu der Lsg. von Stannochlorid ein Überschuß von Ammoniak gefügt u. dann das Gemisch einige Tage auf dem Dampfbade erhitzt wurde; die dunkle, krystallinische M. wurde dann ausgewaschen, bei 100° getrocknet und in einem CO_2 -Strom so lange auf 400° erhitzt, bis sich kein Ammoniak u. W. mehr entwickelte; das fast schwarze Prod., u. Mk. kleine Krystalle, enthielt beträchtliche Mengen SnO_2 , eine Spur Ammoniak und 0,09% W. Die Bildungswärme von SnO_2 aus diesem Prod. erwies sich als zu hoch; ein Prod., das aus einer Lsg. von 400 g reinem $SnCl_2$ in 4 l h. W., mittels NaOH etc. erhalten wurde, war frei von Cl u. Na, enthielt 0,41% W. und 96,2% SnO , und wurde nahezu vollständig zu SnO_2 verbrannt. — Bei der

Verbrennung von Sn mit Na_2O_2 erwies sich ein Zusatz von Kohlenstoff (vgl. l. c.) als unnötig. Amorphes SnO_2 wurde durch Erhitzen von Metazinnsäure bis zur Gewichtskonstanz erhalten, bei der Verbrennung desselben wurde S zugefügt, um die erforderliche Temp. zu erhalten u. das Na_2O_2 zu Na_2O zu reduzieren. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 229—35. März. Sheffield. Chem. Lab. of Yale Univ.)
BUSCH.

A. Gutbier und M. Riëß, *Über Rhodium*. (Vgl. JANNASCH, v. MAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2130; C. 1905. II. 355.) Anschließend an GUTBIER, HOFMEIER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 452; C. 1905. II. 108) berichten Vff. über Verss. zur gewichtsanalytischen Best. des Rhodiums; es wurden Einlagerungs- und Anlagerungsverbb., beide von großer Reinheit, untersucht. Als *Reduktionsmittel* benutzte man *Hydrazinsulfat*; da in saurer Lsg. keine Reduktion erfolgt, wurde bei geringem Alkaliüberschuß gearbeitet. Eine Adsorption von Alkali an den fein verteilten Nd. ließ sich durch bestimmte Arbeitsweise verhindern. Die Unters. der teils metallglänzenden, teils tief schwarzen, pulverförmigen Ndd. zeigte, daß die Reduktion bis zum metallischen Rhodium geht. Man trocknet die Ndd. nach dem Auswaschen und Zentrifugieren im Vakuumexsiccator über P_2O_5 , da metallisches Rhodium schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. oxydiert wird. — Sämtliche Ndd. enthielten W., dessen Gehalt von 0,26% bei den metallglänzenden Prodd. bis 4,24% bei den schwarzen Pulvern schwankte; das W. ließ sich bei 105° entfernen. — Sauerstoff war in den metallglänzenden Ndd. nicht nachzuweisen; zwei (von fünf) der schwarzen Pulver enthielten dagegen 0,19, bezw. 0,32% O_2 (wahrscheinlich während des Trocknens aufgenommen).

Aus den Verss. geht hervor, daß man zweckmäßig die Entstehung der amorphen, schwarzen Pulver vermeidet und für die B. von metallisch glänzenden Ndd. sorgt, was sich leicht erreichen läßt, wenn man mit nicht zu stark konz. Lsgg. arbeitet. Es bildet sich vorübergehend das fl. Hydrosol des Rhodiums, das sich unter Abscheidung der gewünschten Modifikation schnell und vollständig zers. — Zur Unters. der Einlagerungsverbindungen [*Chloropentamminrhodiumchlorid*, $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$, bezw. *Brompentamminrhodiumbromid*] löst man in h. W. + KOH, gibt eine Lsg. von Hydrazinsulfat hinzu u. erhitzt. Zugleich mit der B. des metallglänzenden Nd. zeigt sich lebhaft Gasentw., die von der durch den Nd. bewirkten katalytischen Zers. des Hydrazins herrührt. Fügt man nach beendeter Gasentw. neues Hydrazinsulfat zu, so wird dieses gleichfalls zers. Den Nd. trocknet man bei 105°, glüht erst kurze Zeit an der Luft, dann in H_2 und schließlich im O_2 -freien CO_2 -Strome, in dem man erkalten läßt. — Das Filtrat enthielt nur vereinzelt noch Rhodium. — Anlagerungsverbindungen. Löst man den durch KOH in den Lsgg. von Pentahalogenrhodiaten entstehenden Nd. von wasserhaltigem Rhodiumhydroxyd in einem Überschuß KOH u. erhitzt, so scheidet sich wieder Hydroxyd ab, wird aber dann von Alkalilauge nicht wieder aufgenommen. — Für die Unters. löste man Halogensalz in h. W., kühlte ab, versetzte mit KOH bis zur Wiederauflösung des Nd., gab konz. Hydrazinsulfatlsg. hinzu und erhitzte. Es wurden analysiert *NH₄-K- u. Cs-Pentachlororhodiat*, $\text{Me}_2\text{RhCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie *NH₄-Pentabromorhodiat*, $(\text{NH}_4)_2\text{RhBr}_5$. — Hydrazin läßt sich auch zur quantitativen Trennung des Rhodiums von den Halogenen verwenden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1437—41. 8/5. [3/4.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)
JOST.

W. Guertler, *Metallographie*. Bericht über neuere Arbeiten auf diesem Gebiete, besonders über die Konstitution der *Legierungen*. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie I. 39—48. 1/4. 77—79. 1/5. Boston.)
BLOCH.

Organische Chemie.

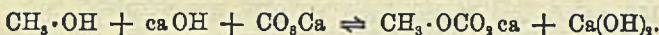
M. Siegfried und S. Howwjanz, *Über die Bindung von Kohlensäure durch Alkohole, Zucker und Oxysäuren*. Frühere Verss. zeigten (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 506; C. 1907. II. 707), daß Alkohol, wie die Aminokörper, CO_2 zu binden vermag, wenn die Gelegenheit vorhanden ist, daß die entstehende Carbonsäure in ein Salz, z. B. in das Ca-Salz, übergeführt wird. Ebenso wie A., verhalten sich andere Alkohole, Zuckerarten und Oxysäuren: Hydroxylkohlen-säurerk. — Der Quotient $\frac{\text{CO}_2}{S}$ gibt das Verhältnis der molekularen Menge CO_2 zur molekularen

Menge Substanz; dieser ist $= \frac{a:100}{b:M}$, wenn b g Substanz nach Behandeln mit CO_2 bei Ggw. überschüssigen Kalkhydrats a g CaCO_3 abspalten, wo M das Mol.-Gew. der betreffenden Substanz bedeutet. Die Methode wird wie folgt ausgeführt. Die wss. Lsg. des Hydroxylkörpers (50 ccm) wird in einer Glasbüchse von ca. 300 ccm bis zur beginnenden Eisbildung abgekühlt, dazu von 50 ccm in Eiswasser gekühlte Kalkmilch (150 g CaO aus Marmor und 1 l W.) ca. 10 ccm gegeben und einige Tropfen einer Lsg. von Phenolphthalein in Kalkwasser; es wird kräftig geschüttelt, CO_2 bis fast zum Verschwinden der Rk. eingeleitet, dann wieder ca. 10 ccm Kalkmilch dazugegeben, dann wieder CO_2 eingeleitet und diese Prozedur noch einmal wiederholt, zum Schluß der Rest der Kalkmilch hinzugefügt u. kräftig geschüttelt. Während dieser Operation kühlt man so, daß eine kleine Menge Eis sich in dem Reaktionsgemisch befindet. Hierauf wird auf einer Saugplatte von 4 cm unter starker Kühlung abgesaugt, das Filtrat bei optisch-inaktiven Körpern mit dem gleichen Volumen angekochten W. verd. und in einem mit Natronkalkrohr versehenen Erlenmeyerkolben zum Sieden erhitzt, oder 12—16 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen, das gebildete CaCO_3 gewogen. (Über das Verf. bei optisch-aktiven Körpern vgl. Original.) Die erhaltenen Werte für den Quotienten für die untersuchten Körper waren die folgenden. 1. Einwertige Alkohole. Methylalkohol 0,596; A. 0,184; Propylalkohol 0,190; Butylalkohol 0,207; Isobutylalkohol 0,194; tertiärer Butylalkohol 0,034; Benzylalkohol 0,652. — Die einwertigen Alkohole besitzen demnach ein ausgesprochenes Vermögen, CO_2 zu binden, zweifellos unter B. der Salze von Alkylkohlen-säuren. Es besteht ein deutlicher Parallelismus zwischen dem Verhalten der Alkohole gegen CO_2 u. der Esterifikationsgeschwindigkeit dieser Alkohole. 2. Mehrwertige Alkohole. Äthylenglykol 1,05; Glycerin 1,025; Erythrit 1,16; Quercit 1,02; Mannit 1,415; Dulcitol 1,260. — Demnach vermögen die mehrwertigen Alkohole 1 Mol. und mehr CO_2 zu binden. 3. Zuckerarten. l-Arabinose 0,434; Xylose 0,305; Traubenzucker 0,485; Galaktose 0,635; Lävulose 0,497; Rohrzucker 1,096 u. 1,088; Milchezucker 1,090; Maltose 1,109. Die Pentosen binden also weniger als $\frac{1}{2}$ Mol. CO_2 , Dextrose, Lävulose ziemlich genau $\frac{1}{2}$, Galaktose etwas mehr, die Biosen 1,1 Mol. CO_2 . 4. Oxysäuren. Oxyessigsäure 0,109; Gärungsmilchsäure 0,22; Paramilchsäure 0,277; Oxyisobuttersäure 0,029. — Was die Natur der Rk. anlangt, so entstehen dabei wohl, analog der Rk. bei den Aminokörpern die Salze der Hydroxylcarbonsäuren, z. B.:

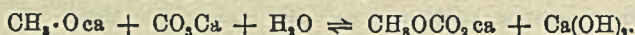


Hierfür spricht auch die Tatsache, daß die ursprünglich alkal. Rk. des Filtrats, wenn sich beim Stehen oder Erwärmen CaCO_3 abscheidet, sauer wird, infolge B. freier CO_2 : $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OCOO} \\ \text{CH}_2\text{OCOO} \end{matrix} > \text{Ca} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2\text{Ca} + \text{CO}_2$. Vff. versuchten auch die Salze der Hydroxylkohlen-säure darzustellen; dies glückte beim Glycerin

und Äthylenglykol. *Glycerincarbonsaures Calcium*. Die Rk. wurde wie bei Best. des Quotienten ausgeführt, die Mischung abgesaugt und das Filtrat unmittelbar in absol. A., der unter 0° gehalten wurde, tropfen gelassen. Der entstandene Nd. wurde in einer Kältemischung abgesaugt, mit k., absol. A. nachgewaschen u. über H₂SO₄ im Vakuum getrocknet. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit Körnchen, bei geringer Menge von Feuchtigkeit glasige MM. Aus den Analysen läßt sich nicht mit Sicherheit der Schluß ziehen, daß das Ca-Salz der Glycerindicarbonsäure entsteht, sondern man muß mit der Möglichkeit rechnen, daß ein Gemenge der Ca-Salze zweier oder der drei möglichen Glycerincarbonensäuren vorliegt. *Äthylenglykolcarbonsaures Calcium*. Zur Darst. wurden 30–50%ig. Glykollsgg. benutzt. Das durch A. aus- verschiedene Salz wird schnell abgesaugt, mit 99% A. gewaschen, über H₂SO₄ getrocknet. Sehr hygroskopisch, glasige M. Die Analysen zeigen (C 25,88, 25,49, 25,63%; H 2,80, 2,64, 2,77%; Ca 21,62%), daß bei der Einw. von CO₂ auf Äthylenglykol bei Ggw. von Kalkhydrat das Ca-Salz der *Äthylenglykoldicarbonsäure* entsteht. — Unter Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse und der Tatsache, daß zum Stattfinden der Rk. die Ggw. von Calciumoxydhydrat nötig ist, entspricht dem Vorgange wohl folgende Gleichung:



Die nötige Ggw. von Ca(OH)₂ findet ihre Erklärung in der intermediären B. von Methylalkoholcalcium, dessen Hydrolyse durch den Überschuß von Ca(OH)₂ in der an diesem gesättigten Lsg. zurückgedrängt wird:



Die Rk. wird demnach durch die Ggw. von W. nicht gehemmt. Erst bei höheren Temp. findet die Zers. der Salze durch W. statt:



Dieselben Überlegungen gelten auch für die *Carbaminork.*, entsprechend der Gleichung: $\text{R} \cdot \text{NH}_2 + \text{caOH} + \text{CO}_2\text{Ca} \rightleftharpoons \text{R} \cdot \text{N} < \overset{\text{H}}{\text{COO}}\text{ca} + \text{Ca(OH)}_2$. — Jedenfalls zeigen die Verss. die biologisch wichtige Tatsache, daß Aminosäuren u. Hydroxylkörper CaCO₃ bei Ggw. von Ca(OH)₂ aufzulösen imstande sind, daß also CaCO₃ bei alkal. Rk. gel. werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 376–404. 28/4. [31/3.] Leipzig. Chem. Abt. des physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

C. Paal und Karl Roth, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. V. Die Reduktion der Fette*. Nachdem es (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2282; C. 1908. II. 678) nicht gelungen war, Ricinusöl, Olivenöl und Lebertran bis zur Jodzahl Null zu reduzieren, berichten Vff. nunmehr über Verss., die bis zur vollständigen Reduktion durchgeführt wurden. Außer Ricinus- u. Olivenöl unterwarf man von pflanzlichen Fetten Croton-, Sesam-, Baumwollsamens- u. Leinöl, von tierischen Butter, Schweinefett u. Oleomargarine der Hydrierung. Nur ausnahmsweise fand sofort vollkommene Hydrogenisierung statt; erst bei nochmaliger Reduktion der partiell hydrierten Fette erreicht man in den meisten Fällen die Jodzahl Null. Es wurde festgestellt, daß außer den ungesättigten Glycerinestern auch gewisse, in geringen Mengen in manchen Fetten vorhandene, nicht fettartige, unverseifbare Begleitstoffe eine weitgehende Veränderung, offenbar ebenfalls infolge von Hydrierung, erfahren. Sesamöl gibt nach der Reduktion die BAUDOUINSche Rk. nur noch ganz schwach, Baumwollsamensöl die BECCHISCHE Probe und die HALPHEN-Reaktion überhaupt nicht mehr; ebenso wurde das sehr giftige Crotonöl

bei vollständiger Reduktion in einen ganz ungiftigen Talg verwandelt. Die hydrierten Fette werden nicht ranzig, sondern sind außerordentlich beständig.

Als Wasserstoffüberträger dienten zwei nach PAAL, AMBERGER dargestellte Präparate von kolloidalem Pd mit 46,1, bzw. 61,7% Metall; in beiden waren gleiche Mengen Pd gleich wirksam. — Sämtliche Fette gelangten in Form wss. Emulsionen (durch Verreiben von 1 Fett mit $\frac{1}{4}$ arabischem Gummi u. $\frac{3}{4}$ W.) zur Anwendung; die entsprechend mit W. verd. Emulsionen wurden mit Pd-Kolloid in Lsg. vermischt. Je besser die Emulsion war, desto besser gelang die Hydrierung. Wenn bei fortgeschrittener Hydrogenisation infolge Festwerdens der Fetttröpfchen die Rk. nachließ, wurde auf 50—70° erwärmt. — Als App. diente das mit Gasbürette verbundene Schüttelrohr (PAAL, GERUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 813; C. 1908. I. 1525), zu dessen Bewegung eine HUGERSHOFFSche Schüttelvorrichtung verwendet wurde. War der Inhalt der Gasbürette verbraucht, so wurde sie wieder mit H_2 gefüllt und neuerdings mit dem Schüttelrohr verbunden; auf diese Weise ließ sich eine genaue Messung des verbrauchten H_2 durchführen. Wie früher wurde stets mehr als die nach der Jodzahl erforderliche Menge H_2 verbraucht, was sich nur dadurch erklären läßt, daß neben der Hydrierung der ungesättigten Glyceride noch tiefergreifende Reduktionsprozesse partiell stattfinden; z. B. Reduktion von Oxyfett-säureglyceriden zu Fettsäureglyceriden, oder reduzierende Spaltung der Glyceride in Aldehyd und A. etc.

Ricinusöl enthält als Glyceride die Ölsäure und eine Oxyölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, neben wenig Stearin- und Dioxystearinsäure. Zur Reduktion verwendete man ein schon bis zur Jodzahl 15 hydriertes Öl (spröde, kristallinische M. vom F. 68—71°); auf 2,2 g wurden 0,08 g kolloidales Pd (= 0,037 g Pd) angewandt; Volumen der wss. Emulsion 35 ccm. Nachdem innerhalb 20 Min. 51,7 ccm H_2 aufgenommen waren, wurde durch Watte filtriert, das Fett mit Chlf. ausgeschüttelt u. die Chlf.-Lsg. durch Filtration vom kolloidalen Pd getrennt. Beim Abdestillieren des Chlf. bleibt das hydrierte Ricinusöl als weiße, harte, pulverisierbare, kristallinische M. zurück; erweicht bei 78°; ist bei 81° klar geschmolzen; der ursprüngliche, widerliche Geschmack ist fast ganz verschwunden; ll. in CS_2 u. h. Chlf.; wl. in viel sd. Ä. u. A.; Jodzahl 0; H_2 -Mehrverbrauch ca. 20 ccm. — *Crotonöl* besteht u. a. aus den Glyceriden der Ameisen-, Essig-, Isobutter-, Isovalerian-, Önanth-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Tiglin-, Öl- u. Crotonolsäure. Man verwendete auf 5 g Öl (Jodzahl 99,8) 0,01 g Pd; Volumen der wss. Emulsion 50 ccm. Die Reduktion wurde zuletzt bei 50—60° durchgeführt; Druck des H_2 ca. $\frac{1}{8}$ Atm. In etwas mehr als 17 Stdn. waren 592,8 ccm H_2 verbraucht; dabei betrug die Menge des Katalysators nur den fünfhundertsten Teil des angewandten Öles; 1 Vol. Pd aktivierte 700000 Vol. H_2 . Das Reaktionsprod., ein rötlichbrauner, harter Talg vom F. ca. 44 bis 48°, zeigte die Jodzahl 4,8. 4 g dieses Prod. absorbierten bei einem neuen Vers. in 20 Stdn. 48 ccm H_2 ; das alsdann isolierte Fett hatte die Jodzahl 0; F. 49—51°; ll. in CS_2 u. Chlf.; in A. etwas weniger l. als das ursprüngliche Öl; beim Erkalten erstarrt die alkoh. Lsg. zu einem Magma radialfaseriger Kügelchen; die Substanz besitzt nicht mehr den furchtbar brennenden Geschmack des Crotonöles. Bei zwei weiteren Vers. wurden 2, bzw. 5 g Öl bis zur Jodzahl 15,26 (F. 39—42°), bzw. 5,53 (F. 44—48°) reduziert; alle drei Hydrierungen erforderten erheblich mehr als die theoretische Menge H_2 . Durch physiologische Vers. (HEINTZ) wurde festgestellt, daß mit zunehmender Reduktion die physiologische Wrkg. des Crotonöles abnimmt.

Auch beim *Olivenöl* (enthält die Glyceride der Öl-, Palmitin- und Stearinsäure neben wenig Linol- und Arachinsäureglycerid; Jodzahl 81) wurde eine vollständige Hydrierung erst in 2 Etappen erzielt. 1,8 g Reduktionsprod. mit der Jodzahl 39,7 verbrauchten in 29 Stdn. ($\frac{1}{8}$ Atm.) 77,68 ccm H_2 ; das reine, geschm. Fett erstarrte

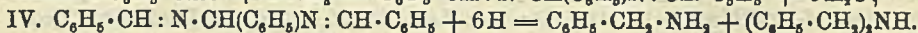
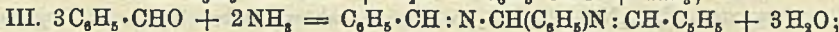
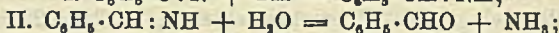
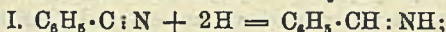
zu einer weißen, krystallinischen, pulverisierbaren M. von kreideartigem Aussehen und ganz schwachem, angenehm gewürzhaftem Geschmack; Jodzahl 0; erweicht bei 61°, ist bei 68,5° klar geschmolzen; ll. in CS₂ und sd. Chlf.; wl. in A. und Ä. — Von *Sesamöl* (Glyceride der Ol-, Linol-, Palmitin- u. Stearinsäure; Jodzahl 108,7) absorbierten 2 g (+ 0,018 g Pd) in 2 Min. 1,6, in 22 Min. 45 u. in 90 Min. 125 ccm H₂ bei 1/5 Atm.; nach 18 Stdn. u. einem Verbrauch von ca. 200 ccm H₂ war das Reaktionsprod. eine schwach gelbliche, spröde M. vom F. 59–69° und der Jodzahl 4,2. Das durch erneute Hydrogenisation annähernd reduzierte Sesamöl (Jodzahl 2) bildet eine weiße, spröde, fast geschmacklose M. mit muschelartigem Bruch; F. 65–69°; ll. in CS₂ u. h. Chlf.; wl. in Ä. u. A. Die frisch bereitete Substanz zeigt die BAUDOUVINSche Rk. nur ganz schwach; nach 8-monatlichem Aufbewahren ist diese indessen wieder deutlich; der Träger dieser Rk. wird also im Laufe der Zeit durch Luftsauerstoff zum Teil reoxydiert, während das Fett unverändert bleibt.

Baumwollsamensöl (Cottonöl) enthält Stearin-, Palmitin-, Öl-, Linol- u. Linolensäureglyceride; Jodzahl 104,3. 5 g Öl nahmen in 13 3/4 Stdn. 460,44 ccm, in weiteren 17 Stdn. bei 70° noch 385,33 ccm H₂ auf, also fast das Doppelte der Theorie; das gelblichweiße, spröde, bei 56–60° schm. Reaktionsprod. hatte die Jodzahl 1,9. Nach nochmaliger Hydrierung ergab sich als Reduktionsprod. (Jodzahl 0) eine nahezu geschmacklose, fast weiße, harte, spröde M.; F. 57–60°; ll. in CS₂ und sd. Chlf.; swl. in A. u. Ä. Aus dem Ausbleiben der BECCHISchen u. der HALPHENSchen Rk. ist zu schließen, daß auch die nicht verseifbaren Bestandteile chemisch verändert wurden, und zwar dauernd, da die Rkk. auch nach 10-monatlichem Aufbewahren der Substanz noch negativ verliefen. — *Leinöl*, welches besonders reichlich die Glyceride ungesättigter SS. enthält (Jodzahl 181,7), lieferte nach der ersten Hydrogenisierung eine weiße, harte M. vom F. 56–63° und der Jodzahl 5,58, nach der zweiten ein hartes, weißes, pulverisierbares Prod. von der Jodzahl 0; F. 61–65°; ll. in CS₂ und h. Chlf.

Tierische Fette. *Butterfett* (Glyceride der Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- u. Ölsäure; Jodzahl 37) ergab sogleich ein hydriertes Fett von der Jodzahl 0; weiß, ziemlich hart, spröde; erweicht bei 36°, ist bei 44° klar geschmolzen; besitzt schwachen, angenehm nußartigen, etwas an Kakaofett erinnernden Geschmack; zeigt nach 3/4-jährigem Aufbewahren noch keine Veränderung; ll. in CS₂ u. Chlf.; wl. in A. u. Ä. — Eine andere Butterfettprobe (Jodzahl 33) war erst nach 2-maliger Hydrogenisierung vollkommen reduziert; weiße, talgige M. vom F. 41–42°. — *Schweinefett* (Glyceride der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Jodzahl 52) ergab zunächst eine weiße, harte, talgige M. mit der Jodzahl 0,3; F. 53–59°. Das vollständig reduzierte Fett ist ein harter, zerreiblicher, weißer, fast geschmackloser Talg; F. 56–60°; ll. in CS₂ u. h. Chlf.; wl. in A. u. Ä.; war nach 10-monatlichem Aufbewahren in lose verschlossenem Kölbchen unverändert. — *Oleomargarine*, aus Rindertalg durch Auspressen bei gelinder Wärme (Glyceride der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Jodzahl 48,5) lieferte als Reduktionsprod. ein weißes, sprödes, krystallinisches, fast geschmackloses Fett von der Jodzahl 1,2; erweicht bei 47°, schm. bei 55°; ll. in CS₂ u. Chlf.; wl. in A. u. Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1541–53. 8/5. [3/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Paal und Josef Gerum, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. VI. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium.* (Vgl. die III. Mitteilung, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2273; C. 1908. II. 677.) Vff. berichten über die katalytische Reduktion von Benzonitril, Benzaldehydcyanhydrin und Benzaloxim unter Anwendung des nach PAAL, AMBERGER dargestellten Palladiums. — *Benzonitril* (Literatur über bisherige Reduktionsverss. s. Original); da festes Pd-Hydrosol von absol. A. nicht gel. wird, so wurde in wss.-alkoh. Lsg. gearbeitet;

als Endprodd. ergaben sich Mono- und Dibenzylamin, NH_3 und wenig Benzaldehyd. Das gleichzeitige Auftreten primärer, sekundärer und tertiärer Base läßt sich nicht, wie SABATIER und SENDERENS annahmen, erklären durch eine bei der Versuchstemp. stattfindende Abspaltung von NH_3 aus dem primär entstehenden Alkylamin $\text{R}\cdot\text{NH}_2$, da die Reduktionen der Vff. bei Zimmertemp. ausgeführt wurden. Vielmehr weisen die Befunde darauf hin, daß zunächst 2 Atome H sich an den $-\text{C}\equiv\text{N}$ -Rest anlagern unter B. von Benzalimin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{NH}$; dieses spaltet sich in Ggw. von W. in Benzaldehyd und NH_3 (BUSCH), welche Stoffe sich ihrerseits mehr oder minder vollständig zu Hydrobenzamid vereinigen; letzteres wird (O. FISCHER) durch Na-Amalgam in A. zu Mono- und Dibenzylamin reduziert:



Die Vers. wurden teils in Gasbüretten, teils in dem mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelrohr in derselben Art ausgeführt wie bei der Reduktion der ungesättigten SS. (l. c.). Um das Auftreten der Zwischenprodd. nachweisen zu können, wurde zunächst die Hydrierung unterbrochen, nachdem die Hälfte der theoretisch erforderlichen Menge H_2 verbraucht war. Man löste 0,5 g Benzonnitril in 5 ccm absol. A. und mischte mit einer Lsg. von 0,113 g kolloidalem Pd von 44,27% (= 0,05 g Pd) in 5 ccm W.; zur Vergrößerung der Oberfläche wurde die Bürette in annähernd horizontale Lage gebracht. Wie früher gelegentlich beobachtet, setzte auch hier die verlangsamte Absorption von neuem ein, wenn man den noch vorhandenen H_2 durch frischen ersetzte. Auch erfolgte (im Schüttelrohr) bei anderen Verss. wiederholt keine Gasaufnahme mehr, bis sie nach längerer oder kürzerer Zeit wieder einsetzte. Der nach Absorption von ca. 120 ccm H_2 unterbrochene Vers. lieferte eine Rk.-Fl. von starkem NH_3 -Geruch; es ließ sich nur *Mono-* und *Dibenzylamin* nachweisen. Trotz der unzureichenden H_2 -Menge war also die Reduktion über Benzalimin hinausgegangen, während ein Teil des Nitrils unangegriffen blieb.

Bei einem zweiten Vers. nahm 1 g Benzonnitril (+ 0,1 g Pd) ca. 442 ccm H_2 auf (Theorie 432); der Überschub war als Pd-Wasserstoffhydrosol vorhanden. Als Reduktionsprodd. ließen sich in diesem Falle nachweisen *Benzaldehyd*, Benzylamin und Dibenzylamin (Chlorhydrat, weiße Nadeln vom F. 257—258°). — Eine in saurer Lsg. mit *Palladiumschwarz* vorgenommene katalytische Hydrierung (1 g Benzonnitril, 0,3 g Pd-Schwarz, 1 g H_2SO_4) führte (weit langsamer) zu *Benzylalkohol*, NH_3 , Mono- und Dibenzylamin. — Beim *Benzaldehydcyanhydrin* (inakt. Mandelsäurenitril) erhielt man an Stelle der erwarteten Alkoholbasen als Hauptprodd. der Reduktion ebenfalls Benzylalkohol, NH_3 , Mono- und Dibenzylamin, was nur erklärlich wird, wenn das Oxynitril in verd. A. Dissoziation in Benzaldehyd und HCN erfährt, und letztere unter NH_3 -Bildung tiefgreifend reduziert wird. Diese Reduktion ist um so auffallender, als (in Gemeinschaft mit W. HARTMANN) einer der Vff. feststellte, daß HCN die Aufnahmefähigkeit des kolloidalen Pd verringert und so dessen Wrkg. als Katalysator lähmt. — *Benzaldoxim* lieferte bei der Hydrierung in alkoh.-wss. Lsg. mittels kolloidalem Pd und H_2 bei gewöhnlicher Temp. dieselben Spaltungs- und Reduktionsprodd. wie Benzonnitril, nämlich Benzaldehyd, NH_3 , Mono- und Dibenzylamin. Es ist anzunehmen, daß die Substanz zuerst zu Benzalimin reduziert wird: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH} + 2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1553—60. 8/5. [20/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

F. Weiss, *Über einige Salze des inaktiven Ornithins. dl-Ornithinnitrat*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HNO}_3$; durch vorsichtiges Neutralisieren der Carbonatlg. mit verd.

HNO_3 , Eineugen der Fl. und Versetzen mit A. bis zur beginnenden Trübung gewonnen. Kugelig angeordnete Krystallnadelchen, F. 183° , ohne Krystallwasser. — *dl-Ornithinchlorid*, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$. Darst. wie oben. Bei Zusatz von A. zur wss. Lsg. schneeweißes, aus feinen Nadelchen bestehendes Krystallmehl, F. 215° . Kein Krystallwasser. — *dl-Ornithinoxalat*, $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{COOH})_2$. Darst. wie oben. Drusig angeordnete Krystalltafeln, F. 218° . — *dl-Ornithinmonopikrat*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, aus der wss. Sulfatlg. mit alkoh. Pikrinsäure gewonnen. Aus W. hellgelbe, glänzende Blättchen, F. 195° , kein Krystallwasser. Aus der wss. Lsg. mit A. und Ä. gefällt, zu Drusen vereinigte durchsichtige, rhombische Tafeln. — *dl-Ornithin-pikrolonat*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Beim Zusatz der berechneten Menge von konz. alkob. Lsg. der Pikrolonsäure zu einer *dl*-Ornithincarbonatlg. lange, sattgelbe Krystallnadeln. Aus W. umkrystallisiert, F. 220 – 221° unter Zers. — *dl-Ornithinacetat*, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, wenig charakteristisches Salz, im Gegensatz zu dem *d*-Ornithinacetat. Aus der wss. Lsg. durch langsames Verdunsten große Tafeln mit einem Öl verunreinigt; die wss. Lsg. der Krystalle liefert im Exsiccator silberglänzende Blättchen, F. 163 – 164° . — *dl-Ornithinkupfersulfat*, $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — Die beim Kochen von *dl*-Ornithinsulfat mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ entstehende tiefblaue Lsg. erstarret, eingeengt, im Exsiccator zu einer krystallinischen M., F. 204 bis 205° unter Zers. — *dl-Ornithinkupferniträt*, $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; wie die CuSO_4 -Verb. aus *dl*-Ornithinniträt u. $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Aus W. tiefblaue, strahlig angeordnete Krystallkrusten. Sintert bei 160° , schm. bei 167 – 168° . — *dl-Ornithin-silberniträt*, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$. Zu einer schwach mit HNO_3 sauer gemachten Lsg. von *dl*-Ornithinniträt fügt man die berechnete Menge AgNO_3 , engt ein und setzt reichlich A., bezw. A. und Ä. bis zur milchigen Trübung zu. In Bündeln vereinigte weiße Nadeln. Kein Krystallwasser. Bei 130° Zers., schm. unscharf bei 175° . (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 499–505. 28/4. [31/3.] Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Emil Fischer und Joseph Steingroever, *Synthese von Polypeptiden. XXIX.*

Derivate des Leucins, d-Alanins und Glykokolls. (XXVIII. vgl. ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2840; C. 1908. II. 1733.) Die Vff. haben Glycyl-l-leucin, l-Leucylglycyl-d-alanin, l-Leucylglycyl-l-leucin, sowie l-Leucyltriglycyl-l-leucin dargestellt u. die drei ersten krystallisiert, das letzte amorph erhalten; doch war das Bromisocapronyltriglycyl-l-leucin, aus welchem das letzte bereitet wurde, krystallisiert. Die beiden ersten dürften optisch einheitlich sein, von den beiden letzten fehlt diese Garantie.

Chloracetyl-l-leucin, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$ (Mol.-Gew. 207,6) = $\text{ClCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{CO}_2\text{H}$; aus 5 g l-Leucin, gel. in 38,2 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, mit 8,6 g Chloracetylchlorid und 27 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH unter Kühlung und Schütteln; viereckige Prismen (aus 11 Tln. sd. W.), annähernd quadratische Tafeln (aus A.); F. 136° (korr.); ll. in A. und Ä., h. Essigester und Aceton, wl. in Bzl., swl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. (0,2693 g gel. zu 3,0474 g) = $-14,4^\circ$; gibt mit der 10-fachen Menge NH_3 von 25% nach 48 Stdn. bei Zimmertemp. *Glycyl-l-leucin*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (188,1) = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{H}$; längliche, dünne Plättchen, die oft an einem Ende zu einer niedrigen Pyramide zugespitzt sind (aus 10 Tln. h. W. + A.), färbt sich von 234° (korr.) an gelb und zers. sich unter Aufschäumen gegen 242° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$ in W. (0,3538 g gel. zu 8,4156 g) = $-35,1^\circ$; geht, wie das isomere l-Leucylglycin in das bekannte l-Leucylglycinanhydrid über (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2913; C. 1906. II. 1399). — *d,α-Bromisocapronylglycyl-d-alanin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ (323,1) = $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHBrCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$; das aus 20 g *d,α*-Bromisocapronylglycin, 120 ccm Acetylchlorid und 20 g PCl_5 unter Kühlung und Schütteln bis zur völligen Lsg. des PCl_5 entstehende *d,α*-Bromisocapronylglycylchlorid in

äth. Lsg. wird in eine äth. Lsg. von 24 g d-Alaninäthylester eingegossen und der Ester (gelbbraunes, dickes Öl) mit $\frac{1}{1}$ -n. NaOH verseift; Krystalle (aus 12 Tln. ad. W.), sintert bei $112,5^{\circ}$ (korr.), F. 118° (korr.); unreine Krystalle zerfließen leicht an feuchter Luft; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. (0,2281 g gel. zu 2,2402 g) = $+20,4^{\circ}$; gibt mit der 5-fachen Menge von 25%ig. NH_3 nach 5 Tagen *l*-Leucylglycyl-d-alanin, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2$ (259,2) = $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$; kleine, büschelförmig angeordnete, haarförmige, bitter schmeckende Krystalle (aus h. W. + A.), sintert gegen 238° (korr.), schm. gegen 249° (korr.) unter Zers.; ll. in W., swl. oder unl. in indifferenten organ. Lösungsmitteln; die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer u. gibt mit KOH u. wenig CuSO_4 eine violettblaue Färbung; gefälltes CuO wird mit blauer Farbe aufgenommen, es entsteht eine blaue, glasig-amorphe, in A. l., mit Ä. ausfällbare M.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. (0,2723 g gel. zu 2,7645 g) = $+20,3^{\circ}$.

d,α-Bromisocapronylglycyl-l-leucin, $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ (365,2) = $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHBrCO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{H}$; entsteht durch Kuppelung von *d,α*-Bromisocapronylglycylchlorid mit *l*-Leucinester, leichter aus Glycyl-l-leucin (5 g) in 26,5 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH mit 5 g *d,α*-Bromisocapronylchlorid und 40 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH; mkr., häufig weißförmig zugespitzte Prismen (aus h. verd. A.), F. 100 – 101° (korr.); ll. in k. A., Ä., Chlf., Aceton und Essigester, reichlich l. in h. Bzl., swl. in W. und PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. (0,3326 g gel. zu 3,3625 g) = $+29,1^{\circ}$; gibt mit der 10 fachen Menge von 25%ig., wss. NH_3 nach 6 Tagen *l*-Leucylglycyl-l-leucin, $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_2$ (301,2); farbloses, krystallinisches Pulver, zeigt im F. und in der Löslichkeit große Ähnlichkeit mit der racemischen Verb. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2923; C. 1905. II. 1328). Die Drehung in 10%ig. wss. NH_3 stieg bis auf $[\alpha]_D = -20^{\circ}$. — *d,α*-Bromisocapronyltriglycyl-l-leucin, $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}$ (479,2) = $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHBrCO}\cdot(\text{NHCH}_2\text{CO})_3\cdot\text{NHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{H}$; man fügt 4,15 g *d,α*-Bromisocapronyltriglycylchlorid in 8 Portionen abwechselnd mit 16 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH zu einer gekühlten Lsg. von 1,4 g *l*-Leucin in 10,7 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH; kleine, zu makroskopischen Kugeln vereinigte Nadeln (aus 45 Tln. sd. W.); mkr. biegsame Nadeln (aus Essigester); F. 182° (korr.); zwl. in organischen Lösungsmitteln; die wss. Lsg. gibt stark saure Rk. und schmeckt bitter; $[\alpha]_D^{20}$ (0,1993 g gel. in 2 ccm W. und 0,5 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH zu 2,8007 g) = $+23,5^{\circ}$ in einer Viertelstunde, dann geht die spezifische Drehung zurück, wahrscheinlich infolge einer Zers. durch Alkali; gibt mit 25%ig. wss. NH_3 bei 25° nach 6 Tagen oder mit fl. NH_3 *l*-Leucyltriglycyl-l-leucin, $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_4$ (415,3) = $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}\cdot(\text{NHCH}_2\text{CO})_3\cdot\text{NHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{H}$; amorph, schwach hygroskopisch; färbt sich gegen 213° (korr.) gelb, sintert bei weiterem Erhitzen u. zers. sich unter Gasentw. gegen 229° (korr.); zwl. in h. W.; die wss. Lsg. reagiert schwach sauer gegen Lackmus und schmeckt bitter; gibt mit Alkali und wenig CuSO_4 Rotfärbung; $[\alpha]_D^{20}$ in W. (0,3772 g gel. zu 15,0697 g) = $+21,3^{\circ}$. (LIEBIGS Ann. 365. 167–80. 21/3. [24/1.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

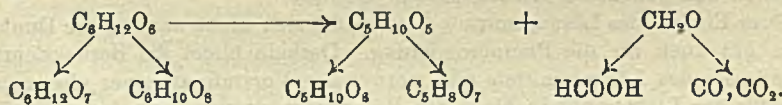
Emil Fischer, Walter Kropp und Alex Stahlschmidt, *Synthese von Polypeptiden. Derivate der Glutaminsäure*. Von der Glutaminsäure kennt man bis jetzt nur ein Dipeptid, die *l*-Leucyl-d-glutaminsäure (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3704; C. 1907. II. 1691). Die entsprechende Glycyl-d-glutaminsäure wird auf die gleiche Art gewonnen, aber nur als wl. Cu-Salz in analysierbarem Zustande erhalten. Chloracetylglutaminsäure geht mit PCl_5 in ein Produkt über, das nach seinen Verwandlungen, wenigstens zum Teil das Doppelchlorid (I.) zu sein scheint; denn mit Glykokollester gibt es eine Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$, welche die Vff. für Chloracetylglutamyl diglycindiäthylester (II.) halten. Durch Alkalien wird er verseift, und die S. geht mit NH_3 in das Tetrapeptid Glycylglutamyldiglycin (III.) über. Die drei letzten Prodd. sind optisch sehr wenig aktiv; wahrscheinlich findet die Racemisierung bei der Einw. von PCl_5 statt; aber auch bei Anwendung von racemischer

Lsg. reagiert u. schmeckt sauer. — Ag-Salz; körnig; l. in HNO_3 . — Die S. gibt (1,2 g) mit der fünffachen Menge von wss. NH_3 von 25% nach dreitägigem Stehen bei 25° *Glycylglutamyl diglycin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$ (318,18) (III.); vielfach zu Kugeln verwachsene Nadeln (aus h. W. + h. absol. A.); reagiert sauer; färbt sich bei etwa 220° und zers. sich gegen 248° (korr.) unter Schäumen u. Schwärzung; zeigt schwache Biuretreakt.; wird in verd. schwefelsaurer Lsg. von Phosphorwolframsäure nicht gefällt; zeigt in salzsaurer Lsg. schwache Drehung; $[\alpha]_D$ (0,0598 g, gel. in 20%ig. HCl zu 0,6116 g) = 0,06°; die Drehung ist nach fünfständigem Erhitzen auf 100° nach rechts umgeschlagen (+0,07°); gibt mit AgNO_3 u. NH_3 Fällung.

Chloracetyl-dl-glutaminsäure; Darst. wie bei der aktiven Substanz; wie Nadeln oder schmale, lange Blätter aussehende Krystalle, F. 123°, also etwa 20° niedriger als der aktive Körper. Ungefähr 40° über dem F. tritt Bräunung und Zers. ein; gleicht in der Löslichkeit der aktiven Verb. und geht wie diese in die *Glycyl-dl-glutaminsäure* über. — Cu-Salz, $\text{Cu}\cdot\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; blaues, mikrokristallinisches Pulver (kurze Prismen oder Täfelchen aus h. W.); zers. sich bei raschem Erhitzen gegen 223° (korr.); ist leichter l. in W. als das Salz der aktiven *Glycylglutaminsäure*, l. in 40–50 Tln. h. W.; in unreinem Zustand sind die Cu-Salze leichter l. — *Chloracetylglutamyl diglycindiäthylester*; Darst. wie die oben beschriebene Verb.; zeigt in bezug auf F., Löslichkeit und Art der Krystallisation keinen wesentlichen Unterschied von der aktiven Verb.; auch das aus dem Ester dargestellte *Diglycin* zeigt die größte Ähnlichkeit mit der oben beschriebenen Verb. Daraus darf man den Schluß ziehen, daß bei der Darst. des Chloracetylglutamyl diglycinesters aus der aktiven Chloracetylglutaminsäure weitgehende Racemisierung eintritt. (LIEBIGS Ann. 365. 181–200. 21/3. [24/1.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.)

BLOCH.

Walther Löb, *Zur Kenntnis der Zuckerspaltungen*. Dritte Mitteilung. *Die Elektrolyse des Traubenzuckers*. Unterwirft man eine Lsg. von Traubenzucker in verd. H_2SO_4 unter Vermeidung von Temperaturerhöhung an einer Pb-Anode der Elektrolyse, so verläuft dieselbe nahezu ohne anodische Gasentwicklung. In der Lsg. findet sich außer nicht verbrauchter Glucose Formaldehyd, Ameisensäure, d-Arabinose und die aus dieser und der Glucose durch Oxydation entstehenden SS. Als primärer Prozeß wird der Zerfall des Zuckers angesehen, als sekundärer die Oxydationsvorgänge:



Versuchsordnung, Bearbeitung der Anodenflüssigkeit und die Methoden zur Best. der einzelnen Prodd. werden ausführlich angegeben. (Biochem. Ztschr. 17. 132–44. 23/4. [9/3.] Biochem. Abteil. des VIRCHOW-Krankenhauses Berlin.) LÖB.

L. Bruner und J. Vorbrodt, *Einfluß der Lösungsmittel auf die Verteilung der Isomere*. BRUNER u. DLUSKA (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 691; C. 1908. I. 1169) hatten in ihrer Studie über die Bromierung des Toluols den Nachweis geliefert, daß die Natur des Mediums einen bestimmenden Einfluß auf den Verlauf dieser Rk. hat, daß insbesondere die Kernsubstitution des Toluols durch ionisierende Lösungsmittel befördert wird. Vff. hatten diese Unterss. des Einflusses des Lösungsmittels auf den Verlauf der *Bromierung* auf andere aromatische KW-stoffe ausgedehnt, indem sie den *Verlauf der Bromierung des Toluols, Äthylbenzols, der drei isomeren Xylole, des Isopropylbenzols und des sekundären Butylbenzols* in Schwefelkohlenstoff, Essigsäure, Benzocnitril u. Nitrobenzol bei 25 u. 10° quantitativ studiert

hatten. Sämtliche Verss. wurden mit Reaktionsgemischen von 75 Vol.-% Lösungsmittel u. 25 Vol.-% des zu bromierenden KW-stoffs ausgeführt, wobei auf 30 ccm des Reaktionsgemisches 1 g Brom gegeben wurde. Das Hauptergebnis dieser Unters. ist auszugsweise in folgender Tabelle zusammengestellt worden, welche unter $\frac{X_2}{X}$ den Bruchteil des in der Seitenkettenreaktion verbrauchten Broms angibt.

Kohlenwasserstoff:	Toluol	Äthylbenzol	Isopropylbenzol	o-Xylol	p-Xylol	m-Xylol
Lösungsmittel	$\frac{X_2}{X}$	$\frac{X_2}{X}$	$\frac{X_2}{X}$	$\frac{X_2}{X}$	$\frac{X_2}{X}$	$\frac{X_2}{X}$
CS ₂	0,851	1,0	—	—	0,89	—
CCl ₄	0,566	—	0,43	0,42	0,63	0,03
C ₆ H ₆	0,355	0,90	0,42	—	0,41	0,01
CCl ₃ H	—	0,633	—	—	—	—
CH ₃ COOH	0,04	0,27	—	—	—	—
C ₆ H ₅ CN	—	0,22	—	—	—	—
C ₆ H ₅ NO ₂	0,027	0,15	—	0,026	0,02	—

Ein Blick auf diese Zahlenreihe zeigt, daß die Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit auf Seitenkette und Kernsubstitution individuell durch das Lösungsmittel beeinflusst wird, indem im allgemeinen die ionisierenden Lösungsmittel die Kernsubstitution befördern. Die wesentliche Rolle scheint dabei dem in der Rk. gebildeten u. im Reaktionsgemisch gelösten Bromwasserstoff zuzukommen. Je schwächer ionisierende Stoffe als Lösungsmittel angewandt werden, desto mehr steigt die Seitenkettenausbeute: CS₂ u. CCl₄ erweisen sich als die am meisten die Seitenkettensubstitution fördernden Lösungsmittel. Die Unterschiede der Ausbeute, die durch Änderung des Lösungsmittels erzielt werden, sind ganz enorm, besonders bei Kohlenwasserstoffen, die in nicht ionisierenden Lösungsmitteln langsam angegriffen werden. So beträgt die Ausbeute an Benzylbromid in CS₂, 85%, in C₆H₅NO₂ und CH₃COOH dagegen nur 2, resp. 4%; analoge Resultate wurden bei der Bromierung des Äthylbenzols und p-Xylols in den genannten Lösungsmitteln erhalten.

Dieser Einfluß des Lösungsmittels beschränkt sich nicht nur auf die Dunkelrk., sondern gilt auch für die Photobromierung. Deshalb bildet die Berücksichtigung des Einflusses des Lösungsmittels eine notwendige Vorstufe zu einer allgemeineren Systematik der Lichtempfindlichkeit der Halogensubstitution organischer Stoffe.

Was die stöchiometrischen Geschwindigkeitsverhältnisse anbetrifft, so ist zu bemerken, daß in den Seitenketten die Gruppe CH₂ vom Brom am leichtesten substituiert wird, u. zwar um so schneller, je länger die Seitenkette ist: so werden n. Propylbenzol und sek. Butylbenzol viel schneller bromiert als das Äthylbenzol. Die Methylgruppe des Toluols u. der Xylole ist viel schwieriger angreifbar. Durch Metasubstitution wird die Angreifbarkeit des Benzolkerns außerordentlich erhöht, so daß die Seitenkettenausbeute auch in nicht ionisierenden Lösungsmitteln fast auf Null herabsinkt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 221—38. 12/4. [4/3.] Krakau. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

J. J. Blanksma, *Gegenseitige Substitution von Alkoxygruppen im Benzolkern*. Es wurde beobachtet, daß im Benzolkern anwesende OCH₃- u. OC₂H₅-Gruppen bei gleichzeitiger Ggw. von o- oder p-ständigen NO₂-Gruppen unter der Einw. von Na-Äthylat oder Na-Methylat sich gegenseitig ersetzen können. — Wird 2,3,4-Tri-

nitroanisol, $C_6H_5(OCH_3)(NO_2)^{2,3,4}$ (vgl. S. 644), mit 1 Mol. $NaOC_2H_5$ und absol. A. erwärmt, so resultiert ein Gemisch von *2,4-Dinitro-1-methoxy-3-äthoxybenzol*, $C_6H_5(OCH_3)(OC_2H_5)(NO_2)^{2,4}$, und *2,4-Dinitroresorcindiäthyläther*, $C_6H_5(OC_2H_5)_2(NO_2)^{2,4}$. — *1-Methoxy-3-chlor-2,4,6-trinitrobenzol*, $C_6H(OCH_3)Cl(NO_2)^{3,4,6}$, gibt beim Kochen mit äthylalkoh. $NaOC_2H_5$ *2,4,6-Trinitroresorcindiäthyläther*, $C_6H(OC_2H_5)_2(NO_2)^{3,4,6}$; *1-Methoxy-3-chlor-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)Cl(NO_2)^{4,6}$, gibt bei gleicher Behandlung *4,6-Dinitroresorcindiäthyläther*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2(NO_2)^{4,6}$. *1-Äthoxy-3-chlor-2,4,6-trinitrobenzol* und *1-Äthoxy-3-chlor-4,6-dinitrobenzol* geben analog beim Kochen mit methylalkoh. $NaOCH_3$ *2,4,6-Trinitroresorcindimethyläther*, bezw. *4,6-Dinitroresorcindimethyläther*. — *2,4,6-Trinitroresorcindiäthyläther* wird durch Erwärmen mit methylalkoh. $NaOCH_3$ in *2,4,6-Trinitroresorcindimethyläther* verwandelt. — Die Äthyläther des *4,6-Dinitroresorcins*, der *Pikrinsäure* und des *2,4-Dinitrophenols* werden durch Behandlung mit methylalkoh. $NaOCH_3$ in die entsprechenden Methyläther übergeführt, wogegen letztere umgekehrt unter der Einw. von äthylalkoh. $NaOC_2H_5$ in die Äthyläther übergehen.

3,5-Dinitrobenzocatechindimethyläther, $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)^{3,5}$, gibt beim Kochen mit $NaOC_2H_5$ *1-Methoxy-2-äthoxy-3,5-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_5)(NO_2)^{3,5}$, F. 91°. — Während *2,4-Dinitroanisol*, $C_6H_5(OCH_3)(NO_2)^{2,4}$, durch methylalkoh. Na_2S_2 zu *4-Nitro-2-aminoanisol* reduziert wird (S. 1647), entsteht bei Einw. von äthylalkoh. Na_2S_2 ein bei 80° schm. Gemisch von *4-Nitro-2-aminoanisol* u. *4-Nitro-2-aminophenetol*. Es erklärt sich dies in der Weise, daß Na_2S_2 in äthylalkoh. Lsg. ebenso wirkt wie $NaOC_2H_5$, und eine partielle Umwandlung des *2,4-Dinitroanisols* in *2,4-Dinitrophenetol*, $C_6H_5(OC_2H_5)(NO_2)^{2,4}$, bewirkt. — Der Ersatz einer OCH_3 -Gruppe durch OC_2H_5 unter der Einw. von $NaOC_2H_5$ oder einer OC_2H_5 -Gruppe durch OCH_3 unter der Einw. von $NaOCH_3$ findet nur bei alkal. Rk., nicht aber in neutraler oder saurer Lsg. statt. Setzt man zu einer methylalkoh. Lsg. von *1-Äthoxy-3-chlor-2,4,6-trinitrobenzol* unter Schütteln in der Kälte in kleinen Mengen genau 1 Mol. $NaOCH_3$, so wird nur das Cl-Atom durch OCH_3 ersetzt, und es entsteht *1-Äthoxy-3-methoxy-2,4,6-trinitrobenzol*, $C_6H(OC_2H_5)(OCH_3)(NO_2)^{2,4,6}$, F. 92°. (Chemisch Weekblad 6. 313—20. 1/5. Amsterdam.)

HENLE.

Frédéric Beverdin, *Nitrierung einiger Derivate des p-Aminophenols*. (Fortsetzung.) Mit A. de Luc. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2848; C. 1907. II. 454). Es werden die Derivate des p-Aminophenols beschrieben, die abwechselnd an der OH- u. der NH_2 -Gruppe die Reste: $p-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2-$, CH_3- u. $C_6H_5 \cdot CO-$ enthalten. — *O-Methyl-N-p-toluolsulfonylaminophenol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, wird beim Erwärmen von p-Toluolsulfonsäurechlorid und p-Anisidin in W. oder A. in Ggw. von Na-Acetat auf dem Wasserbade erhalten. Schwach violette Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 114°; sll. in k. A. und Essigsäure, unl. in Lg., l. in w. Na_2CO_3 -Lsg. u. NaOH. — *O-Toluolsulfonyl-N-p-methylaminophenol*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; beim Erwärmen von N-p-Methylaminophenol (aus dem Sulfat durch Na_2CO_3) durch p-Toluolsulfochlorid in A. in Ggw. von Na-Acetat auf dem Wasserbade dargestellt. Prismatische Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 135°. — *O-Methyl-N-p-benzoylaminophenol (Benzoyl-p-anisidin)*; $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Aus p-Anisidin in 50%ig. A. durch Benzoylchlorid in Ggw. von Na-Acetat. Blättchen aus 50%ig. A., F. 156°. — *O-Benzoyl-N-p-methylaminophenol*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus N-Methylaminophenol in alkoh. Lsg. durch Benzoylchlorid in Ggw. von Na-Acetat auf dem Wasserbade. Prismenförmige Krystalle aus 50%ig. A., F. 173—174°; l. in k. A. und Essigsäure; wl. in h. Bzl., unl. in Lg.; unl. in Na_2CO_3 -Lsg., l. in verd. w. NaOH.

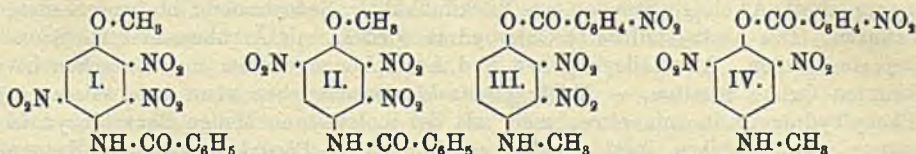
Nitrierung des O-Methyl-N-toluolsulfonylaminophenols. Die Verb. gibt bei der Einw. von HNO_3 (D. 1,4 u. 1,52) und von Gemischen aus gleichen

Teilen konz. H_2SO_4 u. HNO_3 keine definierbaren Prodd. — Nitriert man das Phenol in Eg. mittels HNO_3 von D. 1,4 bei $10-22^\circ$, so erhält man als Hauptprod. das *O-Methyl-3-nitro-N-toluolsulfonyl-p-aminophenol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3(\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)^4$. Prismatische Nadeln aus A.; orangegelbe Prismen aus Bzl., F. 105° ; ll. in A., Essigsäure, Bzl., l. in w. Sodalsg. u. in k. verd. NaOH . Es gibt bei der Verseifung mit konz. H_2SO_4 das Nitroanisidin vom F. 123° , $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH}_2^4$. — Außerdem entsteht bei der Nitrierung ein nur schwer zu reinigendes Dinitroprod., das sich zuerst abscheidet, wenn man die Bzl.-Lsg. des Nitrierungsprod. mit Lg. versetzt. Das bei der Fällung erhaltene Prod. krystallisiert aus verd. Essigsäure oder A. in Nadeln, die zwischen 145° u. 158° schm., bei der Verseifung neben den oben erwähnten Nitroanisidol von F. 123° das Dinitro-p-anisidol von F. 163° , $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH}_2^4$, geben und demnach ein Gemisch einer Mononitroverb. mit der Dinitroverb. $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4^4$ sind. — Bei der Nitrierung des Aminophenols mit HNO_3 (D. 1,52) unter sonst gleichen Bedingungen erhält man das *O-Methyl-2,3-dinitro-N-toluolsulfonyl-p-aminophenol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4^4$; Nadeln aus Bzl. + Lg., F. $165-167^\circ$; l. in A., Bzl., Essigsäure; unl. in Lg., l. in Sodalsg. und w. verd. NaOH . Es gibt bei der Verseifung das 2,3-Dinitroanisidin (4) von F. $186-188^\circ$. — Bei dem Vers., das Aminophenol in Acetanhydrid in Ggw. von konz. H_2SO_4 zu nitrieren, wird keine Nitroverb., sondern sein *Acetat*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, erhalten; Nadeln aus W., F. 148° .

Nitrierung des *O-Toluolsulfonyl-N-p-methylaminophenols*. Dieses Aminophenol gibt abweichend von der isomeren *O-Methyl-N-toluolsulfonylverb.* in essigsaurer Lsg. mit HNO_3 von der D. 1,4 u. 1,52 das gleiche Dinitroprod., u. zwar entsteht bei der Verwendung der schwächeren S. 85% , bei der der stärkeren nur 50% an Nitrierungsprod. neben Oxydationsprod. Das so erhaltene *O-Toluolsulfonyl-2,3-dinitro-N-p-aminophenol*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, krystallisiert aus A. in gelben Nadeln, F. $168-169^\circ$; gibt bei der Reduktion eine Verb., deren Eigenschaften auf ein *o-Diamin* hinweisen. — Aus den Mutterlaugen der Dinitroverb. läßt sich das *Methylamid der p-Toluolsulfonsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, isolieren, das sich auch aus dem Tolnolsulfonsäurechlorid und Methylamin darstellen läßt; Schuppen, F. $78-79^\circ$.

Nitrierung des *O-Methyl-N-p-benzoylaminophenols*. Beim Erwärmen des Aminophenols mit HNO_3 von der D. 1,4 auf $70-80^\circ$ entsteht das *2,3-Dinitrobenzoyl-p-anisidim*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5^4$; hellgelbe Nadeln aus A., F. 185° , l. in h. A. und h. Essigsäure, wl. in Bzl. Die Dinitroverb. gibt bei der Verseifung das 2,3-Dinitroanisidin vom F. $186-188^\circ$. — Mit HNO_3 von der D. 1,52 liefert das Aminophenol bei 40° das *2,3-Dinitronitrobenzoyl-p-anisidim*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)$; hellgelbe Nadeln aus A. oder Essigsäure, F. 194 bis 195° ; wl. in A., l. in h. Eg. u. Bzl.; gibt bei der Verseifung 2,3-Dinitro-p-anisidin. — Als Nebenprod. entsteht neben anderen Verb. das oben beschriebene Dinitroderivat. — Nitriert man das Aminophenol in Eg. durch HNO_3 von der D. 1,4, so erhält man das *3-Nitrobenzoyl-p-anisidim*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)^4$; orangefarbene Blättchen aus A., F. 140° ; l. in h. A., h. Essigsäure, k. Bzl.; gibt bei der Verseifung Benzoesäure und 3-Nitro-p-anisidin. — Mit HNO_3 von D. 1,52 gibt das Aminophenol in essigsaurer Lsg. bei 40° das oben beschriebene Dinitroderivat vom F. 185° . — Trägt man in eine Lsg. des Benzoylanisidins in 10 Tln. Acetanhydrid HNO_3 (D. 1,52) ein und sorgt dafür, daß die Temp. nicht über 50° steigt, so erhält man ein Gemisch des 2,3-Dinitrobenzoylanisidins vom F. 185° (und vielleicht auch des 2,3-Dinitronitrobenzoylanisidins vom F. $194-195^\circ$) mit einem amorphen *Trinitroderivat*, das erst bei $220-230^\circ$ vollständig geschmolzen ist. Bei der Verseifung liefert das letztere neben Benzoesäure ein Nitroanisidin (rote Schuppen aus A., F. 126°). In dem Trinitroderivat liegt ein *Trinitrobenzoylanisidin* von der

Formel I. oder II. vor. — Nitrierungsverss. mit Gemischen von konz. H_2SO_4 und HNO_3 gaben keine definierbaren Prodd. — In Ggw. von Acetanhydrid entstehen Gemische, aus denen in geringer Menge das Trinitrobenzoylanisidin vom F. 194 bis 195° isoliert werden kann.



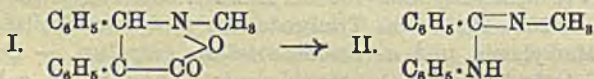
Nitrierung des O-Benzoyl-N-p-methylaminophenols. Bei der Nitrierung dieser Verb. mit HNO_3 (D. 1,4) entsteht neben l. Oxydationsprodd. ein *Dinitroderivat*, das aus A. in gelben Nadeln vom F. 178° krystallisiert; all. in h. W., ll. in A., l. in Essigsäure. Bei der Verseifung dieser Verb. mit konz. H_2SO_4 entsteht neben Benzoesäure eine Dinitroverb., deren Reduktionsprod. alle charakteristischen Rkk. eines o-Diamins zeigt. Hiernach ist das Dinitroderivat vom F. 178° das *2,3-Dinitro-O-benzoyl-N-p-methylaminophenol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. — Dieselbe Verb. entsteht auch bei der Einw. von HNO_3 von der D. 1,52 bei tiefer oder gewöhnlicher Temp., sowie bei der Einw. von HNO_3 in essigsaurer Lsg. — Nitriert man das Benzoylmethylaminophenol in konz. H_2SO_4 durch ein Gemisch von HNO_3 (D. 1,4 oder 1,52) u. konz. H_2SO_4 bei $0-10^\circ$, so erhält man ein *O-Nitrobenzoyldinitro-N-methylaminophenol* von der Zus. III. oder IV.; citronengelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 203—204°. Das Trinitroderivat wird beim Erhitzen mit Sodalg. unter B. von Methylamin und m-Nitrobenzoesäure gespalten. — Die Nitrierungsverss. in Acetanhydrid mit HNO_3 verschiedener Konzentration gaben keine bestimmten Resultate.

Aus den Verss. läßt sich folgendes ableiten. Die beiden Verb., bei denen OH durch CH_3 substituiert ist, geben unter bestimmten Bedingungen Mononitroderivate, während unter gleichen Bedingungen die O-Sulfonyl- und O-Benzoylverb. Dinitroprodd. liefern. — Die Verb. mit CH_3 am N zers. sich teilweise unter den meisten Bedingungen der Nitrierung; darauf folgen die Toluolsulfonylderivate, während die Benzoylverb. am widerstandsfähigsten sind. — Bei der Nitrierung der Benzoylverb. hat die HNO_3 die Tendenz unter bestimmten, nicht immer gleichen Bedingungen eine Nitrogruppe in das Benzoylradikal einzuführen, bevor sie den Benzolkern des Phenols weiter nitriert. — Die Stellung der Nitrogruppe ist, abgesehen von wenigen Ausnahmen, bei den verschiedenen Verff. stets die gleiche und unabhängig von der Natur der Substituenten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 1523—30. 8/5. [24/3.]; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 383—403. 15/4. Genf. Org.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Ernst Beckmann, *Zur Kenntnis der Oximinverbindungen*. (Mitbearbeitet von H. Netscher.) Während bisher die aus Aldehyden und freiem Hydroxylamin erhaltenen *Aldoxime* erst durch nachträgliche Umlagerung mit HCl in die isomeren β -Modifikationen übergeführt wurden, kann man diese Isomeren auch in einer Operation direkt aus Aldehyden erhalten, indem man diese unter geeigneten Bedingungen mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt. Wo aber bisher neue Isomere nicht auftraten, konnten sie auch auf diesem Wege nicht dargestellt werden. (Die Anregung zu diesen Verss. gaben Beobachtungen von Majert.) Auch die *N-Alkylaldoxime* lassen sich auf diese Weise direkt als krystallinische Chlorhydrate erhalten. Es ergab sich ferner, daß die durch Alkylierung von Benzaloxim einerseits u. aus N-Methylhydroxylamin u. Benzaldehyd andererseits erhaltenen *Methyl-*

benzaldoxime identisch sind. Analoge Beobachtungen wurden auch beim Anisaldehyd gemacht.

β -Benzaldoxim, β -Anisaldoxim und β -Cuminaldoxim werden direkt erhalten, wenn man molekulare Mengen der Aldehyde und Hydroxylaminchlorhydrat mit wenig absol. A. einige Stunden am Rückflußkühler, jedoch nicht bis zum Sieden, erwärmt. Das auskristallisierte Chlorhydrat wird in mit Ä. überschichtete Sodalsg. eingetragen. Aus Salicylaldehyd und Acetophenon wurden nur die schon bekannten Oxime erhalten. — *N-Phenylbenzaldoxim* entsteht, wenn man salzsaures Phenylhydroxylamin mit etwas mehr als der molekularen Menge Benzaldehyd in wenig Alkohol stehen läßt. Analog erhält man *N-Phenylanisaldoxim*. Ketone lieferten mit Phenylhydroxylaminchlorhydrat keine analogen Verbb. Nach einer Mitteilung von Majert stellt man *N-Methylhydroxylamin* am bequemsten dar, indem man eine Mischung von 100 g Nitromethan, 60 g Chlorammonium und 800 g W. unter beständigem Turbinieren in 2–3 Stdn. bei 0–15° mit 275 g Zinkstaub versetzt. Die filtrierte Fl. wird mit HCl neutralisiert u. eingedampft. — *N-Methylbenzaldoxim* wird aus Benzaldehyd und salzsaurem N-Methylhydroxylamin in möglichst wenig absol. A. durch Erwärmen als Chlorhydrat erhalten. Letzteres wird durch Verreiben mit Natriumbicarbonat und Extrahieren mit Ä. und A. zerlegt. Blättchen aus Lg., F. 83–83,5°, sl. in W., A. und Bzl., zwl. in Ä. und Lg. Das Chlorhydrat (F. 125°) ist sehr hygroskopisch. Über die angebliche zweite Modifikation dieses Oxims s. die folgende Abhandlung. Mit Phenylisocyanat liefert das N-Methylbenzaldoxim die schon bekannte *Carbanilidoverb.* (I.), die bei der Spaltung

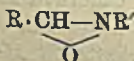


mit Natriumalkoholat *Methylphenylbenzenylamidin* (II.) ergibt. Durch Umlagerung des N-Methylbenzaldoxims in Ä. mit PCl_5 entsteht in normaler Weise Methylbenzamid. — *N-Methylanisaldoxim* entsteht analog aus Aldehyd u. Hydroxylaminchlorhydrat, F. 76°. Chlorhydrat, F. 183°. — *Carbanilidoverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$, entsteht mit Phenylisocyanat, F. 85°. — *N-Methylsalicylaldoxim*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$, entsteht analog. Krystalle aus Lg. oder A., F. 134–135°, unl. in W., l. in Kochsalzlg., zwl. in A., Bzl. und Ä. Chlorhydrat, F. ca. 140°. — *N-Methyl-p-oxybenzaldoxim*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$, wird ebenso erhalten. Weiße, krystallinische Pulver aus A., F. 220°, unl. in W., zll. in Bzl., A. u. wss. Kochsalzlg. — *N-Methylcuminaldoxim*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ON}$. Öl vom K_p_{10} 175–185°. Erstarrt allmählich. Blättchen aus viel Lg., F. 65°. Chlorhydrat. Sehr hygroskopisch.

N-Methylhydroxylamin ließ sich mit Ketonen kaum kondensieren. Es entstanden nur ganz geringe Mengen krystallinischer Prodd. Mit Phenylisocyanat liefert es bei Ausschluß von W. β -*Carbanilido-N-methylhydroxylamin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, vom F. 96–98°, unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln und Kochsalzlg. — *Dibenzoyl-N-methylhydroxylamin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$. Nach der SCHOTTEN-BAUMANN'Schen Methode. Krystalle aus verd. A., F. 56°. unl. in W. und A., wl. in Lg., ll. in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. (LIEBIG'S Ann. 365. 201–14. 21/3. [9/1.] Leipzig. Lab. für angewandte Chemie der Univ.)

POSNER.

Johannes Scheiber, *Über das Auftreten von Stereoisomerie bei N-substituierten Aldoximen*. Es ist bisher noch nicht festgestellt, ob die am Stickstoff substituierten Isoaldoxime oder N-Äther von der nebenstehenden allgemeinen Formel in den von der Theorie geforderten beiden stereoisomeren Formen erhältlich sind oder nicht. Nur in 2 (von 140) Fällen hat man Anzeichen von Stereoisomerie gefunden. Beim p-Nitro-



O

benzylisobenzaldoxim handelt es sich nur um ein Krystallisieren in zwei Formen, während der andere Fall (*N-Methylbenzaldoxim*) genauer untersucht ist (LUXMOORE, Journ. Chem. Soc. London 69. 177; C. 96. I. 959). Letztere Arbeit hat Vf. nachprüfen lassen. Hierbei wurden einige Abweichungen von den früheren Angaben beobachtet, die Existenz zweier Formen aber zunächst bestätigt. Es wurde dann das *N-Methylanisaldoxim* in gleichem Sinne untersucht, weil hier früher Andeutungen zweier Formen mitgeteilt worden waren. Hier ergab sich aber, daß nicht zwei isomere Formen vorlagen, sondern die niedrig schm. erwies sich als Hydrat der höher schm. Dasselbe war der Fall bei den Bromhydraten, und schließlich ergab eine genaue Prüfung, daß auch beim *N-Methylbenzaldoxim* die gleichen Verhältnisse vorlagen. Das sogenannte labile *N-Methylbenzaldoxim* wurde als Hydrat des gewöhnlichen *N*-Äthers erkannt. Vorläufig ist also noch kein Fall von Stereoisomerie bei *N*-substituierten Aldoximen experimentell begründet.

Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit H. Fleischmann und R. Flebbe.) Das sogenannte *N-Methylbenzantialdoximhydrobromid* von LUXMOORE (l. c.) entsteht aus molekularen Mengen reinsten Benzantialdoxims und Methylbromids im Autoklaven bei 80—90°. Weißes Prod. F. je nach der Art des Erhitzens 67—68,5°. Entsteht auch aus Benzaldehyd und Methylhydroxylaminbromhydrat in absol. A. beim Erhitzen. — *Methylhydroxylaminbromhydrat* wird analog den Angaben der vorstehenden Arbeit erhalten. Farblose, hygroskopische Nadeln aus A. und Ä., F. 73°. Dasselbe, nicht wie LUXMOORE angibt, ein anderes *Syn-N-Methylbenzaldoximhydrobromid* entsteht beim Einleiten von HBr in die benzolätherische Lsg. des Methylbenzaldoxims. Die diesem Bromhydrat zugrunde liegende Base war ölig, zeigte aber sonst die Eigenschaften des labilen *N-Methylbenzaldoxims* von LUXMOORE, geht aber allmählich in das Oxim vom F. 83° über. Als Nebenprod. entsteht bei dem Freimachen der Base durch Umlagerung etwas *O-Methylbenzaldoxim*. Alle vorher erwähnten Arten des Bromhydrats vom F. 67—68,5° des sogenannten Antialdoxims erwiesen sich als *Monohydrat* des wahren *N-Methylbenzaldoximhydrobromids*, in das sie im Vakuumexsiccator allmählich übergehen. Dasselbe bildet ein Pulver, das bei ca. 124° schm., wenn das im Exsiccator gefüllte Capillarröhrchen sofort zugeschmolzen wird. An der Luft geht es wieder in das Hydrat vom F. 67 bis 68° über. Ganz ähnlich verhält sich *N-Methylbenzaldoximchlorhydrat*. Wasserfrei hat es den F. 140°, nach kurzem Liegen an der Luft aber schon 45—50°. Das Monohydrat schm. wahrscheinlich bei ca. 95—100°. Beim *N-Benzylbenzaldoxim* wurde weder Isomerie, noch B. von Hydraten beobachtet. — *N-Methylanisaldoxim*, $C_9H_{11}O_2N$ (vgl. vorstehende Abhandlung) vom F. 76° ist sehr hygroskopisch. Nach dem Liegen an der Luft ist der F. ca. 45°, indem ein *Monohydrat*, $C_9H_{11}O_2N, H_2O$, entstanden ist. Letzteres entsteht auch aus dem Chlorhydrat in alkoh. Lsg. mit NH_3 und ist schon von GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2168) erwähnt worden. Das Bromhydrat wurde ebenfalls in einer wasserfreien Form $C_9H_{11}O_2N, HBr$, vom F. 170° und als Monohydrat, $C_9H_{11}O_2N, HBr, H_2O$, vom F. 136° erhalten, das Chlorhydrat dagegen nur in einer wasserfreien Form, $C_9H_{11}O_2N, HCl$, vom F. 183°. (LIEBIGS Ann. 365. 215—39. 21/3. [9/1.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

POSNER.

Johannes Scheiber, *Über die Einwirkung von Phthalylglycylchlorid auf Natriumacetessigester*. Vf. hat in Gemeinschaft mit P. Lungwitz Verss. begonnen, Aminoacyl in Verb. vom Typ des Acetessigesters einzuführen, da zu hoffen war, daß die eventuell entstehenden Aminoketonsäureester durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sein würden. — Bei der Einw. von Phthalylglycylchlorid auf Natriumacetessigester entstand als Hauptprod. C-Phthalylglycylacetessigester, dessen B. durch Arbeiten in der Wärme begünstigt wurde, während Arbeiten in der Kälte

die Nebenprodd. *O*-Phthalylglycyl- und Diphthalylglycyl-ester entstehen ließ. Da nebenher stets Vorgänge anderer Art laufen, und sich zudem harzige Prodd. bilden, werden die an sich schon kleinen Ausbeuten noch mehr verringert.

C-Phthalylglycylacetessigester, $C_{16}H_{15}NO_6 = C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$, scheidet sich aus 1 Mol. Säurechlorid + 2 Mol. Natriumacetessigester in Bzl. oder Ä. beim Erhitzen am Rückflußkühler als Na-Verb. zusammen mit NaCl ab; der mit Essigsäure oder verd. Mineralsäuren abgeschiedene freie Ester bildet aus sd. A. farblose Säulen, F. 135—136°; seine alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ rot gefärbt, besonders beim gelinden Erwärmen; in k. Eg. unverändert l., während beim Kochen Rk. stattfindet unter B. von farblosen Krystallen, F. 128°; mit Phenylhydrazin gibt der Ester zwei Prodd. vom F. 138 und 168°; auch Hydroxylamin wirkt ein; die Unters. dieser Stoffe ist noch nicht beendet. — *O-Phthalylglycylacetessigester*, $C_{16}H_{15}NO_6 = C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$, findet sich in dem von obigem Salzgemisch abgesaugten Ä. oder Bzl. in geringer Menge; farblose Krystalle, aus sd. A., F. 97—98°; unl. in NaOH; die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ keine Rotfärbung. — *Diphthalylglycylacetessigester*, $C_{16}H_{20}N_2O_6 = [C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CO]_2C(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$, findet sich bei der Umsetzung der Komponenten in der Kälte dem Salzgemisch beigemischt und kann infolge seiner Unlöslichkeit in W. leicht von seinen Begleitern getrennt werden; lange Nadeln, aus sd. A., F. 158—159°; unl. in NaOH; FeCl₃ färbt nicht die alkoh. Lsg. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 42. 1441—43. 8/5. [6/4.] Leipzig. Inst. von E. BECKMANN. Lab. für angew. Chemie der Univ.)

BUSCH.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 98. Abhandlung. *Über die Umwandlung von Pulegon in Isopulegon beim Oximieren in alkalischer Lösung*. Mitbearbeitet von Adolph Rosenbach und Rudolf Müller. Vergleicht man die Angaben, die über die Oxime des Pulegons u. Isopulegons gemacht worden sind, so kommt man zu der Überzeugung, daß, trotzdem diese Verbb. des öfteren schon studiert worden sind, keineswegs Klarheit über sie herrscht; Vf. hat es deshalb für notwendig erachtet, seine früheren Verss. über die direkte B. eines normal zusammengesetzten Oxims aus Pulegon (LIEBIGS Ann. 277. 160; 289. 347; C. 93. II. 1160; 96. I. 492) eingehend zu wiederholen.

Bei Darst. des *Pulegonoxims* nach dem früher angegebenen Verf. erzielt man erheblich bessere Ausbeute, wenn man die Menge des freien Alkalis bei der Umsetzung noch vergrößert; die unbefriedigende Ausbeute an dem gewünschten Prod. ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß trotz der früher vorgeschriebenen kurzen Operationsdauer bei der Oximierung doch schon eine sehr merkliche hydrolytische Spaltung des Reaktionsprod. eintritt, wobei man als Nebenprodd. Acetoxim u. das Oxim des 1,3-Methylcyclohexanons erhält, u. zwar scheint das Oxim bei Ggw. von Alkali noch viel schneller zu zerfallen, als das Keton selbst. Eine Ausbeute bis zu 25% an krystallisiertem Oxim ergibt folgendes Verf.: Man löst 10 g Pulegon in 30 ccm absol. A., setzt dazu eine Lsg. von 30 g KOH in 20 ccm W. und alsdann, jedoch mit der Vorsicht, daß die Reaktionstemp. 75° nicht übersteigt, eine solche von 10 g NH₂OH·HCl in 10 ccm W.; schließlich erwärmt man das Ganze etwa 10 Min. lang im Wasserbade auf 85°, gießt nach dem Erkalten auf Eis, nimmt das ausgeschiedene Oxim mit Ä. auf, destilliert das Lösungsmittel ab u. unterwirft den Rückstand der Dest. mit Wasserdampf. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oxim läßt sich aus Methylalkohol oder Ä., besonders gut aus einem Gemisch von Ä. und Lg., umkrystallisieren; das aus der sechsfachen Menge h. Methylalkohol häufig umkrystallisierte hat den höchsten F. 123—124°, gewöhnlich aber sintert es vorher schon stark zusammen. Das Oxim ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -25,833^\circ$ (in Methylalkohol; p = 6,43%, t = 22°); es liefert beim Zerlegen mit verd. H₂SO₄

ein Keton, in dem die Ggw. von Pulegon bestimmt nachgewiesen werden konnte; dennoch entstehen offenbar bei längerer oder kürzerer Einw. der H_2SO_4 auf das Oxim verschiedene Endprodd. Benutzt man zur Spaltung statt H_2SO_4 Oxalsäure, so hat das aus dem abdest. Keton bereitete, in Ä. l. Semicarbazon den F. 172—173° und erweist sich als identisch mit dem Semicarbazon des Isopulegons; dieser Befund wurde weiterhin dadurch bestätigt, daß die aus dem Oxim gewonnene ungesättigte Base bei der Zers. mittels $NaNO_2$ in einen A. $C_{10}H_{17}\cdot OH$, Kp_{19} , 99—102°, übergeht, der beim Schütteln mit 5%ig. H_2SO_4 eine mit dem Glykol aus Isopulegol (LIEBIGS Ann. 360. 102; C. 1908. I. 2166) identische Verb. liefert. Daraus ergibt sich, daß während der Oximierung das natürliche Pulegon isomerisiert wird, so daß als Reaktionsprodukt nicht das normal zusammengesetzte Pulegonoxim, sondern das etwas oberhalb 120° schmelzende *optisch-aktive Isopulegonoxim* resultiert; da dieses selten von ganz scharfem F. erhalten wird, so können ihm vielleicht Spuren der inaktiven Verb. beigemischt sein. Wie besondere, auf Grund dieses Ergebnisses angestellte Verss. ergeben haben, gelangt man zu der gleichen optisch-aktiven Verb., wenn man aus Pulegonhydrobromid mittels basischen Bleinitrats Isopulegon bereitet und dieses dann ins Oxim verwandelt. Dagegen entsteht bei der Umwandlung von Citronellal in Isopulegon ein Gemisch von aktivem und inaktivem Keton, in dem unter bestimmten Versuchsbedingungen, wie sie zufällig von HARRIES und ROEDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3361) eingehalten worden sind, die inaktive Modifikation so überwiegen kann, daß man beim Oximieren nur das bei etwa 140° schmelzende inaktive Oxim, dem das Semicarbazon vom F. 182—183° entspricht, erhält.

Da es gelingt, durch Erwärmen des aktiven Isopulegonoxims mit Mineralsäuren zu aktivem Pulegon zu gelangen, so erscheint es nun auch möglich, inaktives Pulegon, dessen Derivate noch nicht bekannt sind, zu gewinnen. (LIEBIGS Ann. 365. 240—54. 26/4. [6/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

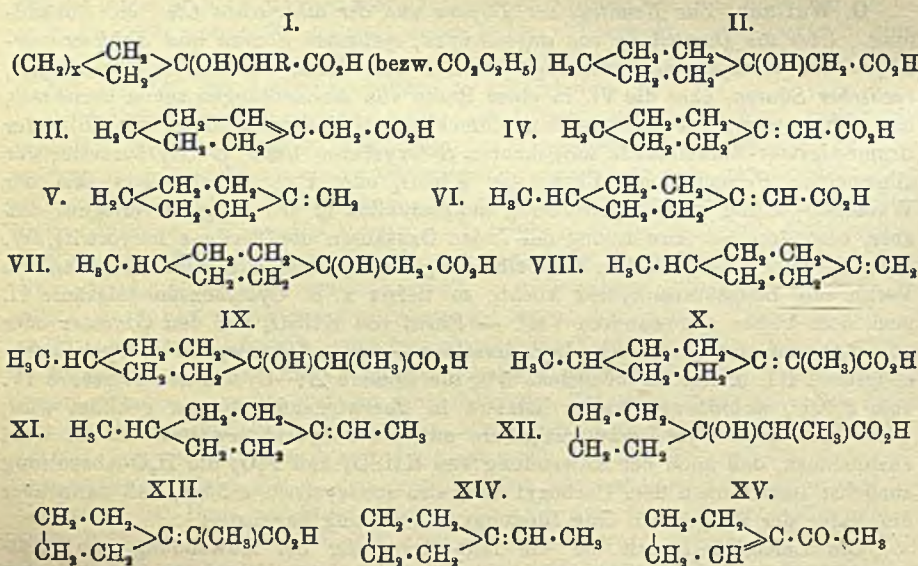
O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 99. Abhandlung. *Über die Darstellung von ungesättigten, cyclischen Säuren und Kohlenwasserstoffen mit semicyclischer Bindung*. 1. Bei den Verss. zur *Darst. ungesättigter, cyclischer Säuren*, über die Vf. in einer Reihe von Abhandlungen schon berichtete, hat sich gezeigt, daß die aus den einfachsten cyclischen Ketonen mit Hilfe der Bromessigester-Zinkmethode aufgebauten β -Oxysäuren bzw. β -Oxysäureester der allgemeinen Formel I. bei Einw. von $KHSO_4$ oder P_2O_5 dazu neigen, bei der Wasserabspaltung die Doppelbindung hauptsächlich in den Ring zu verlegen, daß aber, besonders bei Anwendung der freien Oxysäuren die Tendenz hervortritt, W. unter B. einer semicyclischen Doppelbindung abzuspalten, falls man die genannten Verbb. mit Essigsäureanhydrid kocht; so liefert z. B. Cyclohexanolessigsäure II. nach dem bisher angewandten Verf. — Einw. von $KHSO_4$ auf den Oxyester oder von P_2O_5 auf eine benzolische Lsg. desselben — ganz überwiegend Δ^1 -Cyclohexanolessigsäure III. u. nur zu höchstens 5% die isomere $\Delta^{1(7)}$ -Cyclohexanolessigsäure IV. vom F. 91°, wohingegen wieder letztere in überwiegender Menge gebildet wird, wenn man freie Cyclohexanolessigsäure mit Acetanhydrid erwärmt. Es ist wohl anzunehmen, daß auch bei Anwendung von $KHSO_4$ und P_2O_5 die H_2O -Abspaltung zunächst immer nach dem Carboxyl hin, also semicyclisch erfolgt, daß dann aber die Natur der Reagenzien eine Bindungsverschiebung begünstigt.

Die Leichtigkeit, mit der die H_2O -Abspaltung bei Anwendung von Acetanhydrid erfolgt, ist bei den verschiedenen Oxysäuren recht verschieden, so daß sich keine ganz allgemeine gültige Vorschrift geben läßt; gelegentlich läßt sich neben der Abspaltung von H_2O auch eine solche von CO_2 u. damit die B. geringerer oder größerer Mengen ungesättigten KW-stoffs beobachten. Zur H_2O -Abspaltung

mittels Acetanhydrid lassen sich natürlich auch die Ester der Oxy Säuren verwenden; wiederholt hat Vf. aber beobachtet, daß bei längerem Kochen der Oxy Säureester mit Essigsäureanhydrid hochsd. Verbb., wahrscheinlich Acetylverbb. der Ester, entstehen.

2. Schon früher ist die Beobachtung gemacht worden, daß die fraglichen ungesättigten cyclischen Säuren, auch wenn sie die Äthylenbindung im Ringe haben, dazu neigen, bei CO_2 -Abspaltung in KW-stoffe mit semicyclischer Doppelbindung überzugehen, wenn sich die Rk. unter sorgfältigem Ausschlusse von Feuchtigkeit vollzieht. Die Annahme, daß dabei eine Bindungsverschiebung erfolgt, erhält dadurch eine willkommene Stütze, daß sich jetzt hat zeigen lassen, daß die Säuren, welche schon eine semicyclische Doppelbindung haben, bei der CO_2 -Abspaltung in trockenem Zustande KW-stoffe von gleichem Verhalten liefern, wie die isomeren SS. mit der Äthylenbindung im Ringe. Im übrigen hat sich ergeben, daß in allen bisher beobachteten Fällen die SS. mit semicyclischer Doppelbindung höheren F. haben als die Isomeren mit der Äthylenbindung im Ringe.

3. Anfangs ist die unliebsame Erfahrung gemacht worden, daß bei der Verseifung der Oxyester weitgehende hydrolytische Spaltung unter Rückbildung von Keton (oder dem zugehörigen Alkohol) eintreten kann. Im Laufe der Untere. hat sich herausgestellt, daß die Leichthydrolysierbarkeit der Oxyester keine ganz allgemeine Erscheinung ist, denn die einfachsten cyclischen Oxy Säuren, wie die Pentanol-, Hexanol-, p-Methylhexanolessigsäure u. -propionsäure lassen sich in guter Ausbeute durch Verseifen der zugehörigen Ester gewinnen. Diejenigen Oxy Säuren, deren Ester beim Verseifen der hydrolytischen Spaltung unterliegen, zerfallen beim Erhitzen leicht in Keton und Fettsäure, während die sich als sehr beständig erweisenden Oxy Säuren, wenn sie im Wasserstoffstrom langsam trocken destilliert werden, zunächst die ungesättigte S., vielfach aber sogleich unter CO_2 -Abspaltung Kohlenwasserstoffe, u. zwar vorzugsweise solche mit semicyclischer Doppelbindung, liefern.



4. Die Abwandlung der ungesättigten KW-stoffe mit semicyclischer Doppelbindung in ringungesättigte extracyclische Ketone (LIEBIGs Ann. 360. 39; C. 1908. I. 2160), die bisher nur für hexacyclische Verbb. durchgeführt worden war, ist nun

auch auf andere Ringsysteme übertragen und für den einfachsten Fall eines Fünfringsystems verwirklicht worden (s. Acetylcyclopentan).

Experimentelles. 1. Über die Darstellung der $\Delta^{1(7)}$ -Cyclohexen-essigsäure IV. B. Man kocht je 5 g Hexanolessigsäure (LIEBIGS Ann. 347. 329; C. 1906. II. 600) mit 7 g Acetanhydrid 3 Stdn. lang unter Rückfluß, gießt nach dem Erkalten in W. und destilliert mit Wasserdampf, wobei die sofort im Kühlrohr erstarrende Säure vom F. 91° übergeht; als Nebenprodd. treten auf geringe Mengen der isomeren Δ^1 -Hexen-essigsäure u. auch etwas Methenhexan. $\Delta^{1(7)}$ -Cyclohexen-essigsäureamid, F. 147 – 148° . — Methenhexan V. B. durch langsame Dest. der trocknen S. vom F. 91° im Wasserstoffstrom; Kp. 103° , D.¹⁹ 0,802, n_D^{19} = 1,4499 (LIEBIGS Ann. 359. 291; C. 1908. I. 2156).

2. Über die Darstellung der $\Delta^{4(6)}$ -1,4-Methylcyclohexen-essigsäure (VI.). Beim Verseifen des durch Kondensation von 1,4-Methylhexanon, Bromessigester und Zink entstehenden 1,4-Methylcyclohexanolessigesters (LIEBIGS Ann. 347. 344; C. 1906. II. 602) entsteht in überwiegender Menge die in Lg. fast unl. α -Modifikation (F. 141°) der 1,4-Methylcyclohexanolessigsäure (VII.); die in geringerer Menge gebildete β -Säure schm. wasserfrei bei 89 – 90° , nimmt aber leicht Krystallwasser auf und schm. dann, wasserhaltig, bei 48 – 50° . Bei der trocknen Dest. spaltet die α -Säure W. ab, und neben wenig ungesättigter S. entsteht hauptsächlich 1,4-Methylmethenhexan (VIII.); dieses erwies sich als in jeder Hinsicht identisch mit dem aus der Δ^4 -Methylcyclohexen-essigsäure vom F. 42 – 43° erhältlichen KW-stoff.

Die α - und β -Methylcyclohexanolessigsäure liefern beim Kochen mit Acetanhydrid dieselbe 1,4-Methylcyclohexen-essigsäure (VI.), jedoch verschieden leicht: während bei der α -Säure (5 g) $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Acetanhydrid (6 g) genügt, muß man die β -Säure zweckmäßig 3 Stdn. lang und das rohe, trockne Gemisch von α - und β -Säure 2 – $2\frac{1}{2}$ Stdn. lang mit Essigsäureanhydrid erhitzen; die mit Wasserdampf übertriebene ungesättigte S. krystallisiert aus verd. A. in harten, in k. W. swl., in Lg. ll. Nadeln vom F. 63 – 64° . Amid glänzende Blättchen (aus Methylalkohol), F. 121 – 122° ; zl. in Ä. Bei der Oxydation der bei 63 – 64° schm. S. tritt 1,4-Methylcyclohexanon auf, daneben entstehen Oxalsäure und eine in Bzl. swl. S. vom F. etwa 140° .

3. Über die Kondensation von 1,4-Methylcyclohexanon mit α -Brompropionsäureester, mitbearbeitet von Mahlon Bentschler. Auch der Methylcyclohexanolpropionsäureester (LIEBIGS Ann. 360. 52; C. 1908. I. 2161) liefert beim Verseifen in sehr guter Ausbeute Cyclomethylhexanolpropionsäure (IX.) in zwei Modifikationen; die in überwiegender Menge entstehende Modifikation, Krystalle aus Bzl. und Lg. oder aus verd. Aceton, schm. bei 110 – 111° , die leichter l. und niedriger schm. Modifikation ist schwer zu reinigen und noch nicht näher untersucht. Beim Kochen mit Acetanhydrid liefert die bei 110° schm. Oxyssäure die mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtige sem. Cyclo-1,4-methylhexenpropionsäure (X.), die durch $KMnO_4$ zu 1,4-Methylcyclohexanon oxydiert wird und sich beim langsamen Destillieren im Wasserstoffstrom in CO_2 u. 1,4-Methylcyclohexanäthan (XI.), Kp. 152 – 153° , D.²¹ 0,810, n_D^{21} = 1,4571, spaltet, dem aber auch etwas von einem isomeren KW-stoffe beigemischt sein kann. Denselben KW-stoff erhält man bequem auch bei langsamer trockner Dest. der Cyclomethylhexanolpropionsäure; er gibt in nahezu theoretischer Ausbeute ein Nitrosochlorid, Krystalle (aus Ä. und etwas Methylalkohol), F. 108 – 110° (Blaufärbung), das sich mit Piperidin zu einem bei 127 – 128° schm. Nitropiperidid und mit Na-Acetat in Eg.-Lsg. zum Oxim des Δ^2 -Tetrahydro-p-acetyltohuols, F. 117° , umsetzt.

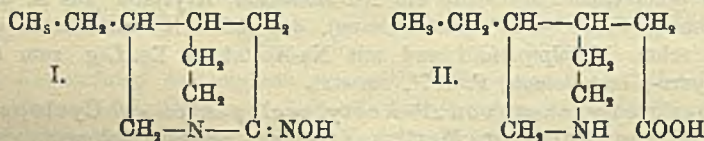
4. Über die Synthese von Δ^1 -Acetylcyclopentan aus Cyclopentanon, mitbearbeitet von Kurt von Martius. Der aus reinem Cyclopentanon, Brom-

essigester und Zink dargestellte *Cyclopentanolpropionsäureester* (XII.) geht beim Erwärmen mit KHSO_4 auf 150° in den ungesättigten Ester über, aus dem sich jedenfalls ein Gemenge der bindungsisomeren Cyclopentenpropionsäuren gewinnen läßt; dagegen liefert die aus einem Gemisch von Bzl. und Lg. krystallisierende freie *Cyclopentanolpropionsäure*, F. $58-59^\circ$, bei 2-stdg. Kochen mit Acetanhydrid neben erheblichen Mengen KW-stoff die *semicyclische Cyclopentenpropionsäure* (XIII.), Krystalle (aus Methylalkohol), F. $107-108^\circ$, die ebenfalls mit Wasserdampf flüchtig ist und durch KMnO_4 zu Cyclopentanon oxydiert wird. Die krystallisierte ungesättigte S. liefert bei der trocknen Dest. wesentlich *Äthylidencyclopenten* (XIV.), Kp. $113-117^\circ$ (Hauptmenge 114°), $D_{20}^{20} 0,8020$, $n_D^{20} = 1,4481$; das aus diesem entstehende Nitrosochlorid gibt mit Piperidin ein *Nitrolpiperidid*, F. 110° , und beim Kochen mit Na-Acetat in Eg.-Lsg. das *Oxim des Acetylcyclopentens*, Krystalle (aus verd. Methylalkohol oder Lg.), F. $90-91^\circ$; Benzoylverb. F. $116-117^\circ$. Das aus dem Oxim durch Kochen mit verd. H_2SO_4 gewonnene und durch das Semicarbazon gereinigte *Acetylcyclopenten* (XV.), Kp. $173-174^\circ$, $D_{20}^{20} 0,948$, $n_D^{20} = 1,4749$; Semicarbazon F. (je nach Erhitzen) $203-204^\circ$ bis 211° , hat ausgesprochenen Benzaldehydgeruch und ist identisch mit der durch Oxydation von Δ^1 -Cyclohexenessäure in kleiner Menge entstehenden Verb. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (LIEBIGS Ann. 359. 310; C. 1908. I. 2157).

Das dem Äthylidencyclopenten isomere *Äthylcyclopenten* (Formel nebenstehend) läßt sich aus dem aus Cyclopentanon und Jodmethyl nach GRIGNARD erhältlichen *Äthyl-1-cyclopentanol-1*, campherartig riechende Fl., Kp. $155-157^\circ$, $D_{20}^{20} 0,916$, $n_D^{20} = 1,4528$, durch Erwärmen mit ZnCl_2 auf dem Wasserbade darstellen; Kp. $107-110^\circ$ (Hauptmenge 108°), $D_{20}^{20} 0,7975$, $n_D^{20} = 1,4426$. Der KW-stoff, der ebenfalls höhere Mol.-Refr. zeigt als der isomere mit der Äthylenbindung im Ringe, liefert leicht ein Nitrosochlorid, das durch HCl-Abspaltung in das Oxim eines vom Acetylcyclopenten verschiedenen Ketons, wahrscheinlich wohl des Δ^1 -Äthyl-1-cyclopentanons-2, übergeht. (LIEBIGS Ann. 365. 255-77. 26/4. [6/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Zyg. von Jakubowski und St. v. Niementowski, *Über Säuren des 8,8'-Dichinolyls*. Die Vff. geben einen Auszug aus ihrer bereits anderweitig veröffentlichten Arbeit (S. 1010). (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 219-21. Febr. Lemberg. Lab. f. allgem. Chem. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Paul Babe, *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide*. X. *Über die Spaltung der Ketone aus Chinabasen*. (IX. vgl. S. 1241.) Vf. bespricht zunächst die bei der gemäßigten Oxydation von Chinaalkaloiden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3655; 41. 62; C. 1907. II. 1749; 1908. I. 964) erhaltenen Resultate und erläutert die Methode des Abbaues derselben über die hierbei erhaltenen Ketone an dem Chinin. Analog der Spaltung von Cinchonin in Cinchoninsäure und α -Oximino- β' -vinylchinuclidin unter Einw. von salpetriger S. (vgl. l. c.) ließ sich das Chininon in Chininsäure u. dieselbe Oximinoverb., das Hydrocinchonin in Cinchoninsäure und α -Oximino- β' -äthylchinuclidin (I), das bei der Hydrolyse Cincholoipon (II.) und Hydroxylamin lieferte, spalten. Durch den Abbau dieser Ketone sind die Unterss. über die Kon-



Experimenteller Teil. Als Ausgangsmaterial diente *Cinchonin purissimum* (frei von Hydrocinchonin) und *Cinchonidin purum*, das nach HESSE (LIEBIGS Ann. 205. 196 [1880]) gereinigt wurde u. dann bei 201—203° schm., keine Fluoreszenzkr. mehr gab und in Chlf. $[\alpha]_{D^{20}} = -79,4^{\circ}$ zeigte. — *Methylcinchotoxin*, B. aus Cinchonin- oder Cinchonidinjodmethylat durch Kochen in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat (vgl. RABE und RITTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2770; C. 1905. II. 1186); das aus Ä. erhaltene Präparat ist stark hygroscopisch, verliert aber seine Hygroscopizität beim Umschmelzen unter W.; diese Veränderung beruht wahrscheinlich auf Aufnahme von Krystallwasser; würfelförmige Krystalle, aus absoluten Äther + Ligroin (Kp. 40—60°, F. 74—75°; $[\alpha]_{D^{20}} = +35,28^{\circ}$ (c = 2,2250; in Chlf.) (aus Cinchonin); $[\alpha]_{D^{20}} = +37,97^{\circ}$ (c = 2,1425; in Chlf.) (aus Cinchonidin). — *Jodmethylat*, schwach rötlichgelbe Nadeln, aus W., F. 197° (scharf). — *Phenylhydraxon*, B. in 20%ig. Essigsäure auf dem Wasserbade; in A. scheint die Umsetzung mit Phenylhydrazin nicht glatt zu erfolgen; gelbe, derbe Krystalle, aus Methylalkohol, F. 150° unter vorherigem Sintern, l. in SS. mit intensiv gelbroter Farbe. — *Semicarbazon*, $C_{21}H_{27}ON_5$, B. in A. bei Zimmertemp.; weiße Flocken, aus wenig A. + W., sintert von 204° ab, schm. bei 210° unter Zers. — *Pikrat*, $C_{26}H_{27}O_8N_5$, gelbe Krystalle, aus h. A., sintert von 95° ab, ist bei 120° geschm. — *Pikrolonat*, $C_{30}H_{33}O_6N_6$, gelbe, in Drusen angeordnete Nadelchen, aus A., F. 152—153°. (LIEBIGS Ann. 365. 366—76. 21/3. [27/2.] Jena. Chem. Lab. der Univ.)

BUSCH.

Paul Rabe und Wilhelm Schneider, *Zur Kenntnis der 1,2-Hydramine*. I. Über 2-Piperido-1-phenyläthanol-(1). Da die Umlagerung der Chinaalkaloide in Chinatoxine (vgl. vorstehendes Referat) von Narkotin in Narcein und in Nornarcein (vgl. FREUND und FRANKFORTER, LIEBIGS Ann. 277. 20; C. 93. II. 925; RABE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3280; C. 1907. II. 918) und ähnliche Rkk. alle im Sinne obigen Schemas verlaufen, hat es den Anschein, als ob 1,2-Hydramine

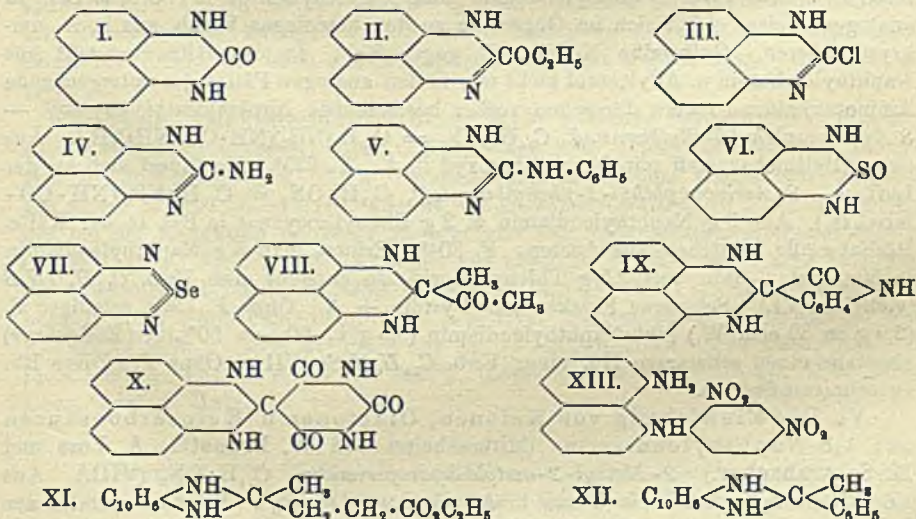
(α -Hydramine) der allgemeinen Formel: $\text{>C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{N}<$ eine mehr oder weniger ausgesprochene Fähigkeit zur Abstoßung des N besitzen; Vf. bezeichnet die sich dabei abspielende Rk. kurz als *Hydraminspaltung*. Bei der Bedeutung derselben für die analytische Bearbeitung von Alkaloiden etc. schien eine vergleichende Unters. von 1,2-Hydraminen geboten. Vf. hat deshalb zunächst das 2-Piperido-1-phenyläthanol-(1), $C_6H_5\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}<\begin{matrix} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \end{matrix}>\text{CH}_2$, auf seine Beständigkeit

hin geprüft. Während es weder beim Erhitzen seines Sulfats, noch beim Kochen seiner essigsaurer Lsg., noch beim Erhitzen seines Jodmethylats mit Natriumacetat in essigsaurer Lsg. eine Spaltung erleidet, unter diesen Reaktionsbedingungen also zum Unterschied von den Chinaalkaloiden resistent ist, zerfällt sein Jodmethylat beim Kochen mit starker KOH wenigstens teilweise unter Abspaltung von HJ in Acetophenon und N-Methylpiperidin.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von Fritz Braasch.) 2-Piperido-1-phenyläthanol-(1), $C_{18}H_{21}ON$, B. bei der Reduktion des Piperidoacetophenons (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 872; C. 1908. I. 1706) mit Hilfe von Na und A.; farblose Krystalle, aus Lg. (Kp. bis 40°), F. 67—68°; Kp.₃₀ 188° (F. g. i. D.); ll. in A. und Ä.; wl. in W. und Lg.; mit Wasserdämpfen ist es, wenn auch nur schwer, flüchtig; besitzt einen charakteristischen, an die Campherbasen erinnernden Geruch. In seiner Mutterlauge befindet sich eine ölige Substanz, deren Unters. noch aussteht. *Neutrales Sulfat*: weiße Krystallnadeln, F. 140°; *Pikrat*: gelbe, prismatische Nadeln, F. 135°; zwl. in A.; *Pikrolonat*: orange gefärbte Nadeln, aus A., F. 163°; *Chloroplatinat*: braungelbe Krystallschuppen, F. 194—195°; *Jodmethylat*, $C_{14}H_{19}ONJ$, farb-

lose Nadeln, aus 1 Vol. A. + 2 Vol. Essigester, F. 136–137°, färbt sich an der Luft gelb. (LIEBIGS Ann. 365. 377–82. 21/3. [27/2.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)
BUSCH.

Franz Sachs, *Über Ringschlüsse in Peristellung der Naphthalinreihe.* (Erste Abhandlung. Fortsetzung von S. 1409.) IV. 1,8-Naphthylendiamin u. Kohlensäurederivate. (Mitbearbeitet von Bruno Mylo, J. Damm und A. Voss.) *Dihydroperimidon-2* (cycl. peri-Naphthylharnstoff), $C_{11}H_8ON_2$ (I). Entsteht aus Naphthylendiamin mit Phosgen in Bzl.-Toluol-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. (Mx.*), oder mit Chlorkohlensäureester (D.*) oder Kohlensäureester (V.*) beim Erhitzen oder mit Salzsäure und Kaliumcyanat in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. (D.*). Weiße Krystalle aus Eg. oder aus viel A. oder Bzl. F. 304–305°; swl. in den meisten Lösungsmitteln. Zur Darst. bringt man am besten 1,6 g Diamin in 100 g W. und 5 cem verd. Salzsäure in Lsg. und versetzt mit 1,8 g Kaliumcyanat. — *2-Äthoxyperimidin*, $C_{13}H_{13}ON_2$ (II). Aus Naphthylendiamin mit der berechneten Menge Orthokohlensäureester bei 140–180°. Weiße Nadeln aus 70° h. A. Färbt sich leicht grün. F. 125° (V.*); sl. in A., Ä., Bzl. und in verd. SS. — $C_{13}H_{13}ON_2$, HCl. Weißer Nd. aus alkoh. Lsg. Zers. sich gegen 300°; sl. in W. — Sulfat. Weiße Nadeln. F. 192°; sl. in W. Das Äthoxyperimidin liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure leicht Dihydroperimidon-2. — *2-Chlorperimidin*, $C_{11}H_7N_2Cl$ (III). Aus



1,5 g Perimidon und 5 cem $POCl_3$ im Rohr bei 130° (4 Stdn.). Graugrüne Blättchen aus Aceton. F. 194° (D.*). Beim Verschmelzen von Dihydroperimidon mit Phthalsäureanhydrid entstehen eine gelbe und eine tiefblaue Verb., die beide noch nicht aufgeklärt sind. Der entsprechende Thioharnstoff (siehe unten) liefert mit Phthalsäureanhydrid eine schwarzbraune Substanz. — *Dihydrothioperimidon-2* (cycl. peri-Naphthylenthioharnstoff), $C_{11}H_8N_2S$ (analog I). Aus gleichen Mengen Naphthylendiamin und CS_2 in A. beim Stehen oder Erhitzen. Blättrige Krystalle aus Eg. oder Nitrobenzol; swl. in den übrigen Lösungsmitteln. Sublimiert ohne zu schm. Entsteht auch aus Naphthylendiamin in Eg. mit xanthogensaurem Kalium (D.*) oder auch mit Rhodan ammonium (s. unten).

V. Naphthylendiamin und schwefel- (bezw. selen-) haltige Ver-

*) Vgl. die Fußnote auf S. 1410.

bindungen. (Mitbearbeitet von J. Damm.) *2-Aminoperimidin*, $C_{11}H_9N_3$ (IV.), entsteht neben dem vorher erwähnten Thioharnstoff aus 5 g Naphthylendiamin in 50 ccm absol. A. mit 2,7 g Ammoniumrhodanat beim Erhitzen bis auf 160° . Das Aminoperimidin löst sich beim Auskochen mit W. Krystalle aus A. F. 239° ; l. in W. und A. — $(C_{11}H_9N_3)_2H_2SO_4$; swl. in W. (1 : 2000). Ohne F. — Acetat; l. in W. und A. — $C_{11}H_9N_3, HNO_3$; wl. Ohne F. — $C_{11}H_9N_3, HCl$. Weißer Nd.; wl. F. 282° . — $C_{11}H_9N_3, C_6H_5O_7N_3$. Rote Blättchen aus wss. Lsg. Ohne F. — Platinat. Brauner Nd. ohne F. — *Phenyl-8-aminonaphthyl-1-thioharnstoff*, $C_{17}H_{15}N_3S = C_{10}H_6(NH_2)_2(NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5)^1$. Aus 1,5 g Naphthylendiamin in 50 ccm Bzl. mit 2,5 g Phenylsenföf beim Stehen. F. 238° . Ziemlich unbeständig. — *2-Anilino-perimidin (Phenyl-1,8-naphthylenguanidin)*, $C_{17}H_{13}N_3$ (V.). Aus gleichen Mengen Naphthylendiamin und Phenylsenföf in Bzl. bei 12-stdg. Kochen. Weiße Blättchen aus A. F. 245° . — $C_{17}H_{13}N_3, C_6H_5O_7N_3$. Roter Nd. — *o-Tolyl-8-aminonaphthyl-1-thioharnstoff*, $C_{18}H_{17}N_3S$. Aus je 2 g o-Tolylsenföf u. Naphthylendiamin in 50 ccm Bzl. in der Kälte. F. 229° . — *o-Toluidinoperimidin*, $C_{18}H_{15}N_3$ (analog V.). Aus Naphthylendiamin und Tolylsenföf in Bzl. Durch 72-stdg. Erhitzen. Krystalle aus Aceton. F. $240-241^\circ$. — *p-Tolyl-8-aminonaphthyl-1-thioharnstoff* entsteht analog. F. 259° . — *2-p-Toluidinoperimidin* entsteht ebenfalls analog. Krystalle aus Aceton. F. 247° . — *Allyl-8-aminonaphthyl-1-thioharnstoff*, $C_{14}H_{15}N_3S = C_{10}H_6(NH_2)(NH \cdot CS \cdot NHC_3H_5)$. Aus 1,5 g Naphthylendiamin und 1 g Allylsenföf in 50 ccm Bzl. in analoger Weise. Läßt sich im Gegensatz zu den homologen Verb. aus h. A. umkrystallisieren. Gelbweiße Nadeln. F. gegen 300° . In der Hitze entsteht aus Naphthylendiamin u. Allylsenföf nicht wie in den analogen Fällen das entsprechende Aminoperimidin sondern der schon vorher beschriebene *Naphthylenthioharnstoff*. — *8-Aminonaphthyl-1-allylharnstoff*, $C_{14}H_{15}ON_3 = C_{10}H_6(NH_2)(NH \cdot CO \cdot NHC_3H_5)$. Aus dem Allylthioharnstoff mit Quecksilberoxyd in A. F. 225° . Verändert sich an der Luft. — *8-Aminonaphthyl-1-phenylharnstoff*, $C_{17}H_{15}ON_3 = C_{10}H_6(NH_2)(NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5)$. Aus 3 g Naphthylendiamin u. 2 g Phenylisocyanat in Bzl. in der Kälte. Rötlichweiße Blättchen aus Aceton. F. 304° . Erhitzt man 3 g Naphthylendiamin in 50 g Bzl. 6 Stdn. mit 2,5 g Thionylchlorid, so entsteht eine *Verb. C_{10}H_5ON_3S* (vielleicht VI.). Schwarze Flocken aus Pyridin + Ä. Ohne F. Mit seleniger S. (2,9 g in 30 ccm W.) gibt Naphthylendiamin (3,5 g in 50 ccm 50%iger Essigsäure) ebenfalls einen schwarzen Nd. einer *Verb. C_{10}H_5N_2Se* (VII.). Ohne F. Diese Rk. ist sehr empfindlich.

VI. Die Einwirkung von Ketonen, Diketonen u. Ketocarbonsäuren auf 1,8-Naphthylendiamin. (Mitbearbeitet von W. Brunetti, A. Voss und M. Schwabacher.) *2-Methyl-2-acetyldihydroperimidin*, $C_{14}H_{14}ON_3$ (VIII.). Aus 1,6 g Naphthylendiamin in 5 ccm h. A. mit 0,9 g Diacetyl. Weiße Krystalle aus A. oder Chlf. F. $181-183^\circ$; ll. in Aceton, zll. in Chlf., A. und Bzl., zwl. in Ä. u. Lg., swl. in W. (B.*). Pikrat, swl. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_9N_4$. Fächerförmig angeordnete Nadeln aus 50%igem A.; ll. in h. A., Bzl., Ä., unl. in Lg. Sintert bei 145° . F. $147-149^\circ$ (B.*). — *Oximchlorhydrat*, $C_{14}H_{11}ON_3, HCl$. Gelbe Nadeln. Zers. sich bei ca. 300° ohne scharfen F.; l. in A. u. Eg., ll. in W. (B.*). — *Semicarbazon*, $C_{15}H_{17}ON_3$, Krystalle aus verd. A. F. $224-226^\circ$; zll. in Eg. und A. (B.*). — *Asin*, $C_8H_8N_6$. Rosagefärbte Krystalle. F. 229° unter Zers.; ll. in Chlf. (B.*). — *Benzalverb.* Chlorhydrat, $C_{21}H_{18}ON_3, HCl$. Aus Methylacetyldihydroperimidin u. Benzaldehyd in A. beim Einleiten von HCl. Braungelbes, amorphes Pulver ohne scharfen F.; wl. in allen Lösungsmitteln (B.*). — *Verb. C_{18}H_{18}ON_3* (IX.). Aus 1,5 g Isatin in 30 ccm h. A. mit 1,6 g Naphthylendiamin in 5 ccm h. A. beim Kochen. Sintert bei 170° , schm. bei 181° zum ersten Male und schließlich bei 254° ; zll. in Eg., A., Chlf. und Bzl.; swl. in Ä. und Lg. H_2SO_4 löst dunkelviolett (B.*). — *Verb. C_{14}H_{10}O_2N_4* (X.). Aus 1,6 g Naphthylendiamin in 200 ccm

W. + etwas Eg. und 1,5 g Alloxan beim Kochen. Nd. feiner Nadeln. Sehr empfindlich. Konz. H_2SO_4 löst violett (V.*).

Acetylperimidin, $C_{14}H_{13}ON_2$ (Seite 1411, Formel VIII.). Aus 6 g Naphthylendiamin und 20 g Acetessigester beim Kochen ohne Lösungsmittel. Gelbe Nadeln aus A. F. 267°; zwl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schwach basisch. Aus Eg. krystallisiert die freie Base wieder aus. — $C_{14}H_{13}ON_2, HCl$ (SCH.*). — *Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{18}N_4$. Gelber, krystallinischer Nd. F. 195°. — *2-Methyl-dihydroperimidylessigsäureäthylester*, $C_{16}H_{18}O_3N_2$ (Seite 1411, Formel VII.). Aus 5 g fein verriebenen Naphthylendiamin u. 4,5 g Acetessigester bei gewöhnlicher Temp. Weiße Nadeln aus A. F. 97°; unl. in W. und Alkalien; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. (SCH.*). — Sulfat: gelbe Nadeln; ll. in k. W. Zers. sich über 260°. — Oxalat. Krystalle aus W. Sintert bei 232°. F. 241°. Zerfällt bei 150—160° in Essigsäureester u. *Methylperimidin*. Letzteres entsteht auch aus Naphthylendiamin u. 4,5 g Acetessigester beim Kochen mit 10%iger Salzsäure. — *Methyldihydroperimidylessigsäuremethylester*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$. Aus Naphthylendiamin u. Acetessigsäuremethylester in der Kälte. Weiße Nadeln aus A. F. 145° (SCH.*). — *Methyldihydroperimidylpropionsäureester* (XI.). Aus 3 g Naphthylendiamin und 2,9 g Lävulinsäureäthylester in der Kälte. Weiße Nadeln aus Alkohol. F. 102° (SCH.*). Mit Acetylaceton liefert Naphthylendiamin in der Kälte und in der Hitze unter Abspaltung von Aceton *Methylperimidin* u. event. daneben *Dimethyldihydroperimidin*. Mit Benzoylaceton entsteht analog neben Methylperimidin *Methylphenyldihydroperimidin* (XII.), das auch aus Acetophenon erhalten werden kann. Krystalle aus verd. A. F. 213°.

Anhang. (Mitarbeitet von Bruno Mylo u. Georg Meyerheim.) *Dibenzol-sulfo-1,8-naphthylendiamin*, $C_{22}H_{18}O_4N_2S_2$. Aus 15 g Naphthylendiamin in 150 ccm Bzl. mit 26,2 g K_2CO_3 u. 33,6 g Benzolsulfochlorid auf dem Wasserbad. Krystalle aus absol. A. F. 192,5° (MY.*). Liefert mit Diazobenzolsulfosäure einen Azofarbstoff der bei der Reduktion mit $SnCl_2$ in salzsaurer Lsg. *Dibenzolsulfotriaminonaphthalin* (1,4,8), $C_{22}H_{18}O_4N_6S_2$, liefert. Krystalle aus absol. A. F. 200° unter Zers. (MY.*). — *2,4-Dinitrophenyl-8-aminonaphthyl-10-amin*, $C_{16}H_{11}O_4N_4$ (XIII.). Aus 2 g Dinitrochlorbenzol, 1,6 g Naphthylendiamin und 2 g kryst. Natriumacetat in 40 ccm A. beim Kochen (3 Stdn.). Rote Krystalle aus Eg. F. 203,5—204°; ll. in Chlf., Bzl., wl. in A. und Ä., unl. in W. u. Lg. (ME.*). (LIEBIGS Ann. 365. 135—66. 21/3. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Kossel und F. Weiss, *Über die Einwirkung von Alkalien auf Proteinstoffe*. I. Mitteilung. Wird *Clupein* längere Zeit mit NaOH oder Barytwasser bei Zimmer-temperatur stehen gelassen, so nimmt das optische Drehungsvermögen der Lsg. allmählich ab. Höhere Proteinstoffe, wie Leimlg., gleicher Einw. ausgesetzt, zeigen die gleiche Erscheinung. Neben der Änderung der Konstitution, wie bei der Säurespaltung, ist bei der Einw. der Alkalien auf das Clupein eine Änderung der Konfiguration des Proteinmoleküls möglich, indem ein Teil desselben racemisiert wird. Diese teilweise Racemisierung wird bewiesen durch die Entstehung von inaktivem Arginin und inaktivem Ornithin. Läßt man ferner Barythydrat in wss. Lsg. längere Zeit bei 40° auf Clupein einwirken, so bildet sich dl-Ornithin. Die Verss. zeigen, daß dieser Körper, wie auch das d-l-Arginin nicht durch nachträgliche Racemisierung von d-Arginin oder d-Ornithin entstanden sein können, sondern man muß annehmen, daß die Argininsgruppe der Racemisierung leichter zugänglich ist, so lange sie im Proteinmolekül gebunden ist. Dieselben Schlußfolgerungen ergeben sich für den Leim. Einw. wss. NaOH auf Leim liefert ein anscheinend inaktives Peptongemisch, das bei der Spaltung durch sd. verd. Säuren inaktives Arginin liefert. Die Verss.

geben die Möglichkeit, gewisse Teile des Proteinmoleküls zu racemisieren, so lange sie sich im Zusammenhang mit anderen befinden.

10 g Clupeinsulfat in 200 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH gel. zeigte in 6 Tagen bei 40° eine Abnahme der Drehung von $-2,3^\circ$ auf $-0,2^\circ$. Es findet dabei keine B. von Ornithin statt. Nach Hydrolyse der Reaktionsprodd. mit wss. H_2SO_4 wurde d-l-Argininnitrat (F. 218° uncorr.) gewonnen, wie auch das d-l-Argininpikrolonat (F. 238° uncorr.). — Bei Digestion von 100 g Leim mit 2 l $\frac{1}{2}$ -n. NaOH während 19 Tagen im Brutschrank sank die Drehung von $-5,84$ auf $-0,54$. Nach Säurehydrolyse der Reaktionsprodd. wurde das Nitrat des d-l-Arginins gewonnen. — Wurde 1 g Arginincarbonat mit 12 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH bei Brutofentemperatur digeriert, so erfolgte keine oder nur sehr geringe Racemisierung. Nach mehreren Monaten war der größte Teil des Arginins unter B. von Ornithin zersetzt. Zur Isolierung des Ornithins diente das Acetat, F. 161—162°. Dasselbe Ergebnis ist bei der Einw. des Barythydrats bei 40° auf Arginin. — Bei Einw. von Barythydrat auf Clupein (100 g Clupeinsulfat mit einer Lsg. von 224 g $Ba(OH)_2$ in 2 l W. 20 Tage bei 37°) bildet sich Ornithin. Isoliert wurde das d-l-Ornithinsulfat ($C_6H_{11}N_2O_2$), H_2SO_4 . F. 213°; dieses wurde in die d-l-Ornithursäure (F. 184°) übergeführt. — Neben dem d-l-Ornithin wurde Harstoff aus dem Clupein abgespalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 492—98. 28/4. [31/3.] Heidelberg.)

RONA.

Physiologische Chemie.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens* (Forts. von S. 1169). *Solanum Caayurana* Velloz: Die frischen, reifen, im Mittel 1,066 g schweren, ekel-erregend bitter schmeckenden Früchte enthielten 85,0% W., 3,211% Asche, 0,107% Solanin, 1,345% fettes Öl, 0,67% feste Harzsäure. Die frischen Blätter enthielten 71,43% W., 3,57% Asche, 0,3% Solanin, 1,487% fettes Öl, D.²⁵ 0,899, 0,56% α -, 0,547% β -Harzsäure, 0,425% Tannoid. — *Solanum asperum* Vahl. var. β angustifolium Sendt.: Die frischen Beeren enthielten 75,0% W., 3,2% Asche, 0,365% Solanin, 2,615% fettes Öl, D.²⁵ 0,9579, 1,0% Harz, 1,642% Harzsäure. — *Solanum auriculatum* Ait.: Die frischen Blätter enthielten 67,0% W., 4,0% Asche, 0,558% Solanin, 0,702% amorph Bitterstoff, 0,606% fettes Öl, D.²⁵ 0,9653, 0,136% α -, 2,657% β Harzsäure. Die frischen Beeren enthielten 67,142% W., 2,214% Asche, 0,812% Solanin, 1,477% amorph Bitterstoff, 1,770% fettes Öl, D.²⁵ 0,9277, 1,590% Harzsäure. Die trockenen Blätter enthielten 1,690%, die trockenen Beeren 2,471% Solanin. — *Solanum cernuum* Velloz: Die lufttrockene Wurzel enthielt 28,333% W., 13,333% Asche, 0,0267% Solanin, 0,466% Fett, 0,1% Harz, 1,266% Harzsäure, 0,166% krystallinisches Cernuumin. Die lufttrockenen Blätter enthielten 36,666% W., 9,166% Asche, 0,174% Solanin, 3,4% Fett, D.²⁵ 0,909, 2,266% α -, 1,096% β -Harzsäure. — *Solanum aculeatissimum* Jacq.: Die frischen Beeren enthielten 0,517%, in völlig reifem Zustande 0,157% Solanin.

Solanum aurantiacum Sendt.: Die im Mittel 60 g schweren Früchte enthielten 78,522% W., 0,622% freie S., 6,900% goldgelbes Öl, 6,268% Glucose, 3,305% Extrakt etc., 4,290% Asche. — *Solanum Peckoltii* Damm. et Loesen: Die reifen, im Mittel 28 g schweren Beeren enthielten 74,452% W., 1,824% Asche, 0,019% Solanin, 8,397% fettes Öl, D.²⁵ 0,8523, 0,833% Harzsäure, 5,774% Glucose, die unreifen Beeren enthielten 0,04% Solanin. Die Blätter enthielten 80,0% W., 0,252% Solanin, 1,260% fettes Öl, 0,168% Harz, 1,532% Harzsäure, 12,620% Extrakt etc., 4,168% Asche. — *Solanum Balbisii* Dun.: Die im Mittel 5,148 g schweren Beeren enthielten 83,082% W., 1,208% orangegelbes, fettes Öl, 0,846% freie S., 5,493% Glucose, 4,370% Extrakt, Samen etc., 3,417% Asche. — *Solz-*

num melongena L. var. Beringela amarella: Die frische, von den Samen befreite Frucht enthielt 89,372% W., 0,495% amorphen Bitterstoff (Beringelid), 0,516% fettes Öl, 0,242% Eiweiß, 0,304% Stärke, 0,832% Glucose, 0,495% Extrakt etc., 1,608% Asche. — Solanum Gilo Raddi: Die im Mittel 28,784 g schwere Frucht enthielt 87,630% W., 0,662% fettes Öl, 0,053% freie S., 0,980% amorphen Bitterstoff, 0,968% Proteinstoffe, 0,925% Glucose, 1,625% Extrakt etc., 7,130% Asche. — Solanum Lycopersicum L.: Die samt Samen im Mittel 5,209 g schwere, unreife Frucht enthielt nach Entfernung der Samen 93,0% W., 0,310% Solanin, 0,495% Harz und Fett, 0,228% Harzsäure, 2,80% Asche, aber keine Glucose. Die samt Samen im Mittel 8,100 g schweren Früchte der gewöhnlichen Tomate enthielten nach Entfernung der Samen 93,210% W., 1,003% freie S., 0,105% Albuminstoffe, 0,727% Harz u. Fett, 0,817% Glucose, 3,712% N-freie Substanz, 2,716% Asche, aber kein Solanin u. keine Harzsäure. Die mit den Samen im Mittel 57 g schweren Früchte der großen Tomate enthielten nach Entfernung der Samen 88,778% W., 0,564% freie S., 0,196% Albumin, 1,203% Harz u. Fett, 0,674% Glucose, 2,7% N-freie Substanz, 2,749% Asche, aber kein Solanin u. keine Harzsäure. — Solanum paniculatum L.: Die im Mittel 0,766 g schweren, reifen Beeren enthielten 64,444% W., 4,309% Asche, 0,06% amorphen Bitterstoff, Spuren von Cumarin, 3,023% fettes Öl, 0,663% Harzsäure. Die frische Wurzel enthielt 33,715% W., 12,286% Asche, 0,003% Solanin, 0,24% amorphen Bitterstoff (Jurubebin), 0,194% fettes Öl, 0,242% Harz, 0,247% Harzsäure. Die frischen Blätter enthielten 70,0% W., 5,0% Asche, 0,0045% Solanin, 0,4% amorphen Bitterstoff, 2,4% Fett, 1,0% Harz, 1,95% Harzsäure.

Solanum insidiosum Mart.: Die Wurzel enthielt 2,345% amorphen Bitterstoff, Jubebin genannt, aber kein Solanin. — Solanum grandiflorum Ruiz et Pavon. var. β pulverulentum Sendt.: Die unreifen Früchte enthielten 0,0035% Grandeflorin u. 0,310–0,317% Solanin, während die völlig reifen Früchte frei von diesen Stoffen waren. — Solanum Juciri Mart.: Die Blüten enthielten 67,142% W., 2,214% Asche, 0,812% Solanin, 1,477% amorphen Bitterstoff, 1,770% fettes Öl, D.²⁵ 0,9277, 1,590% Harzsäure. Die trockenen Blätter enthielten 1,690%; die trockenen Beeren 2,471% Solanin. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 180–207.)

DÜSTERBEHN.

Paul Andrejew, *Über Anaphylaxie mit Eiweiß tierischer Linsen*. Durch Einspritzung von Linseneiweißlsgg. verschiedener Tierarten kann bei Meerschweinchen Anaphylaxie erzeugt werden; diese ist nicht artspezifisch, wie die mit Serum hervorgerufene. Meerschweinchen, die mit Linsen einer Tierart vorbehandelt sind, reagieren mit anaphylaktischen Erscheinungen auch auf Linseneiweiß anderer Tiere, wenn auch nicht regelmäßig. Es scheint überhaupt die Linsen-anaphylaxie nicht so regelmäßig einzutreten, wie die Serumanaphylaxie; bekanntlich lassen sich auch gegen Linseneiweiß nicht so leicht Präcipitine erzeugen, wie gegen Serumeiweiß (UHLENHUTH).

Die Unterss. mit Linseneiweiß zeigen, daß die Verhältnisse bei der anaphylaktischen Rk. ähnlich liegen, wie bei der Präcipitink. Mit Hilfe beider Verff. ist man nicht imstande, das Linseneiweiß der verschiedenen Tiere zu unterscheiden. Es ist also auch durch die anaphylaktische Rk. die Tatsache bestätigt, daß das Linseneiweiß der Tiere biologisch gleichwertig ist. Das Blut- und Linseneiweiß eines u. desselben Tieres ist verschieden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt. 30. 450–62. April.)

PROSKAUER.

O. Porges, *Über Opsonine für Stärke*. Normales aktives Serum zeigt im Vergleich zu inaktiviertem Serum eine die Phagocytose von Stärkekörnern befördernde Wrkg. (Opsoninwrkg.). Diese läßt sich durch Immunisierung mit Stärke nicht steigern. Inaktiviertes homologes, sowie für die verwendeten Leukocyten heterologes

Serum, vielfach auch in aktivem Zustande, hemmt die Phagocytose von Stärke im Vergleich zur Phagocytose ohne Serumwirkung. (Z. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 2. 4—12. 21/4. [10/3.] Wien. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.)

PROSKAUER.

B. Doerr und V. K. Russ, *Studien über Anaphylaxie*. II. *Die Identität der anaphylaktisierenden und der toxischen Substanz artfremder Sera*. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 1525; C. 1908. II. 1269.) Der Grad der Überempfindlichkeit gegen artfremdes Serum kann bei Meerschweinchen gemessen werden durch die Menge des zur Auslösung der Symptome notwendigen intravenös reinjizierten Serums und ist abhängig von der zur Sensibilisierung benutzten Serummenge und von dem zwischen beiden Injektionen liegenden Intervall. Die *anaphylaktisierende Substanz des Serums* (das Antigen) ist identisch mit jener Substanz, die bei der Reinjektion toxisch wirkt (u. Antianaphylaxie erzeugt). Dies erhellt aus der gleichen Abschwächung durch Erhitzen und dem Parallelismus der 3 Funktionen bei solchen Eiweißfraktionen, die aus dem Serum auf chemisch-physikalischem Wege dargestellt werden können. Durch Aussalzen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kann gezeigt werden, daß sowohl die sensibilisierenden als auch die toxischen Eigenschaften beim Rinder- und Pferdeserum an den Globulinen haften, während die Albumine in beiden Richtungen gar nicht aktiv sind oder nur in so verschwindendem Grade, daß dies aus der Unreinheit der Albuminfraktionen erklärt werden kann. In der *anaphylaktischen Rk.* bietet sich somit die *Möglichkeit, die verschiedenen Eiweißkörper voneinander zu unterscheiden*. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 2. 109—32. 21/4. [17/3.] Wien. Bakter. Lab. d. K. K. Militärsanitäts-Komitees.)

PROSKAUER.

Arthur F. Coca, *Über die von Beitzke und Neuberg angenommene synthetische Wirkung der Antifermente*. Vf. hat die Verss. von BEITZKE und NEUBERG (vgl. VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 183. 169; C. 1905. I. 943; 1906. I. 1107) nachgeprüft, u. kommt zu dem Schlusse, daß es fraglich sei, ob die genannten Autoren überhaupt eine Immunisierung gegen das Ferment erzielt hatten. Vf. nimmt es als ziemlich sicher an, daß die gefundene synthetische B. von Disacchariden aus zwei Monosacchariden auf das benutzte Verf. zurückzuführen ist u. nicht auf eine Antifermentwrkg. (Z. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 2. 1—4. 21/4. [9/3.] Heidelberg. Biolog. Abtlg. des Krebsinst.)

PROSKAUER.

Leo Bitter von Zumbusch, *Analyse der Vernix caseosa*. 1. Mitteilung. Vf. untersuchte größere Mengen (1800—2000 g) *Vernix caseosa*. Der Wassergehalt betrug ca. 80,33%. Die Mengenverhältnisse der ätherlösl. Substanz u. Rückstand waren in einzelnen Fällen sehr verschieden. An ätherlösl. Substanz wurde gefunden 47,0—75,4%. Der ätherunl. Anteil, ein gelbliches, weiches Pulver, hatte 13,46—14,53% N, 0,80—0,84% S, 3,26% Asche (0,81% der trocken, wasserfreien Vernix). Die Asche, zum Teil in W. l., reagiert schwach alkalisch, enthielt HCl, H_2SO_4 , keine Phosphorsäure; deutlich Na, Spuren von K, Fe, kein Ca. — Der ätherlösl. Anteil ist von salbenartiger Konsistenz; D. 0,9003, F. 34,0°, E. 29,2°, SZ. 8,11, VZ. 128,9, Ätherzahl 120,79, REICHERT-MEISSLSche Zahl für 5 g 0,720, Jodzahl 47,42. Glycerin vorhanden. Die vom Ä. vollständig befreiten Fettsäuren sind gelb, von wachsartiger Konsistenz, fast geruchlos; F. 53°, E. 40°, Jodzahl 31,3, Ölsäure 41,2%. — Die festen Fettsäuren sind geruchlos, hart, gelb; F. 56,5°, E. 48°, Jodzahl 25,84. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 506—19. 28/4. [6/4.] Wien. Univ.-Lab. f. med. Chemie.)

RONA.

L. Popielski, *Über die Gesetze der Speicheldrüsentätigkeit*. Die Hauptrolle bei der Beeinflussung der Speicheldrüsentätigkeit spielen die physikalischen Eigen-

schaften der betreffenden Körper. Fette, dick- oder zähflüssige Körper rufen nur eine schwache Reizung der Nervenendigungen hervor, infolgedessen auch nur eine geringe Menge eines sehr zähflüssigen Speichels; rasch in die Tiefe der Schleimhaut dringendes Monobutyryn hingegen eine ungeheure Menge fl. wss. Speichels. Die Art der Nahrung spielt nur insofern eine Rolle, als sie im Charakter eines Erregers auftritt. Näheres cf. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 127. 443—73. 14/4. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmak. d. Univ.) RONA.

C. Engler und R. O. Herzog, *Zur chemischen Erkenntnis biologischer Oxydationsreaktionen*. Die Gesamtheit der bekannten Fälle der Einw. des gasförmigen Sauerstoffs auf Verbb. wird unter dem Gesichtspunkt der *Autoxydationstheorie* betrachtet, nach welcher der Sauerstoff an die autoxytablen Stoffe als $\begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix}$ anlagert.

Da die Organismen gasförmigen Sauerstoff aufnehmen und chemisch verarbeiten, muß die erste Phase der biologischen Wrkg. des Sauerstoffs als Autoxydation unter B. von Moloxyden (Additionsprodd. von O_2 u. den autoxydablen Stoffen, den Autoxydatoren) angesprochen werden, u. die sich dabei abspielenden chemischen Vorgänge sind dem allgemein gültigen Schema für dieselben: $A + O_2 \rightleftharpoons AO_2$ ($A =$ direkter oder indirekter Autoxydator) einzuordnen. Die weiteren Oxydationsvorgänge, die Übertragung des Sauerstoffs von den Peroxyden auf die „Acceptoren“ (nach dem Schema $AO_2 + B \rightarrow AO + BO$, wobei B, der Acceptor, zwar nicht autoxydabel ist, aber von AO_2 oxydiert werden kann) sind bisher nicht in annähernd ähnlicher Weise zu klassifizieren. Es erscheint als eine wichtige Aufgabe, jene autoxydablen Stoffe im Organismus genauer kennen zu lernen, deren Peroxyde als Oxydationsmittel zu wirken vermögen und wahrscheinlich mittels Hilfsstoffen und Hilfsrkk. die physiologischen Oxydationen durchführen; sie sind jedenfalls als sehr labil vorzustellen; wahrscheinlich, wenn auch nicht sicher, sind sie den bisher bekannt gewordenen Oxydasen anzugliedern. Jedenfalls wäre es verfrüht, sie unter die Fermente zu reihen. Schon die Unterordnung der als Oxydasen bezeichneten Agenzien unter die echten Fermente im Sinne von Katalysatoren ist vielleicht abzulehnen. Wahrscheinlich wird das weitere Studium der physiologischen Oxydation zeigen, daß nicht den Fermentvorgängen allein die beherrschende Bedeutung zukommt, sondern daß als neue Momente die gekoppelten Rkk. aufzusuchen sind. Die zahlreichen im Original befindlichen Daten sind in einem Referat nicht wiederzugeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 327—75. 28/4. [8/3.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) RONA.

L. Michaud, *Beitrag zur Kenntnis des physiologischen Eiweißminimums*. Es gelingt nicht, ein N-Gleichgewicht herzustellen, wenn als Nahrung körperfremde, pflanzliche Eiweißstoffe (Glidin, Edestin) in Mengen gleich dem Hungerminimum verfüttert werden. Hingegen läßt sich, wie die Verss. zeigen, ein N-Gleichgewicht mit dem Hungerminimum regelmäßig dann erzielen, wenn zur Nahrung arteigenes Eiweiß (beim Hund Hundemuskulatur, Hundeblutserum) verwendet wird. Dies spricht für die Annahme, daß zum Aufbau des arteigenen Eiweißes der Organismus eine Auswahl aus den ihm mit der Nahrung zugeführten Bausteinen des Eiweißes treffen muß. Man entfernt sich vom N-Gleichgewicht um so mehr, je artverschiedener das Nahrungseiweiß ist. Der Mangel an Extraktivstoffen bei den pflanzlichen Eiweißen im Vergleich zu den verwendeten tierischen Eiweißstoffen spielt bei diesem verschiedenen Verhalten keine wesentliche Rolle. Es dauert sehr lange Zeit, bis im Eiweißhunger das Minimum der N-Ausscheidung wirklich erreicht ist. Der N-Umsatz kann durch abwechselnd aufeinanderfolgende Ernährungs- und Hunger-

perioden immer weiter eingeschränkt werden (bis auf 0,1 g N pro kg Körpergewicht), so daß die Kurve des Abfalles einen treppenförmigen Verlauf annimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 405—491. 28/4. [31/3.] Frankfurt a. M. Mediz. Klinik des städt. Krankenhauses.) RONA.

Karl Grube, *Versuche zur Widerlegung der Behauptung, daß der Dünndarm bei der Glykogenbildung aus Traubenzucker eine Rolle spielt.* Entgegen der Behauptung von CROFTAN (S. 866) zeigt Vf., daß unter geeigneten Versuchsbedingungen der Leber direkt durch die Mesenterialvene zugeführte *Glucose* zweifellos zur B. von *Glykogen* benutzt wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 127. 529—32. 14/4. Bonn Physiol. Lab.) RONA.

Jean Gautrelet, *Über die Blutdruck erniedrigende Wirkung des Cholins im Organismus.* Alkoh. Extrakte verschiedener Organe (Pankreas, Milz, Ovarium, Thyreoidea, Niere, Hypophyse, Speicheldrüse, Knochenmark, Magen- u. Darmschleimhaut) haben infolge ihres Gehaltes an *Cholin* eine Blutdruck erniedrigende Wrkg. Diese geht verloren, wenn das Cholin aus den alkoh. Extrakten entfernt wird. Das Cholin neutralisiert die Blutdruck steigernde Wrkg. des Adrenalins. Es kann als dessen Antagonisten bei der Regulation des Blutdruckes betrachtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 995—96. [13/4.*].) GUGGENHEIM.

Joh. Dogiel, *Die entgegengesetzte Beeinflussung des Tierorganismus durch Chloroform und Cocain oder Strychnin und umgekehrt.* Unter Hinweis auf das ausführliche Original sei hier nur hervorgehoben, daß Vf. auf Grund der gegenteiligen Wrkg. des *Cocains* zu der des *Chloroforms* auf den Tierorganismus die Anwendung des ersteren bei toxischer Wrkg. des Chlf. und umgekehrt für angezeigt hält. Anstatt des *Cocains* kann zu demselben Zweck, aber in bedeutend geringerer Menge, *Strychnin nitr.* angewendet werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 127. 357—442. 14/4.) RONA.

C. Kaestle, *Die Wismutverbindungen und ihre Ersatzpräparate in der Röntgenologie des menschlichen Darmkanals* (vgl. LEWIN, S. 1345). Wegen der wesentlich größeren Schattentiefe auf dem Leuchtschirm, bei Verwendung gleicher Mengen Fe_2O_3 u. ThO_2 , die das Thor bewirkt, wegen seiner chemischen Stabilität und Unveränderlichkeit im menschlichen Magendarmkanal hält Vf. die geglähte Thorerde für den zurzeit besten Ersatz der Wismutpräparate. Für eine Anzahl von Fällen wird sich der billigere Magneteisenstein und wohl auch das fein gepulverte, geglähte Fe_2O_3 eignen. (Münch. med. Wchschr. 56. 919—20. 4/5.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Joh. Koenigsberger, *Methoden zur Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen.* Die Methode ist dieselbe wie im durchgehenden Licht am Dünschliff mit Quarzplatte. Vor den Vertikalilluminator wird ein Nicol mit horizontaler Schwingungsrichtung aufgesteckt. Darüber wird der Innennicol eingeschoben u. dazwischen die BIOT-KLEIN'sche Quarzplatte. Der Innennicol wird so gedreht, daß bei Reflexion des Lichtes an isotroper Fläche die Farbe violett ist. Das Licht geht also zuerst durch den einen Nicol, wird von dem totalreflektierenden Prisma nach unten reflektiert und gelangt durch Quarzplatte und Innennicol in das Okular. Anisotrope Substanzen geben dann den Farbenumschlag in Rot oder Blau, der beim Drehen wechselt, bei stärkerer Anisotropie hellgelb oder grün. Die Ob-

jekte müssen frei von Doppelbrechung sein. Alle S. 118 angegebenen Erscheinungen lassen sich auch mit dieser Methode wahrnehmen, nur ist die Verwertung der Resultate zu Messungen fast ausgeschlossen, da Amplituden- u. Phaseneffekt gleichzeitig wirken, auch sind kleine Differenzen der Anisotropie minder sicher zu erkennen. — Beigegeben sind noch Bemerkungen über die Theorie u. Ausübung der Glimmerokularmethode zur Best. der Doppelbrechung (S. 118), sowie zu der dem gleichen Zwecke dienenden Quarzkeilmethode WRIGHTS (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 349; C. 1908. II. 1554). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 245—50. 15/4. Freiburg i/Br.) ETZOLD.

Mügge, *Über Radioaktivität in Gesteinen*. Kurze Angabe der hier bereits auf S. 1189 wiedergegebenen Beobachtungsergebnisse. (Schriften d. Phys.-ökon. Ges. zu Königsberg i. Pr. 48. 231.) ETZOLD.

Erich Kaiser, *Über Diamanten aus Deutsch-Südwestafrika*. Vf. konnte 1762 Diamanten aus der näheren Umgebung von Lüderitzbucht untersuchen. Dieselben waren gut kristallisiert, es fanden sich ein rhombendodekaedrischer und ein oktaedrischer Typus, ferner Zwillinge nach dem Spinellgesetz und oktaedrische, bezw. tetraedrische Durchkreuzungszwillinge. Flächenskulpturen waren nicht selten, auch schaliger Aufbau wurde konstatiert, ebenso Ansplitterung durch Stoß während des Transports. Die bei weitem meisten Steine sind klein (etwa $\frac{1}{5}$ Karat), doch waren bei der Kollektion bereits 4 Stück von je über ein Karat u. neuere Berichte wissen von Funden über 2 Karat. Einschlüsse von bräunlichem bis schwärzlichem Pigment wurden mehrfach beobachtet. Was die Farbe anlangt, so sind die meisten Exemplare wasserhell, höchstens mit einem Stich ins Gelbliche, außerdem aber treten auch gelbe, rosae, dunkelrote, bläuliche, grünliche, schwärzliche u. unreine, trübe Farbtöne auf. Der Qualität nach sollen die deutschen Diamanten den Riversteinen des Vaal näher stehen als denen des blue ground. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 235—44. 15/4. Gießen.) ETZOLD.

R. Brauns, *Über Pyromorphit, insbesondere aus der Umgebung von Rheinbreitbach a. Rh.* Vf. zeigt, daß es der besten, nur selten vorkommenden Krystalle bedarf, um einen Unterschied in den Winkelwerten zwischen Pyromorphit und Mimetesit festzustellen. Der Pyromorphit des Anrep-Zachaeus Erbatollens bei Ägidienberg (nicht in Betrieb) ist rein, frei von Beimischungen, besteht aus 2,53 Cl, 15,80 P₂O₅ und 81,88 PbCl und ergab a : c = 1 : 0,729 26. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 257—64. 1/5. Bonn.) ETZOLD.

Eugen Hussak, *Ein neues Vorkommen von Phenakit in Brasilien*. In der Goldmine San Miguel de Piracicaba werden 5—6 cm große, farblose, durchsichtige, kurzprismatische Krystalle reich an Rhomboederflächen, häufig aber erfüllt von Einschlüssen eines grünlichen Glimmers oder von zarten, langen Rutilnadelchen gefunden. D. 2,97. Vergesellschaftet ist der Phenakit in dem Pegmatitgang mit Amazonit (bis 50 cm große, schön hellgrüne Krystalle), Bergkrystall u. Rauchquarz, Gliomer (handgroße, sechsseitige, schmutzigrüne Tafeln), schwarzem Turmalin, Monazit, Zirkon, Columbit, Eisenglanz, Pyrit, Almandin, Xenotim (D. ca. 4,4, nach Florence mit 62,62 Yttererden, 33,21 P₂O₅, 3,05 Al₂O₃ + Be₂O₃, 1,41 SiO₂). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 268—70. 1/5. Rio de Janeiro.) ETZOLD.

F. Slavik, *Phenakit von Brasilien*. Es handelt sich um dasselbe V. wie im vorstehenden Referat. Zahlreiche Winkelmessungen wurden ausgeführt, die neue Form (2352) festgestellt, D. zu 2,962 bestimmt und ein im allgemeinen niedrig-

rhomboedrischer Habitus konstatiert. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 264—67. 1/5. Prag.) ETZOLD.

G. E. Allan, *Magnetismus von Basalt*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Philos. Magazine [6] 7. Januar) wurde der Magnetismus von *Basalt*proben verschiedener Herkunft und seine Veränderung mit der Temperatur nach der magnetometrischen Methode untersucht. Die verschiedenen Stücke verhielten sich im wesentlichen gleichartig. Die Suszeptibilität nimmt stets mit steigender Temp. bis zu einem Maximum zu und sinkt dann bis zu einem Minimum. Die Lage dieser Maxima und Minima ist bei den verschiedenen Mineralproben jedoch nicht die gleiche. Der Magnetismus des Basalts ist wahrscheinlich im wesentlichen durch seinen Gehalt an Magnetit bestimmt. (Philos. Magazine [6] 17. 572—82. April 1909. [30/11. 1908.] Natural Philosophy Buildings. Glasgow Univ.) SACKUR.

M. Rakusin, *Über die Erdöle von der Insel Sachalin*. 2. Abhandlung (vgl. S. 871 u. 872). Das optische Verhalten einiger Sachalinschen Erdöle. Nach üblichem Schema des Vfs. wurden Erdöle von verschiedenen Fundorten untersucht. Auch hier zeigt sich, daß man einen Unterschied machen muß in der Differenzierung der Eigenschaften von Erdölen, einerseits unter dem Einfluß der Oxydation und Verwitterung in oberflächlichen Schichten, andererseits unter dem Einfluß der natürlichen Filtration, welche letztere allein maßgebend ist, um richtige Daten über Eigenschaften der Erdöle zu erhalten. Die untersuchten Erdöle von Sachalin sind sämtlich „Oberflächenöle“, deren „Mutteröle“ noch nicht bekannt sind. — Die Destillate waren rechtsdrehend, $+0,3$ bis $+5^\circ$ (saccharimetrisch), und in folgenden Mengen vorhanden: 1. schweres Kerosin 11%, 2. schweres Leuchtöl 35%, 3. Schmieröle 30%. (Petr. 4. 806—10. 21/4. Moskau.) FRÖHLICH.

Analytische Chemie.

Rowland A. Earp, *Eine neue Reaktionsflasche für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Die Substanz wird im unteren Teil (250 ccm Inhalt) der senkrecht stehenden Flasche (Fig. 62) erhitzt, wozu eine kleine Flamme genügt. Der obere Teil (1500 ccm Inhalt) verhütet ein Übersteigen beim Schäumen. Der Stopfen liegt so auf dem 10—15 cm langen Hals, daß das Kondensat an ihm entlang herabfließt. Die nachfolgende Destillation kann aus derselben Flasche geschehen. Diese Zweiteilung ermöglicht bei großem Fassungsvermögen die Anwendung eines kleinen Krümmungsradius für den zu erheizenden Teil der Flasche. Hersteller: SCHOTT & GEN. Jena. (Collegium 1909. 129—30. 10/4. [15/3.]) HAHN.

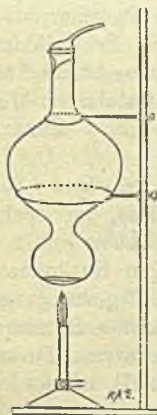


Fig. 62.

M. Dennstedt, *Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks*. (Vergl. HOLLIGER, S. 1265.) Der Begriff flüchtiger oder verbrennlicher Schwefel in Kohlen und Koks ist veraltet und nicht mehr haltbar, da die jeweilig gefundene Menge dieses S von äußeren Umständen abhängt und auch, mit derselben Methode bestimmt, schwankende Zahlen geben muß. Über die Form, in welcher sich der S in der ursprünglichen Steinkohle findet, erhält man nur einigermaßen Anschluß, wenn man unterscheidet zwischen organischem, Pyrit- und Sulfatschwefel. Bei der Leuchtgas-

dem untersuchten Vorgang ausschließlich auf die spezifische Geschwindigkeit an, mit der das betreffende Reduktionsmittel wirkt, während das Potential desselben ganz in den Hintergrund tritt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 108—13. 17/4. [13/2.] Prag. Physik.-Chem. Inst. der deutschen Univ.)

BUSCH.

M. Ullmann, *Die sachgemäße Bewertung der Rohphosphate. Eine wichtige internationale Handelsfrage.* Der wertbestimmende Bestandteil eines Rohphosphats ist der „dreibasische phosphorsaure Kalk“, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Gewisse Nebenbestandteile, wie Fe_2O_3 , Al_2O_3 u. wie SiO_2 -haltige Verbb., erschweren den in den Superphosphatfabriken vor sich gehenden „Aufschluß“ des Rohphosphats in verschiedene, in W. l. Phosphorsäureverbb. und verringern deren Beständigkeit in den Superphosphaten. Der Gehalt an Feuchtigkeit ist für die Mahlfähigkeit eines Rohphosphats nicht immer bestimmend, indem Phosphate aus Afrika und Ozeanien einen höheren Feuchtigkeitsgehalt vertragen, ohne an Mahlfähigkeit einzubüßen, als solche aus Florida. Im internationalen Handel mit Rohphosphaten haben sich im Laufe der Zeit genaue Vorschriften über den Gehalt an $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Fe_2O_3 u. Al_2O_3 , sowie an Feuchtigkeit für die Abwicklung des Rohphosphatgeschäftes herausgebildet, deren Innehaltung durch chemische Unters. von Durchschnittsproben überwacht wird. Die Art dieser Vorschriften und die Bedeutung, die der chemischen Analyse hierbei zukommt, wird eingehend an Hand von Beispielen dargestellt. Bei der Unters. einer solchen Durchschnittsprobe in verschiedenen Laboratorien ergeben sich aber öfters nicht unerhebliche Unterschiede in den für die einzelnen Bestandteile gefundenen Werten; es kann dies auf die Verwendung verschiedener Untersuchungsverf. zurückgeführt werden, andererseits sind sie aber auch nicht ausgeschlossen, wenn die Unters. allein nach den Beschlüssen des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin (1903) für die Best. der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten vor sich geht. Infolgedessen sind durch Zusammenwirken verschiedener Sachverständiger Abänderungsvorschläge zu letztgenanntem Verf. ausgearbeitet worden, wobei auf bis ins einzelste gehende Vorschriften besonderer Wert gelegt worden ist. Nach diesem revidierten Verfahren des „Vereins deutscher Düngemittelhersteller“ zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten geschieht der Aufschluß mittels Königswasser, indem 5 g Substanz im 500 ccm-Kolben mit 50 ccm Königswasser annähernd zur Sirupdicke eingedampft werden; der fast erstarrte Rückstand wird mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,2) und 50 ccm W. aufgeköcht und nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. Auf diese Weise wird gleichzeitig die SiO_2 unl. Dann werden 50 ccm Filtrat (0,5 g Substanz) mit Molybdänlsg. (mindestens 100 ccm für 0,1 g P_2O_5) versetzt u. 1 Stde. bei 50° digeriert. Nach dem Abkühlen wird filtriert, bis zum Verschwinden der Kalkrk. mit HNO_3 -haltiger Lsg. von $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$ ausgewaschen, der Nd. mit 80 bis 100 ccm 2 1/2 %ig. NH_3 gel. und das Filter mit h. W. nachgewaschen, bis die Lsg. 130—150 ccm beträgt. Die Fällung der P_2O_5 geschieht bei 60—80° durch tropfenweisen Zusatz unter Umrühren von 20 ccm neutraler MgO -Lsg. Nach 4-stünd. Stehen oder 1/2-stünd. Ausrühren u. Absitzenlassen wird filtriert und mit 2 1/2 %ig. NH_3 ausgewaschen. Das Filter muß ohne Flamme zu geben verascht werden; der Nd. ist bis zur Gewichtskonstanz zu glühen. Wegen der Einzelheiten vgl. Original! Durch vergleichende Verss. hat sich ergeben, daß dieses neue Verf. zu seinem Zwecke wirklich brauchbar zu sein scheint, indem bei Unters. identischer Proben in verschiedenen Laboratorien übereinstimmende Werte für den Gehalt an $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ erhalten werden. Es wurden bei der Unters. zweier Durchschnittsproben, von denen die eine einem Florida Rockphosphat (a), die andere einem Gafsaosphat (b) entsprach, in 9 verschiedenen Laboratorien gefunden für:

	a.	b.
im Durchschnitt	76,25%	63,81%
höchster Befund	76,48 „	64,27 „
niedrigster Befund	76,00 „	63,47 „

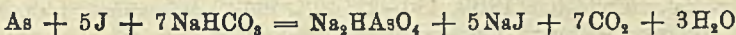
Gleichzeitig nach dem Verf. von JÖRGENSEN (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 370; C. 1907. II. 559) ausgeführte Bestst. ergaben für:

	a.	b.
im Durchschnitt	76,23%	63,81%
höchster Befund	76,44 „	64,27 „
niedrigster Befund	75,97 „	62,84 „

Das revidierte Verf. ist den Mitgliedern der „Internationalen Kommission für die Analyse der Kunstdünger u. Futtermittel“ zur Nachprüfung übergeben worden. (Chem.-Ztg. 33. 445—47. 24/4. 454—55. 27/4. 462—64. 29/4. 469—71. 1/5. Hamburg.)
RÜHLE.

Launcelot W. Andrews und Henry V. Farr, *Die volumetrische Bestimmung kleiner Arsenmengen*. Um Arsenmengen in Grenzen von ca. 0,1 mg oder noch weniger bis 100 mg zu bestimmen, haben Vff. ein Verfahren ausgearbeitet, zu dem sie die bekannte BETTENDORFFsche Rk., nach der das As im metallischen Zustand durch ein Gemisch von HCl und Stannochlorid abgeschieden wird, benutzen. Das so abgeschiedene As enthält mehr oder weniger Sn in Form von basischen Chloriden, die Menge desselben hängt von dem Oxydationsgrade der SnCl_2 -Lsg., der Temp. etc. ab; durch Zusatz von Weinsäure zu dem Reaktionsgemisch kann man jedoch die Ausfällung basischer Sn-Verbb. verhindern. Nach BETTENDORFF muß die Rk. mit einer mindestens 25%ig. HCl ausgeführt werden, besser ist es mit einer Konzentration von ca. 30% zu bearbeiten, wobei darauf zu achten ist, ob die zu prüfende Substanz nichts enthält, was die HCl neutralisiert. In Abwesenheit von Weinsäure scheidet sich gewöhnlich das As nicht sichtbar an den Glaswänden ab, sondern, wenn die Fällung der Sn-Verbb. verhindert wird, so bildet ein kleiner Teil des As bisweilen eine außerordentlich dünne Schicht auf dem Glase.

Zur Ausführung verfährt man folgendermaßen: die zu prüfende Lsg. wird neutralisiert, auf 15—20 ccm eingekocht und in eine Glasflasche von 80—100 ccm Inhalt mit sehr gut eingeschliffenen Stopfen gebracht, um Verluste durch Verdampfen des sehr flüchtigen Arsenchlorids zu vermeiden; zur Fl. setzt man ihr 2,5-faches Vol. einer Sn-Lsg., die aus 20 g Stannochloridkrystallen u. 40 g Weinsäure in 1 l 40%ig. HCl besteht und läßt die verschlossene Flasche an einem warmen Platz stehen, bis sich das gefällte As abgesetzt hat, was bei 40° ca. 2—3 Stdn. dauert; unter 25° verläuft die Rk. sehr langsam, das gefällte As wird mittels einer geringen Menge chlorfreier konz. HCl auf ein Asbestfilter gebracht und ausgewaschen, wobei man den Luftzutritt nach Möglichkeit beschränkt; dann wird der Nd. mit dem Asbestfilter mit 0,01- oder 0,1-n. Jodlsg. in einem Überschuß von 10—100% der nach der Gleichung:



berechneten Menge bis zur Lsg. geschüttelt; es muß so viel einer 5%ig. Natriumbicarbonat- oder Natriumphosphatlsg. hinzugefügt werden, daß, unter Vermeidung eines großen Überschusses, während der ganzen Rk. Neutralität herrscht; das überschüssige J wird dann durch 0,01- oder 0,001-n. Arsenitlsg. zurücktitriert. Für As-Mengen unter 0,5 mg kann man eine 0,001-Normallsg. verwenden, muß aber bei solcher Verd. für die zur Erzeugung der Endrk. erforderliche Jodmenge eine entsprechende Korrektur anbringen; für größere Arsenmengen als 10 mg, bis zu 100 mg

benutzt man vorzugsweise eine 0,1-n. Jodlsg. Der Genauigkeitsgrad des Verf. ist aus den Analysen des Originals zu ersehen; der Fehler betrug z. B. bei Anwendung von 3,75 mg As — 0,03 bis + 0,003 mg, bei 0,375 mg + 0,007 mg etc. — Der Hauptvorteil dieser Methode liegt in den weiten Grenzen ihrer Anwendbarkeit. Fast alle Salze, selbst die von Pb, Bi u. Sb brauchen vorher nicht abgetrennt zu werden. — An Stelle des Sn-Salzes kann auch $TiCl_3$ benutzt werden, aber ohne Vorteil; desgl. scheinen die niederen Chloride von Cr, Mo oder Vd demselben Zweck dieneu zu können, aber scheinbar auch ohne Vorteil. — Sehr wahrscheinlich wird sich die jodometr. Titration für die Best. schwacher Arsenpiegel, die nach MARSH hergestellt sind, als nützlich erweisen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 123—28. 17/4. [23/1.]; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 316—20. April. Saint Louis, Lab. of the Mallinckrodt Chem. Works.)
BUSCH.

Launcelot W. Andrews, *Volumetrische Bestimmung von Quecksilbersalzen*. Vf. unterzieht die Arbeit von MORAWITZ (S. 469), die in einer Abänderung einer früher (Amer. Chem. Journ. 30. 187; C. 1903. II. 911) vom Vf. vorgeschlagenen Methode besteht, einer kritischen Besprechung. Nach seiner Ansicht liegt kein Grund vor, Kaliumcyanid als neue acidimetr. Fl. anstatt der einfacheren KOH-Lsg. in Anwendung zu bringen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 171—72. 17/4. [19/1.] Saint Louis. Chem. Lab. der Univ.)
BUSCH.

Emil Abderhalden und Alfred Schittenhelm, *Über das Vorkommen von peptolytischen Fermenten im Mageninhalt und ihren Nachweis*. II. Mitteilung. (1. Mitteilung, Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 317; C. 1908. II. 1880.) Die Arbeit beweist, daß *Polypeptide* und einheitlichere Peptone mit Vorteil zu *diagnostischen Zwecken* verwendet werden können. Es gelingt nämlich mit Glycyl-l-tyrosin oder mit einem tyrosinreichen Abbauprodukt der Seide auf peptolytische Fermente zu fahnden, deren Nachweis durch das Ausfällen des Tyrosins oder durch die Abnahme des Drehungsvermögens erbracht wird. Auf diese Weise konnten peptolytische Fermente in mehreren pathologischen Fällen im Magensaft, nach vorausgegangener Neutralisation mit MgO, nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 230 bis 232. 13/4. [12/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztlichen Hochschule. Erlangen. Ambulatorium d. med. Klinik.)
GUGGENHEIM.

Louis E. Levi und Earle V. Manuel, *Ein Vergleich der Schmelzpunkte (Tropfpunkte) von Fetten und Wachsen*. Die drei zur Zeit in Laboratorien angewandten Methoden zur F.-Best. von Fetten, Ölen u. Wachsarten, nämlich die A. L. C. A.-Methode, die Tropfpunktmethode und die Methode von UBELOHDE (Handbuch der Chem. u. Technol. d. Öle u. Fette, Bd. I, 324, Leipzig 1903), deren Einzelheiten genau wiedergegeben werden, liefern wenig übereinstimmende Ergebnisse. Vergleichende Bestat. mit verschiedenen *Wachsarten, Japanwachs, Wollfett und Stearinsäure* zeigten, daß die UBELOHDESche Methode die zuverlässigsten Werte liefert und auch wegen des geringeren Verbrauches von Substanz den beiden anderen vorzuziehen ist. (Collegium 1909. 130—32. 10/4. [26/1.] Milwaukee. Lab. of Chief Chem. of PFISTER & VOGEL Leather Comp.)
HAHN.

Botho Mulert, *Die Verwendung von Kaliumpermanganat zur Bestimmung der Nebenerzeugnisse der Gärung und Destillation im Branntwein*. Bei einer vergleichenden Unters. von 10 Rohbranntweinen nach dem von HEIKE (Ztschr. f. Zollwesen und Reichssteuern 8. 165; C. 1908. II. 1132) vorgeschlagenen Verf. als auch nach dem Verf. von RÖSE enthielten 7 Proben nach HEIKE über 1%, nach RÖSE unter 1% Nebenerzeugnisse. Die Ergebnisse wichen so stark voneinander

ab, daß das Verf. von HEIKE in Übereinstimmung mit den Literaturangaben in keiner Weise auch nur zur annähernden Bestimmung der Nebenerzeugnisse in ungereinigtem Branntwein geeignet ist. Denn die im letzteren in wechselnden Mengen vorkommenden Stoffe wirken verschieden stark, viele von ihnen, besonders Aldehyd (in vorlaufhaltigem Branntwein) weit stärker reduzierend auf KMnO_4 -Lsg. als Amylalkohol. Auch die zu den Vergleichslsgg. benutzten Fuselöle können bei verschiedener Herkunft wechselnde Mengen stark reduzierender Stoffe enthalten. (Ztschr. f. Zollwesen u. Reichsteuern 9. 95—96. 23/4. Berlin. Kais. Techn. Prüfungsstelle.)
HAHN.

Bruno Bardach, *Über den Nachweis von Eiweiß und Quecksilber im Harn*. Zu der Mitteilung BOENINGS (S. 1510) ist zu bemerken, daß es Grundbedingung für den Nachweis oder die Best. von Hg im Harn ist, nur unfiltrierte Durchschnittprouben davon zur Unters. zu verwenden. Die angegebenen Ursachen für die beobachtete Eiweißquecksilberausscheidung dürften zur Erklärung der Erscheinung nicht ausreichen. (Chem.-Ztg. 33. 431. 20/4. [8/4.] Wien.) RÜHLE.

F. Schwarz und J. Marcusson, *Prüfung von Mineralöl auf Gegenwart von fettem Öl*. Eine als *Saponaphtha* bezeichnete Probe von angeblich reinem Mineralöl aus Rußland, die bei der Herst. wasserlöslicher Öle Verwendung findet, zeigte bei der LUXschen Rk. auf verseifbare Stoffe (fettes Öl) starkes Gelatinieren, aber keinen Seifenschaum. Der Säuregehalt war hoch (1,66%, berechnet als SO_2). Die nach der Verseifung abgeschiedenen Fettsäuren (etwa 16%, D. 0,9216; l. in Bzn. vom Kp. bis 50°; V. Z. 145,8; Jodzahl nach WALLER 28,4, nach WIJS 42,3) enthielten sulfurierte SS., bestanden jedoch nicht aus Harzsäuren oder SS. aus tierischen oder pflanzlichen Ölen, sondern aus *Naphthensäuren aus Schmieröltreinigungslaugen*, wie durch Vergleich mit solchen russischer, galizischer und rumänischer Herkunft festgestellt wurde.

Bei einer als *Vaselinölestillat* bezeichneten Probe von angeblich reinem Mineralöl trat die LUXsche Rk. überhaupt nicht ein; der Gehalt an organischen Säuren war jedoch hoch (SZ. 3,4). Die abgeschiedenen SS. (1,6%, V. Z. 345, Jodzahl 2,6) waren teilweise unl. in PAe., so daß anscheinend auch hier *Naphthensäuren*, u. zwar solche aus *Kerosinreinigungslaugen* vorlagen.

Mineralöle wie die vorgenannten enthalten nur dann technisch in Betracht kommende Mengen von fettem Öl, wenn bei der LUXschen Probe außer dem Gelatinieren auch der für Fette charakteristische Seifenschaum auftritt. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 17—19. April.)
HAHN.

Technische Chemie.

Homer A. Herr, *Die Industrien, welche Flüssigkeiten extrahieren, und die Entwicklung der in denselben angewandten Pressen*. Beschreibung einer Reihe von Maschinen, insbesondere Pressen, wie sie in der Technik verwandt werden zur Extraktion von Fll. aus festen Substanzen. (Journ. Franklin Inst. 167. 275—311. April.)
HENLE.

Hugo Petersen, *Der Kammerregulator*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1101; C. 1907. II. 1025.) Durch die Einführung des Kammerregulators wird folgendes erzielt: bessere Kondensation der Endgase, Wrkg. als Produktionsturm, Ersparnis an Salpetersäure, Steigerung der Produktion, Erzielung einer stärkeren S. in der Kammer. — Der Vf. erbringt den ziffernmäßigen Nachweis dieser Vorteile durch

Betriebszahlen. Während bisher nach LUNGE'S Handbuch beim Abbrennen von Schwefel der Verlust an diesem reichlich 5% betrug, ist mit dem Kammerregulator der Verlust auf 2% beschränkt bei Abröstung von Zinkblende, bei Abröstung von Pyrit ist das Resultat fast ein theoretisches. (Chem.-Ztg. 33. 409—11. 15/4.)

BLOCH.

Julius Hübner, *Die Wirkung eines Zusatzes von Salz zur Natronlauge bei der Mercerisierung.* Vf. findet im Gegensatz zu VIEWEG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3269; C. 1908. II. 1584), daß ein Zusatz von Natriumchlorid zur Natronlauge Verringerung der typischen Mercerisationseffekte (Schrumpfen, Aufdrehen und Quellen der Faser, Affinität zu substantiven Farbstoffen, Glanz, Chlorzink-Jodrk.) zur Folge hat. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 228—29. 15/3. [5/2.*])

HÖHN.

J. H. Lester, *Die partielle Mercerisierung von Baumwolltuch.* Bericht über die Unters. eines ungleichmäßig mercerisierten und gefärbten Baumwollstoffs. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 230. 15/3. [5/2.*])

HÖHN.

Sidney H. Higgins, *Die Beziehung zwischen der Absorption von Feuchtigkeit und von Farbstoffen durch Textilfasern.* Bei Textilfasern verschiedener Art und anorganischen absorbierenden Mitteln (China clay, Kieselsäure) besteht hinsichtlich der Absorptionsfähigkeit für Feuchtigkeit einerseits und Farbstoffe oder Jod andererseits keine Proportionalität; Vf. fand jedoch, daß bei einem und demselben absorbierenden Material (*Baumwolle*) in verschiedenen physikalischen Formen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Absorptionsfähigkeiten für Feuchtigkeit aus der Luft (also Dampf aus Gasmedium) und Jod oder Farbstoffe (feste Körper aus fl. Medium) analog sind. (Vgl. HÜBNER, Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 105; C. 1908. I. 1097.) — Scharfe Trocknung der Baumwolle hindert sowohl die Absorption von Farbstoffen, wie die von Feuchtigkeit. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 188—89. 27/2. [8/1.*])

HÖHN.

A. Kertesz, *Über die Wirkung der verschiedenen Beizen und Farbstoffe auf die Wollfaser.* (Vgl. Färber-Ztg. 19. 213. 249; C. 1908. II. 549. 837.) Rohe Wolle, mit h. W. behandelte Wolle, mit Na-Disulfat und $K_2Cr_2O_7$ gebeizte, mit Ameisensäure, $NaHSO_4$, Chlorkalk behandelte, mit Nachchromierungsfarbstoffen gefärbte und mit Indigo gefärbte Wolle wurde auf ihre Walkfähigkeit und auf Reißfestigkeit und Dehnbarkeit vor und nach dem Walken untersucht. Die früheren Schlußfolgerungen, daß Chromsäure in der angewandten geringen Menge einen schädlichen Einfluß auf die Wolle nicht ausübt, finden durch die Verss. ihre volle Bestätigung. (Färber-Ztg. 20. 137—40. 1/5.)

HENLE.

Andrea Archetti, *Herstellung des Leims aus Leimleder.* Vf. beschreibt die technische Leimbereitung aus Lederabfällen. Die Operationen sind folgende: die Erweichung und Waschung des Leders, die Bleichung mit wss. SO_2 und das Ausziehen des Leims. (Boll. Chim. Farm. 48. 129—34. Februar 1909. [11/11. 1908.] Bescia. Chem. Lab. d. Vf.)

HEIDUSCHKA.

W. Bertelsmann, *Feste Brennstoffe.* Bericht über das Jahr 1908. (Chem.-Ztg. 33. 425—26. 20/4. Waidmannslust-Berlin.)

BLOCH.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 209860 vom 12/1. 1908. [10/5. 1909].

Ignaz Bloch, Tirschenreuth, Bay., *Verfahren zur Gewinnung von reinem Hydrotrisulfid und von reinem Hydrodisulfid, sowie von Gemischen beider* (vgl. C. 1908. II. 218—20). Die beiden Hydropersulfide sollen als Mittel zur Einführung von Schwefel in organ. Verbb., als Reduktionsmittel, sowie zur Herst. von chemisch und therapeutisch wertvollen Präparaten dienen.

Kl. 21h. Nr. 210155 vom 10/2. 1906. [15/5. 1909].

Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a/M., *Elektrischer Induktionsofen*. Dieser elektrische Induktionsofen ist dadurch gekennzeichnet, daß die Primärwicklungen zum Teil innerhalb des ringförmigen Schmelztiegels angeordnet sind, zum Teil letzteren seitlich umschließen, wodurch günstige Verhältnisse, sowohl was die Erhitzung der Spulen, als was die Streuung betrifft, erzielt werden; auch ist diese Anordnung für die Dimensionierung des Ofens bequemer.

Kl. 22h. Nr. 209851 vom 25/4. 1908. [13/5. 1909].

Jan C. L. Van der Lande, Deventer, Holland, *Vorrichtung zum Entfärben, Bleichen und Eindicken von Öl*. Diese Vorrichtung ist ein zur Behandlung von Ölen mit Luft bestimmter Behälter, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er horizontal gelagerte Hindernisse enthält, welche die von unten eintretende Luft zwingen, einen weiten Zickzackweg durch das Öl zu machen, wobei die Luft durch Rührschaufeln, welche sich an Hindernissen möglichst dicht vorbeibewegen, in feinste Verteilung gebracht wird, so daß die Berührung von Luft und Öl eine möglichst lange und innige ist.

Kl. 26c. Nr. 209920 vom 28/7. 1907. [13/5. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz. Patentanm. vom 30/7. 1906 gewährt.)

Edmond Emil Pierre Marcel Blanc und Paul Arthur Caton, Bédarieux, Hérault, *Verfahren zur Vergrößerung der Ausbeute bei der Leuchtgasbereitung durch Einführung von Luft und Nutzbarmachung des Teers*. Nach diesem Verf. wird dem Gas in üblicher Weise Luft zugemischt, dann aber das Gasluftgemenge im Gegenstrom durch ab- und zugeleiteten, durch eine besondere Heizvorrichtung erhitzten Teer geleitet, worauf es gegebenenfalls noch mit Benzol angereichert wird, ehe es die Reiniger passiert.

Kl. 30h. Nr. 209816 vom 3/5. 1907. [11/5. 1909].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines die Typhusaggressine neutralisierenden Serums*. Die bisher hergestellten Typhussera, die sich klinisch als nicht wirksam erwiesen, waren meist baktericide Sera, d. h. Sera, die Tiere gegen die Infektion mit lebenden Bacillen schützen können, oder antitoxische Sera, wie z. B. das Serum von CHANTEMESSE, das angeblich gegen die Typhustoxine schützen soll. Nach dem vorliegenden Verf. wird nun ein Serm gewonnen, das in gang anderer Weise wirkt. Es ist nämlich instande, die sogenannten *Typhusaggressine*, die die Infektion mit lebenden Typhusbacillen begünstigen oder erst ermöglichen, zu neutralisieren. Diese Aggressine werden nicht allein im lebenden Organismus nach einer Infektion mit Typhusbacillen gebildet, sondern treten auch in Filtraten von Typhuskulturen auf. Es ist zwar bekannt, solche Filtrate Tieren zu injizieren und von den so behandelten

Tieren Serum zu gewinnen, doch ist ein derartiges Serum nur arm an Antiaggressinen und daher fast unwirksam. Es wurde nun gefunden, daß es durch eine Züchtung von Typhuekulturen auf der Oberfläche flüssiger Nährmedien, z. B. Nährbouillon, gelingt, *stark aggressinhaltige* Filtrate zu erhalten und durch deren Verwendung besonders *antiaggressinreiche Sera* zu gewinnen.

Kl. 30 h. Nr. 209853 vom 29/7. 1906. [11/5. 1909].

Paul Simon und Milton J. D. Einstein, Plauen i. V., *Verfahren zur Herstellung von radioaktiven Krystallen*. Dieses Verf. zur Herst. von radioaktiven Krystallen, welche in der Heilkunde u. in der Technik die Verwendung der Radioaktivität erweitern sollen, besteht darin, daß *vom Radium ausgehende Emanationen* in W. aufgefangen werden und dieses W. vorher entwässerten, mit Krystallwasser krystallisierenden Substanzen als Krystallwasser einverleibt wird.

Kl. 30 h. Nr. 210023 vom 19/4. 1908. [14/5. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 200252 vom 18/4. 1907; vgl. C. 1908. II. 467.)

Wilhelm Zangemeister, Königsberg i. Pr., *Verfahren zur Herstellung von beim Menschen wirksamen Heilseren*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß aus dem Blute von Affen nicht nur Streptokokkenserum, sondern auch *Pneumokokken-, Meningokokken- und Gonokokkenserum* gewonnen werden können, die sich gegen die entsprechenden Erkrankungen beim Menschen in weit höherem Grade wirksam erweisen als diejenigen Sera, die von Pferden u. anderen Tieren stammen. Die Herst. der genannten Sera geschieht in der Weise, daß man Affen mit den entsprechenden Mikroorganismen, die vom Menschen gezüchtet sind, in der bekannten Weise impft, nach stattgehabter B. von Antikörpern den Affen Blut entnimmt und auf Serum bearbeitet.

Kl. 30 h. Nr. 210024 vom 18/7. 1908. [15/5. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Antikokkenserum*. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß Maultiere und Maulesel, die bisher für die Gewinnung von Antikokkenserum, soviel bekannt geworden ist, nicht benutzt wurden, hierfür außerordentlich geeignet sind. Sie vertragen die Behandlung mit Virus sehr gut, und es gelingt, fast alle Tiere derart hochwertig zu immunisieren, daß ihre Sera nicht nur gegen den eingepfiffen Stamm, sondern auch gegen andre Kokkenstämme hochwirksam sind. Dazu kommt, daß die Haltung der Tiere erheblich billiger als die der Pferde ist, während hinsichtlich der Blutproduktion kein Unterschied besteht. Die Gewinnung der Sera unter Benutzung der Maultiere erfolgt nach den bei den Pferden angewandten Methoden.

Kl. 31 a. Nr. 209616 vom 17/3. 1908. [5/5. 1909].

Hugo Helberger, G. m. b. H., München, *Verfahren, die innere Oberfläche von Schmelztiegeln für Metalle durch Entfernen des Graphits aus ihr nicht leitend für den elektrischen Strom zu machen*. Der beabsichtigte Effekt wird dadurch erzielt, daß der auf der inneren Oberfläche des Tiegels befindliche Graphit oxydiert wird, und zwar entweder durch Einblasen eines *Sauerstoffstromes* in den glühenden Tiegel, oder durch Behandeln mit schmelzenden Silicaten, die im glühenden Zustande Kohlenstoff aufzunehmen vermögen; ferner durch Behandlung mit Salpetersäure u. chlorsaurem Kalium od. dgl. Der an der Oberfläche befindliche *Graphit* verbrennt dabei unter Hinterlassung eines meist aus Tonerde bestehenden Rückstandes, der nicht leitend ist und daher das Übertreten des Stromes in das Metall verhindert, wenn dergleichen Tiegel zum elektrischen Schmelzen von Metallen benutzt werden sollen.

Kl. 42i. Nr. 209886 vom 5/2. 1907. [8/5. 1909].

The Jones-Julia manufacturing Co., New-York, *Apparat zum ununterbrochenen Analysieren von Gasgemischen.* Bei diesem App. zum Analysieren eines beständigen Gasstromes zum Zwecke der Best. des Prozentsatzes eines Bestandteiles desselben wird in bekannter Weise der Gasstrom in zwei Ströme zerlegt, von denen der eine durch Absorptionsmittel fließt und wobei nach der Absorption die Messung des Druckunterschiedes zwischen der veränderten Spannung der beiden Ströme erfolgt. Der App. erhält zwei feststehend angeordnete Kammern, durch deren jede ein Strom des zu analysierenden Gases in beschränkter Menge hindurchgeleitet wird und von denen die eine Kammer eine absorbierende u. die andere eine nicht absorbierende Lsg. enthält.

Kl. 57b. Nr. 209993 vom 20/9. 1907. [14/5. 1909].

Hans Stobbe, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung farbiger Lichtbilder durch Ausbleichen.* Nach einem von dem Erfinder aufgefundenen Verfahren gewinnt man eine Gruppe von Farbstoffen — die *Fulgide* —, welche unter dem Einfluß von Lichtstrahlen leicht in farblose Stoffe umgewandelt werden können (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2237; 40. 3372). Diese Umwandlung, die an den festen Fulgiden ohne irgendwelche Zusätze langsam verläuft, erfolgt viel schneller, wenn diese Verbb. in Ä., Aceton, PAe., Chlf., Bzl., Gelatine, Acetonkolloidum gelöst sind, oder wenn sie einer Celloidin- oder Kolloidumschicht, die auf Mattglas, Papier oder andere Cellulosepräparate aufgetragen ist, einverleibt sind. Zusätze von Jod, Nitrobenzol, von Phenoläthern oder ätherischen Ölen (Anisöl, Bergamottöl u. a.) beschleunigen diese Lichtprozesse so stark, daß die Ausbleichung schon im Verlauf weniger Minuten, ja sogar Sekunden erfolgt. Die Fulgide sind hiernach also lichtempfindlicher als die anderen bekannten Farbstoffe von gleicher Farbnuance u. werden daher gemäß vorstehender Erfindung gemischt mit einem ebenso lichtempfindlichen blauen Farbstoffe zur Herstellung mehrfarbiger Bilder nach dem Ausbleichverfahren verwendet.

Kl. 78c. Nr. 209943 vom 27/4. 1906. [11/5. 1909].

Vezio Vender, Mailand, *Verfahren zur Darstellung gemischter Ester des Glycerins.* Dieses Verf. zur Darst. gemischter Ester des Glycerins besteht darin, daß noch freie Hydroxylgruppen besitzende Glycerin- und Polyglycerinester der aliphatischen Säuren, besonders der Essig- und Ameisensäure (*Acetine* und *Formine*), mit Salpeterschwefelsäuremischungen, die mehr Salpetersäure als Schwefelsäure enthalten, nitrirt werden. Man erhält so z. B. aus einem Gemisch aus Monoformin und Glycerin ein aus 33% *Dinitroformin* u. 67% Nitroglycerin bestehendes Produkt, blaßgelbes Öl, D.¹⁵ 1,57 mit 15,7% N. Aus dem Monacetin wird ein *Dinitracetin* ebenfalls in Form eines blaßgelben Öles, D.¹⁵ 1,45 unl. in W., Bzn., CS₂, l. in Salpetersäure, Äthylmethylalkohol u. Aceton mit 12,5% N erhalten.

Kl. 78c. Nr. 209812 vom 24/9. 1908. [10/5. 1909].

Albert Lang, Karlsruhe, *Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Knallquecksilberzündsätzen.* Das Verf. bezweckt die Herst. von im Gewehrlauf etc. nicht Rost verursachenden Knallquecksilberzündsätzen. Zu dem Ende wird, um Säurebildung zu vermeiden, die das Rosten des Gewehrlaufes begünstigt, dem Zündsatz überhaupt kein Sauerstoffträger zugemengt. Und um hohe Entzündungstemp. hervorzubringen, werden *Metallpulver*, in erster Linie *Magnesium* und *Aluminiumpulver*, mit Schwefel zusammengeschmolzen in äquivalenten Mengen oder in eine Lsg. von Schwefel eingetragen. Diese Gemenge können in Plättchenform gebracht werden, so daß sie das Zündhütchen nach oben hermetisch abschließen, gegen Temperatureinflüsse und Feuchtigkeit u. dgl. schützend. Zur Initialzündung wird

eine kleine Menge *Knallquecksilber* verwandt, das mit inerten Mitteln, z. B. Magnesia u. dgl., beliebig abgestimmt werden kann und so empfindlicher oder weniger empfindlich wird. Oder die Metallpulver werden erst mit Schwefel zusammengeschmolzen und dann pulverisiert und eventuell durch teilweise Auflösung und Wiedererhärtung des Schwefels vollständig mit einer Schwefelschicht umgeben, so daß sie auf das Knallquecksilber nicht einwirken können, und dann diesem beigemischt. Oder das Gemenge von Schwefel und Metallpulver und Knallquecksilber werden zusammengeschmolzen (F. des Schwefels ist niedriger als der Explosionspunkt des Knallquecksilbers), wobei der geschmolzene Schwefel die einzelnen Teilchen umhüllt. Oder es wird die Vereinigung von Metall und Schwefel oder Metall, Schwefel und Knallquecksilber durch Auflösung des Schwefels in Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton u. dgl., wobei dem Lösungsmittel noch Kollodium, Celluloid u. dgl. beigemischt werden kann, bewirkt, wobei der gel. Schwefel die Teilchen des Gemisches voneinander isoliert. Das Verhältnis der Menge des Knallquecksilbers zu dem beigemischten Schwefel-Metallstaubgemisch bewegt sich zweckmäßig zwischen den Verhältniszahlen 1:1 und 2:1. Die Verbrennungsprodd. bestehen dann, außer den Zersetzungsprodd. des Knallquecksilbers, aus Schwefeldampf in geringer Menge, Schwefelaluminium oder Schwefelmagnesium. Diese Stoffe geben bei der hohen Temp. des Schusses und auch nachher leicht Schwefel ab, der dabei die Fläche des Laufes in Schwefeleisen verwandelt und dadurch denselben rostsicher macht, zumal wenn er vorher eingefettet worden war.

Kl. 89 a. Nr. 209565 vom 26/9. 1908. [7/5. 1909].

Willi Schäfer, Magdeburg-Sudenburg, *Verfahren zur Verdünnung, Anwärmung und Affination von Zuckerfüllmasse u. dgl. in Maischen*. Das Verf. bezweckt, der Füllmasse während der *Nachkristallisation* Wärme zuzuführen u. sie zu verdünnen oder zu affinieren, u. zwar geschieht dies dadurch, daß Dampf beliebiger Spannung in den über der Oberfläche der Füllmasse befindlichen freien Raum der geschlossenen oder zugedeckten Maischen eingeführt wird.

Bibliographie.

- Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie oder der physiologischen und pathologischen Chemie.** Begründet von R. MALY, herausgegeben von R. Andreasch und K. Spiro. Band 37: 1907. Wiesbaden 1908. gr. 8. 1281 SS. Mark 37,60.
- Liebig, H. v.**, Studien in der Titanreihe. Gießen 1908. 8. 136 SS. Mark 3.
- Meyer, V.**, und **Jacobson, P.**, Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Auflage, herausgegeben von P. JACOBSON. (2 Bände.) Band I: Allgemeiner Teil: Verbindungen der Fettreihe. Neu bearbeitet von P. Jacobson und R. Stelzner. (2 Teile.) Teil 2: Die mehrwertigen Abkömmlinge der aliphatischen Kohlenwasserstoffe; Cyanverbindungen u. Kohlensäurederivate. Abteilung 1. Leipzig 1908. gr. 8. SS. 1—288 mit Figuren. Mark 7,50.
Band I. Teil 1. 1907. 1076 SS. mit Figuren. Mark 28.
- Ostwald, W.**, Grundriß der allgemeinen Chemie. 4., völlig umgearbeitete Auflage. Leipzig 1909. gr. 8. IX u. 661 SS. mit 67 Figuren. Mark 20.
- Plimmer, R. H. A.**, Chemical Constitution of the proteins. 2 parts. London 1908. roy. 8. cloth. Mark 5,70.