Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 5. 2. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Franz Strunz, *Johann Baptist van Helmont (1577—1644) als Chemiker und Naturphilosoph.* Der Vf. bespricht die Weltanschauung VAN HELMONTS, welche ihn neben die christlichen Mystiker und Humanisten führt. Er bleibt dabei aber der Gelehrte, der Wissenschaft treibt, d. h. die Aufstellung von Gesetzen und quantitative Maßbestst. anstrebt. Seine Elementarlehre weist folgende Hauptzüge auf: 1. Annahme einer äußeren Stofflichkeit (fluor generativus) als Substanz alles Stofflichen überhaupt, d. i. initium exquo (= Wasser und dann auch Luft, die zwei Elementa primo genia), 2. Annahme eines Lebensprinzipes, d. i. initium seminale per quod (= causa efficiens und dann im besonderen Sinne fermentum). — Seine großen Verdienste für die Chemie liegen in der Förderung eines feineren Verständnisses für das Stoffproblem; besondere Errungenschaften sind quantitativ chemische Unterss. und Beiträge zum experimentellen Beweis des Gesetzes von der Erhaltung des Stoffes, die grundlegenden Arbeiten über Gaschemie (die ersten diesbezüglichen Forschungen überhaupt), die frühesten Anfänge stereochemischer Vorstellungen, kleinere Unterss. und Andeutungen über das Wesen des Fäulnisprozesses, die Lehre von der Zers. organischer oder anorganischer Verbb. (chemische Physiologie) und seine Jatrochemie. Besonders hingewiesen sei auf die Angaben bezüglich der *Etymologie des Wortes Gas.* (Chem.-Ztg. **33**. 1181—83. 9/11. 1195 bis 1197. 11/11. 1209—11. 16/11. 1909. Wien.) BLOCH.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe, G. Urbain, *Bericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1910. Chlor;* die vollständige Analyse von Nitrosylchlorid durch GUYE und FLUSZ ergab aus dem Verhältnis des O zum Cl 35,468 (abgerundet auf 35,46). — *Stickstoff;* aus GUYE u. FLUSZ' Beatst. folgt 14,006. Dichte u. Volumenverhältnis des Gasgemisches, das durch Zers. des NH_3 entsteht, ergeben für N 14,014. Aus dem Verhältnis AgCl : NH_4Cl folgt nach RICHARDS, KÖTHNER und TIEDE für N 14,008. Abgerundet sind die Werte auf 14,01. — *Kohlenstoff;* SCOTT fand aus dem Verhältnis Silber u. Tetraäthylammoniumbromid C = 12,017, aus der Methylverb. C = 12,019; BAUME u. PERROT fanden aus der Dichte des Methans C = 12,004; aus der von RAMSAY und STEELE gemessenen Dichte des Toluoldampfes berechnete LEDUC C = 12,003; eingesetzt wurde 12,00. — *Jod u. Silber;* BAXTER u. TILLEY fanden aus dem Verhältnis J_2O_5 : 2Ag für Ag 107,847—107,850, für J 126,891, eingesetzt Ag 107,88, J 126,92. — *Phosphor;* aus der Dichte von PH_3 findet TER GAZARIAN P = 30,906; eingesetzt P = 31,0. — *Arsen;* BAXTER und COFFIN bestimmten die Verhältnisse Ag_3AsO_4 : 3AgCl und Ag_3AsO_4 : 3AgBr und fanden für As 74,957; eingesetzt: 74,96. — *Chrom;* BAXTER, MÜLLER u. HINES fanden durch Analyse von Silberchromat 52,008, BAXTER und JESSE von Silberdichromat Cr = 52,008; eingesetzt 52,0. — *Tellur;* LENHER führte K_2TeBr_6 in KCl über; es ergab sich für Te = 127,55; eingesetzt 127,5. — *Quecksilber;* EASLEY erhielt aus Analysen von $HgCl_2$ für Hg 200,48 u. 200,62; vorläufig eingesetzt 200,0. — *Palladium;* aus der Analyse des Palladosammoniumbromids

von Gutbier, Haas u. Gebhardt ergab sich für Pd 106,689; eingesetzt 106,7. — *Krypton* und *Xenon*. Aus den Dichten fand Moore für Kr 83,012, für X 130,70; eingesetzt Kr 83,0, X 130,7.

In der Tabelle sind also nur wenige Änderungen vonnöten (Cr, As, Kr u. X). (Chem.-Ztg. **33**. 1181. 9/11. 1909; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 6—9. 22/1. 1910; Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 93—96; Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 113—16; Journ. Chem. Soc. London **95**. 2216—19; Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. XXV—XXVIII; Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1—4.) Bloch.

Marcel Brillouin, *Die kinetische Molekularenergie und die absolute Temperatur*. Vf. entwickelt auf mathematischem Wege eine Theorie über den Zusammenhang zwischen absol. Temp. und der Molekularenergie. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 387—400. Nov. 1909.) Löb.

H. Landolt, *Über die Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe*. (Vgl. Abh. d. deutsch. Bunsen-Ges. f. angew. physik. Ch. Nr. 1; C. **1909**. II. 1030.) Vf. teilt die Verss. über die Durchlässigkeit des Glases nach Beendigung derselben ausführlicher mit. Die Angaben von Zenghelis (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 341; C. **1909**. I. 614) konnten in keinem Fall bestätigt werden. — Durch die *Zimmerluft* werden die *Silberblättchen* nach 24—30 Tagen gelblich (vermutlich durch H_2S infolge Undichtigkeit der Gasleitung) gefärbt. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 169—74. 9/11. [9/8.] 1909. Berlin.) Groschuff.

A. Ludwig, *Über die Abhängigkeit der Valenz von den Volumen in gewissen dreiwertigen Elementen*. Vf. hat eine Druckbombe gebaut, die noch bei 700° und 17000 Atmosphären Druck dicht hält, und untersucht damit das Verhalten der Elemente *Wismut*, *Antimon* u. *Aluminium* bei hohen Drucken in der Nähe ihres F. gegen W. In einem Vorversuch wurde festgestellt, daß Wismut, auf einen Druck von ca. 8000 Atmosphären gebracht, nach dem Abkühlen der Schmelze unter gewöhnlichen Umständen keinen Unterschied in der D. zeigt. Dasselbe ergab sich bei 17000 Atmosphären. In der krystallinen Struktur aber unterschied es sich sehr vom gewöhnlichen Bi. Reduzierte man den Druck aber auf 3000 Atmosphären, so konnte man bemerken, wie der Druckkolben der Bombe mit einem hörbaren Ruck zurücksprang und damit anzeigte, daß das Bi sich plötzlich wieder ausdehnte, also bei dem hohen Druck ein kleineres Volumen gehabt hatte. Diese Erscheinung wurde auch bei vielen anderen Metallen beobachtet und scheint langsamer zu verlaufen, je höher der F. und der elektrische Widerstand des Elementes ist.

Wurde das Bi mit W., das in Magnesia aufgesogen war, auf 280° erhitzt und dann unter einen Druck von 10000 Atmosphären gebracht, so entstand *Wismutmonoxyd*, BiO. Unter ähnlichen Bedingungen entstand aus geschmolzenem Antimon bei einem Druck von 6000 Atmosphären *Antimonmonoxyd*, SbO, und auch aus geschmolzenem Aluminium entsteht unter einem Druck von 6000 Atmosphären offenbar das *Aluminiummonoxyd*, AlO. Es verhalten sich also alle 3 sonst dreiwertigen Elemente bei hohen Drucken wie zweiwertige. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1130 bis 1136. Okt. [16/8.] 1909. Washington D. C. Carnegie Inst. Geophysical Lab.) Leimbach.

W. Guertler, *Betrachtungen über die festen Lösungen der Elemente ineinander*. Vf. diskutiert in einer zusammenfassenden Darst. die bei den Metallegierungen bisher erhaltenen Resultate u. kommt dabei zu folgenden Schlüssen. Mischkrystallfreie *Legierungen* existieren nicht; es ist nur eine Frage der Zeit, bezw. der Verfeinerung der Methoden, um in allen bekannten Legierungen die Existenz von Mischkrystallen festzustellen. Zwischen den Mischkrystallen und den fl. Lsgg. besteht eine weitgehende Analogie (Diffusionsvorgänge, Wärmetönung bei der B. der

Lsgg., Einfluß der Temp. auf die Mischbarkeit). Krystallographische Beziehungen sind ohne entscheidenden Einfluß auf die Mischkrystallbildung (einerseits weitgehende feste Mischung trotz verschiedener Krystallform der Komponenten des Mischkrystalls, z. B. Tl und Pb; andererseits sehr geringe gegenseitige feste Löslichkeit zwischen zwei Elementen mit völlig identischer Krystallform, z. B. Cu und Ag. Es besteht ein kontinuierlicher, gleichzeitig mit einem graduellen Verlust aller Eigenschaften, welche die Verbb. von ihren Komponenten unterscheiden, verbundener Übergang von den Krystallarten mit engem Konzentrationsbereich (Verbb.) zu den mit sehr ausgedehntem Bereich (unbeschränkte Mischbarkeit). Bei schwacher heteropolarer und starker homöopolarer Verwandtschaft verändern sich die Eigenschaften innerhalb einzelner fester Lsgg. häufig stärker als von einer festen Lsg. zur andern (speziell, wenn das Lösungsmittel im einen Fall ein Element, im andern eine zusammengesetzte Krystallart ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 177—203. 9/11. [23/5.] 1909. Boston. Institute of Technology.) GROSCHUFF.

John Holmes und **Philip John Sageman**, *Beiträge zur Theorie der Lösungen.* (Fortsezung von Journ. Chem. Soc. London **91**. 1606; C. **1907**. II. 1771.) Durch Anwendung der elektrischen Theorie vom Aufbau der Materie auf den fl. Aggregatzustand versuchen die Vff. zu einer *theoretischen Vorstellung* vom Wesen *der Lsgg.* zu gelangen, die ein einheitliches Schema zur Erklärung aller Eigenschaften der Lsgg. hergibt, was weder nach der Hydrattheorie MENDELEJEWS, noch nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation möglich ist. Der Ausgangspunkt der Theorie ist die Annahme, daß zwischen den Molekeln einer Fl. elektrizitätsähnliche Kräfte wirken, deren Resultierende unter bestimmten Bedingungen konstant sind, so daß der Zustand einer Fl. durch diese Kräfte festgelegt ist. Wenn nun aber beim Vermischen von Fll., unter Ausschluß chemischer Rkk., Gemische erhalten werden, deren physikalische Eigenschaften nicht streng additiv aus den Eigenschaften der Bestandteile hergeleitet werden können, so wird man vielleicht durch ein Studium dieser Abweichungen einen Einblick in das Wesen der in den Lsgg. wirkenden Kräfte gewinnen. Unter den in Betracht kommenden Eigenschaften ist das Volumen besonders leicht und genau zu bestimmen, so daß sich die experimentellen Unterss. nur auf Volumenänderungen erstrecken. Zur Ergänzung der früheren Untersuchungen wurden zunächst Volumenänderungen bestimmt, die beim Neutralisieren von Basen durch SS. auftreten. Diese sind der Menge des gebildeten Salzes direkt proportional u. innerhalb weiter Grenzen von der Konzentration unabhängig, so daß sie nur durch das Lösungsvolumen des Salzes bestimmt sein können, das sich nur sehr wenig mit der Konzentration ändert. Überschüssige S. ruft nur dann noch eine Volumenänderung hervor, wenn sie mit dem neutralen Salz noch reagieren kann, wie z. B. H_2SO_4 mit Na_2SO_4. Diese einfachen Beziehungen können weder durch die Hydrat- noch durch die Ionentheorie erklärt werden.

Die Abweichungen der Eigenschaften eines Gemisches von den reinen Summenwerten der Eigenschaften der Bestandteile müssen auf die Lagerung der Molekeln zurückgeführt werden, die eine Folge der wirkenden Attraktionskräfte ist; das Maß der Abweichungen hängt von M. und Volumen der Molekeln und der Größe der Volumenänderung ab. Unstetigkeiten sind der Theorie nach ausgeschlossen. Hierauf läßt sich ein *Verf. zur Best. der relativen Komplexgröße fl. Molekeln* gründen, dessen Möglichkeit in dem Verhalten von wss. Gemischen der n. primären Alkohole und aliphatischen SS. (l. c.) zu erkennen ist, und dessen Anwendbarkeit auf nichtwässerige Gemische eine wichtige Stütze für die Hypothese, daß die *Mischbarkeit von Fll.* eine Funktion des wahren, nicht etwa des berechneten Molvolumens ist (l. c.), sein würde.

Nun findet man für Gemische von *Anilin*, Kp. 184°, $D.^{25}_{25}$ 1,02060, und *Methyl-*

alkohol, Kp. 64,8—65°, $D.^{25}_{25}$ 0,79042, eine maximale Volumenabweichung bei Gemischen, die annähernd äquimolekulare Mengen der Bestandteile enthalten, woraus folgt, daß Anilin ebenso stark wie Methylalkohol und damit auch wie W. assoziiert ist; Anilin hat daher bei 25° das Mol.-Volumen 5,06 bezogen auf W. = 1. Beim Mischen von *Methyljodid*, Kp. 42,3—42,6°, $D.^{25}_{25}$ 2,257 60, mit *Äthylalkohol*, Kp. 78,38°, $D.^{25}_{25}$ 0,788 92, oder *n. Propylalkohol*, Kp. 97,2—97,4°, $D.^{25}_{25}$ 0,802 06, oder *Aceton*, Kp. 56,9—57,2°, $D.^{25}_{25}$ 0,787 64 tritt Volumenzunahme ein; aus den erhaltenen Werten folgt, daß CH_3J doppelt so stark wie die anderen Fll., die unter sich übereinstimmen, assoziiert ist. Aus dem Verhalten der Mischungen von CH_3J mit *Essigsäureäthylester*, Kp. 77,0—77,3°, $D.^{25}_{25}$ 0,893 50, ergibt sich, daß dieser dieselbe Assoziation wie W. hat; hiernach kann wieder das wahre Mol.-Volumen, bezogen auf W. = 1, berechnet werden. Natürlich wird die relative Löslichkeit nur dann dem so bestimmten Mol.-Volumen direkt proportional sein, wenn nach dem Mischen keine Volumenveränderung der wirkenden Kugeln eintritt. Dies ist aber doch der Fall; meistens allerdings nur in sehr geringem Maße. Sehr wahrscheinlich wird man daher aus D. und Löslichkeit die Größe einer fl. Molekel ebenso bestimmen können wie das Mol.-Gew. aus der Dampfdichte.

Eine Bestätigung der relativen Assoziation des Methyljodids und der primären Alkohole ist darin zu sehen, daß beim Mischen des CH_3J mit einem von diesen dann eine maximale Temperaturerniedrigung eintritt, wenn auf 2 Mol. CH_3J 1 Mol. des betreffenden Alkohols kommt. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1919—43. Nov. 1909. London. The Government Lab.) FRANZ.

E. H. Riesenfeld und **E. Zermelo**, *Die Einstellung der Grenzkonzentrationen an der Trennungsfläche zweier Lösungsmittel.* Zwei Lösungsmittel, die dieselben Stoffe enthalten, berühren sich in einer Trennungsfläche; die Vorgänge an dieser Fläche werden mathematisch diskutiert. Auch wenn beliebig viel Stoffe in beiden Medien gelöst sind, stellt sich doch an der Trennungsfläche sofort für jeden Stoff je eine Konzentration her, die nur von dem Teilungskoeffizienten K und den Diffusionskoeffizienten in beiden Medien D_1 und D_2, sowie von den Anfangskonzentrationen c_1 und c_2 abhängt. (Formeln siehe im Original.) Diese beiden Konzentrationen bleiben während des ersten Stadiums des Diffusionsverlaufes konstant, falls die Diffusionszylinder lang genug sind. Verhalten sich die Längen der Diffusionszylinder wie die Quadratwurzeln aus den Diffusionskoeffizienten, so bleiben die Konzentrationen an der Grenzfläche während des ganzen Diffusionsverlaufes konstant. (Physikal. Ztschr. **10**. 958—61. 1/12. [Sept.] 1909. Freiburg i. Br. — Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Timmermans, *Neue Untersuchungen über die kritischen Lösungserscheinungen.* Vf. kommt zu folgenden Ergebnissen: Im Falle der Mischbarkeit der Komponenten in allen Verhältnissen, wenn keine Rk. zwischen ihnen stattfindet, u. nirgends Entmischung eintritt, sind die Eigenschaften des Gemisches Funktion seiner Zus.; es gelten die Gesetze für ideale konz. Lsgg. Dieser Typus findet sich in Mischungen optischer Antipoden und annähernd in Mischungen von Substanzen mit sehr ähnlichen Eigenschaften (homologe oder isomorphe Körper).

Im Falle, daß ohne Eintritt einer Rk. ein Gebiet der Entmischung besteht, deren Ggw. sich durch Anomalien in allen Eigenschaften der Mischung verrät, nehmen die Sättigungskurven charakteristische Formen an. Dieser häufig auftretende Fall ist vom Vf. ausführlich diskutiert worden.

Der dritte Fall — Eintritt einer Rk. zwischen den Komponenten — bedarf einer vom zweiten Fall getrennten Betrachtung. (Bull. Soc. Chim. Belgique **23**. 433—54. Nov. [8/10.] 1909.) LÖB.

A. Lottermoser, *Der jetzige Stand der Kolloidchemie.* Zusammenfassender Vortrag. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2417—23. 10/12. [12/10.] 1909. Dresden.) HÖHN.

A. Reychler, *Über Adsorption.* Vf. erklärt die Adsorption von *Essigsäure* durch *Blutkohle* und von *arseniger Säure* durch *Ferrihydrogel* (vgl. W. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3138; C. **1904**. II. 1195) mittels der chemischen Mechanik, und liefert damit den Beweis, daß Erscheinungen, die unter die Formel $C = \alpha \cdot c^{\frac{1}{p}}$ fallen, nicht notwendig physikalischer Art sein müssen. (Sep. vom Vf. 6 Seiten. [5/8. 1909.] St. Nicolaas.) LEIMBACH.

J. J. Thomson, *Positive Elektrizität.* Der Vf. sucht durch eine Reihe von Verss. in Entladungsröhren, die im einzelnen nicht beschrieben werden können, die Frage der Lsg. näher zu bringen, ob es ein Einheitsquantum der positiven Elektrizität gibt, und welche Größe dieses hat. Er stellt fest, daß sowohl die *Kanalstrahlen* wie die von der Kathode in entgegengesetzter Richtung gehenden *Rückstrahlen* (Philos. Magazine [6] **16**. 657; C. **1908**. II. 1559) Neutralpaare enthalten, deren Geschwindigkeit unabhängig von der Stärke des elektrischen Feldes ist. Diese Neutralpaare entstehen auch bei der Ionisation von Gasen bei höheren Drucken; sie stellen einen Zwischenzustand zwischen den Molekeln und den Ionen dar u. bestehen wahrscheinlich aus einem negativen u. einem positiven Elementarquantum. Das Verhältnis e/m ist für Kanalstrahlen in allen Gasen $= 10^4$, auch in schweren Gasen, wie den Dämpfen von Methyljodid, Tetrachlorkohlenstoff und dem radioaktiven Urantetrachlorid. Für sehr langsame, positive Strahlen wurden allerdings auch größere Werte e/m gefunden.

In einem Anhang wird die Methode, das wirksame magnetische Feld bei der magnetischen Ablenkung der Kanalstrahlen zu bestimmen, behandelt. (Philos. Magazine [6] **18**. 821—45. Dez. 1909.) SACKUR.

Marcello von Pirani und **Werner von Siemens**, *Über die Leitfähigkeit einiger Isolatoren bei hohen Temperaturen.* Nach HINRICHSEN und RASCH (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 41; C. **1908**. I. 702) nimmt der Widerstand eines elektrolytischen Leiters mit steigender Temp. nach der Gleichung: $\log W = a + b/T$ ab. Zur Prüfung dieser Gleichung untersuchen die Vff. die Leitfähigkeit von *Marquardmasse*, *Porzellan* u. *Quarz* oberhalb 1000°. Da die Polarisation bei diesen Materialien sehr erheblich ist, mußte die Messung mit Wechselstrom ausgeführt werden. Die Hauptschwierigkeit bei der Ausführung bestand in der Vermeidung eines Übergangswiderstandes bei der Berührung der Zuleitung mit dem zu untersuchenden Material. Wie dieser Fehler verhütet wurde, wird in der Abhandlung durch eine Reihe von Abbildungen erläutert. Die Verss. mit Marquardmasse erstreckten sich bis nahe 1700°, die mit Porzellan und Quarz bis 1300°, sie ergaben stets eine gute Bestätigung der eingangs erwähnten Formel. Bei 1000° absol. beträgt der spez. Widerstand von Marquardmasse 0,9—$1{,}4 \cdot 10^4$ Ohm/qcm/cm, bei Porzellan $1{,}7 \cdot 10^4$ und bei Quarz $4 \cdot 10^4$ Ohm. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 969—73. 15/12. [22/11.] 1909. Charlottenburg. Glühlampenwerk von SIEMENS & HALSKE.) SACKUR.

Gouy, *Über die Dampfspannung einer elektrisierten Flüssigkeit.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 654; C. **1909**. II. 2059.) Ein Teil der Oberfläche einer Fl. werde durch die elektrostatische Wrkg. einer elektrisierten Platte angezogen. P_1 sei die Dampspannung an der Flüssigkeitsoberfläche im Feld F, P diese Dampfspannung an der Oberfläche außerhalb des Feldes, h der Niveauunterschied der beiden Oberflächen. K sei die Dielektrizitätskonstante des Dampfes, K_0 die der Fl., u. das

Feld sei senkrecht zur Oberfläche der Fl. (Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn man horizontal wenig unterhalb der Fl.-Oberfläche eine Platte anbringt, die mit der oberen Platte einen Kondensator bildet, dessen Dielektrikum zum Teil aus Fl., zum Teil aus Dampf gebildet wird.) Dann ist, wenn die Fl. ein vollkommener Isolator ist, $P_1 - P = \frac{F^2}{8\pi}\left(K - 1 - \frac{K_0 - 1}{K_0}\,\frac{\delta}{\Delta}\right)$; darin sind δ u. Δ die DD. des Dampfes und der Fl. Da der Ausdruck in der Klammer positiv ist, folgt hieraus, daß die dielektrische Polarisation eine Erhöhung der *Dampfspannung* hervorruft, wenn das Feld senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist.

Dieses Resultat läßt sich auf einen elektrisierten *Elektrolyten* übertragen. In diesem Falle ist noch das elektrostatische Feld in den Oberflächenschichten zu berücksichtigen, die sich von der übrigen Fl. durch die Zahl der darin enthaltenen Ionen unterscheiden. Die Verminderung der Dampfspannung, die auf diese Konzentrationserhöhung zurückzuführen ist, kann nach den gewöhnlichen Formeln berechnet werden. Man kommt, wenn man die Oberflächenschicht des elektrisierten Elektrolyten als eine Lsg. auffaßt, die konzentrierter ist als das Innere, schließlich zu einem genauen Ausdruck für die Verminderung der Dampfspannung, die auf die Ladung zurückzuführen ist. Der „Kugeleffekt", der die Wirkung der Ladung u. diejenige der dielektrischen Polarisation in sich einschließt, ist eine Vermehrung der Dampfspannung, wenigstens für das W. und die Körper mit größerer Dielektrizitätskonstante. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 822—25. [15/11.* 1909].)

Bugge.

G. E. Allan, *Ein quantitativer Demonstrationsversuch über Gasreibung.* (Vgl. Zemplén Ann. der Physik [4] **29**. 869; C. **1909**. II. 957.) **J. H. Pointing** hat eine ähnliche Methode wie Zemplén schon früher benutzt, bei der statt konzentrischer Kugeln kreisförmige Scheiben benutzt wurden, und die in der Anlage einfacher ist. (Physikal. Ztschr. **10**. 961—62. 1/12. [11/10.] 1909. Glasgow. Phys. Inst.)

W. A. Roth-Greifswald.

Georges Meslin, *Magnetischer Dichroismus und magnetische Orientierung der Eisenspatkrystalle im Feld.* (Vgl. S. 82.) Der magnetische Dichroismus der gemischten Fll. rührt von einer ungleichen Änderung der hauptsächlichsten Schwingungsbestandteile infolge der durch die Fl. im Feld angenommenen besonderen Struktur her. Es war natürlich, diese Struktur auf die Orientierung der anisotropen Teilchen unter dem Einfluß des magnetischen Feldes zurückzuführen; diese Orientierung würde eine besondere Unsymmetrie erzeugen, welche dem Milieu eine geriefelte Struktur erteilt. Die Verss., diese Orientierung unter den gleichen Bedingungen, unter denen der magnetische Dichroismus auftritt, zu beobachten, waren bisher erfolglos, gelangen aber jetzt dem Vf., als er Fll. benutzte, deren einer Bestandteil Eisenspat war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 986—88. [29/11.* 1909.])

Düsterbehn.

E. Warburg, *Bemerkungen über photochemische Wirkung. II.* (Vgl. Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **9**. 753; C. **1908**. I. 437.) Der Vf. betrachtet den Fall, daß die *Bestrahlung in dem Gase* eine mit Zunahme der freien Energie verbundene Veränderung hervorbringt, die auch durch Temperaturerhöhung hervorgerufen werden kann, z. B. $2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$. Eine thermodynamische Überlegung zeigt, daß die chemische Zers. eines Gases aufhören muß, wenn die Konzentration der Zersetzungsprodd. bis zu den thermischen Gleichgewichtskonzentrationen für die Temp. der angewandten Strahlung fortgeschritten ist. Der Satz wird auf das Gleichgewicht zwischen CO_2, O_2 u. CO angewendet. Man muß photochemische Verss. mit Strahlung von bekannter Temperatur ausführen; solche liegen bisher nicht vor. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 654—60. 15/11. [2/11.] 1909. Charlottenburg.)

W. A. Roth-Greifswald.

C. Mannich, *Lichtfilter gegen ultraviolette Strahlen.* Bemerkungen über das Vorkommen, die Wrkg. und die Absorption der ultravioletten Lichtstrahlen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **19**. 388—94. [7/10.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

V. F. Heß, *Radioaktivität und Elektronik.* (Vgl. Fortschritte der Chemie, Phys. u. phys. Chemie **1**. 7; C. **1909**. I. 1636.) Bericht über die Fortschritte in der Zeit vom 15. Febr. bis 15. Juni 1909. (Fortschr. der Chemie, Phys. u. phys. Chemie **1**. 227—36. 15/8. 1909. Wien.) BUGGE.

P. De Heen, *Die elektrische Leitfähigkeit und die Farbe der Körper. Einführung zu der Arbeit von Rassenfosse.* (Vgl. das folgende Referat.) Vf. gibt eine Übertragung der HUYGHENSschen Äther-Lichttheorie auf materielle Gebilde, speziell auf fluorescierende und phosphorescierende Körper, bezw. deren Ionen mit dem Ergebnis, daß jede Ursache, welche die Schwingungen der Ionen bestimmt oder vermehrt, die thermische oder elektrische Leitfähigkeit vergrößert. Die Lichtschwingungen, welche die Resonanz der Ionen anregt, erfüllen diese Bedingung.

Für fluorescierende Substanzen und ebenso für Metalle würde dies das Licht sein, das dem stärksten Absorptionsstreifen entspricht. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 985—94.) LÖB.

A. Rassenfosse, *Beitrag zum Studium der Erscheinungen der elektrischen Leitfähigkeit fluorescierender Lösungen.* Anschließend an die theoretischen Vorstellungen von DE HEEN (s. das vorangeh. Ref.) untersucht Vf. fluorescierende Verbb. — *Fluorescein* u. *Eosin* — in genau geschilderter Versuchsanordnung auf ihr optisches Verhalten und ihr Leitvermögen. Er findet die Theorie bestätigt. Die Farbe des im Spektrum absorbierten Lichtes (grün für Fluorescenz, gelb für Eosin) gibt das Maximum der Leitfähigkeit fluorescierender Lsgg. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 995—1007. Sept. 1909. Brüssel. Physik. Inst.) LÖB.

J. Weiß und **J. Koenigsberger**, *Über die Thermokraft einiger Metalloxyde und -sulfide.* Die Oxyde und Sulfide werden mit reinstem Kupfer verlötet und zur genauen Temperaturbestimmung an den Lötstellen kleine Thermoelemente aufgesetzt. Stets wird homogenes Material benutzt, das den kleinsten der Verb. eigenen Wert des Leitvermögens zeigt (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 97; C. **1909**. I. 811). Die Abhängigkeit vom Material ist bei manchen Stoffen groß. Die beobachteten Thermokräfte übersteigen zum Teil die von Metallen gegen Cu erheblich, wie folgende Beispiele zeigen mögen: Si/Cu: $-4{,}4 \times 10^{-4}$ Volt pro Grad (zwischen 20 u. 80°); Molybdänglanz $\perp$ Achse/Cu: $+7{,}27 \times 10^{-4}$ Volt; Eisenglanz/Cu: $+4{,}73 \times 10^{-4}$ Volt; Graphit/Cu $+5{,}3 \times 10^{-6}$ Volt. Das Zeichen + bedeutet, daß der Strom an der warmen Lötstelle zum Cu fließt. Beim *Molybdänglanz* scheint die Thermokraft mit steigender Temp. zuzunehmen. (Physikal Ztschr. **10**. 956—57. 1/12. [19/11.] 1909. Freiburg i. Br.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. E. Mills, *Die innere Verdampfungswärme.* Zur Überwindung des äußeren Druckes P verbraucht eine sd. Fl. bekanntlich an Wärme:

$$E_a = 0{,}00003183\ P(V - v) \text{ cal.},$$

wenn V das Volumen des entwickelten Dampfes, v das Volumen der verdampften Fl. darstellt. Ist L die gesamte Verdampfungswärme, so ist die zur inneren Arbeit verwendete Wärme $\lambda = L - E_a$. Aus dieser Beziehung sind 3 Gleichungen abgeleitet worden, die erste von CLAUSIUS u. CLAPEYRON, die andere vom Vf. und die dritte von CROMPTON und DIETERICI, die jetzt daraufhin untersucht werden

sollen, ob sie nicht nur als ein mathematisches Problem, sondern auch als Darst. einer physikalischen Wirklichkeit anzusehen sind:

1. $\lambda = 0{,}000031833 \left(\frac{dP}{dT} T - P\right) (V - v)$ cal.
2. $\lambda = \mu' \left(\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}\right)$ cal.
3. $\lambda = C \cdot RT \ln V/v = 4{,}577\ C(T/m) (\log d/D)$ cal.

Darin ist λ die innere Verdampfungswärme von 1 g Fl., T die absol. Temp., P der Dampfdruck in mm Hg, V das Volumen von 1 g gesättigtem Dampf, v das Volumen von 1 g Fl., d ist die D. der Fl., D die D. des gesättigten Dampfes, μ' ist eine Konstante für jede einzelne Substanz, R ist die Konstante der Gasgleichung und gleich $1{,}9878/m$, m ist das Mol.-Gew. der Substanz. — Geprüft wurden die Gleichungen an folgenden 38 Substanzen: *Äthyloxyd (Ä.)*, *Diisopropyl*, *Diisobutyl*, *Isopentan*, *n. Pentan*, *n. Hexan*, *n. Heptan*, *n. Octan*, *Hexamethylen*, *Benzol*, *Fluor-*, *Chlor-*, *Brom-*, *Jodbenzol*, *Kohlenstofftetrachlorid*, *Stannichlorid*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propylformiat*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propylacetat*, *Methyl-*, *Äthylpropionat*, *Methylbutyrat*, *Methylisobutyrat*, *Wasser*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propylalkohol*, *Essigsäure*, *Schwefelkohlenstoff*, *Chloroform*, *Aceton*, *Ammoniak*, *Schwefeldioxyd*, *Kohlendioxyd*, *Stickoxyd*.

Die erste der oben mitgeteilten Gleichungen für λ ist ganz allgemein u. macht keine Annahme über die Natur der Substanz oder die Ursache der Änderung. Sie ist nach jeder Richtung hin bestätigt, und die Werte, welche sie lieferte, können als zuverlässige Vergleichswerte für die auf anderem Wege erhaltenen Werte dienen. Die zweite Gleichung stellt ebenfalls eine physikalische Wirklichkeit dar. Sie führt unter anderen zu dem Satz $\lambda_{\infty} \cdot s$ = konstant, d. h. in einer normalen Substanz ist die innere Wärme, welche ausgegeben wird, wenn die Moleküle einander sich nähern, vervielfacht mit dem gegenseitigen Abstand der Moleküle, eine Konstante. Die dritte Gleichung aber ist bei sehr niedrigen Dampfdrucken nicht ganz genau. Immerhin aber ist sie in Anbetracht der offenbar großen Übereinstimmung mit den Tatsachen, welche sie bei höheren Tempp. zeigt, sehr beachtenswert. Schließlich werden noch einige notwendige Folgerungen aus diesen drei Gleichungen gezogen und geprüft. Auch diese können hier nur in ihrem Endergebnis mitgeteilt werden können:

$$C = \frac{m \mu' \sqrt[3]{d_c}}{3 \times 1{,}9878\ T_c}, \qquad E_k = {}^3/_2 RT_c = \frac{2{,}982\ T_c}{m} \text{ cal.},$$

E_k ist die kinetische Energie der Moleküle bei der kritischen Temp. T_c.

$$\mu' = 0{,}0000955\ V_c^{\ 4/3} \left(\frac{2R}{V_c} T_c - P_c\right), \quad C = 2 - \frac{D_c}{d_c},$$

D_c ist die theoretische, d_c die wirkliche kritische Dichte.

$$\lambda = \frac{\mu'}{6 d_c^{\ 5/3}} \{d_c - (D + d)\} \ln d/D.$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1099—1130. Okt. [24/7.] 1909. Chapel Hill N. C. Univ. of North Carolina.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

F. M. G. Johnson und **D. Mc Intosh**, *Über die Bildung von Ozon durch ultraviolette Strahlen.* Gegenüber BORDIER u. NOGIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**.

354; C. **1908**. II. 1228) weisen Vff. mit Leichtigkeit die B. von Ozon durch die Strahlen der Hg-Quarzlampe nach. Am stärksten tritt er auf in reinem Sauerstoff, nur wenig in CO_2. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1146—47. Okt. 1909. Montreal. Mc Gill Univ.) Leimbach.

C. S. Hudson, *Eine neue Methode zur Messung der elektrolytischen Dissoziation von Wasser.* Messungen der Geschwindigkeitskoeffizienten der Mutarotation von Glucose in sauren, alkal. und neutralen Lsgg. haben früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1571; C. **1908**. I. 2146) zu der Gleichung geführt:

$$K = A + B\cdot(H') + C(OH').$$

Für reines W. oder neutrale Lsgg. kann diese Gleichung dann umgewandelt werden in eine Gleichung zur Berechnung der H-Ionenkonzentration:

$$H'_W = (k_W - A) : (B + C).$$

Für Glucose bei 25° sind die Konstanten $A = 0{,}0096$, $B = 0{,}258$, $C = 9750$; k_W aber ist $= 0{,}0106$. Daraus berechnet sich $H'_W = 1{,}0\cdot(10^{-7})$ in enger Übereinstimmung mit Werten, welche von anderen auf anderem Weg erhalten worden sind. Messungen mit Fructose werden voraussichtlich noch genauere Resultate liefern. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1136—38. Okt. [14/8.] 1909. Bureau of Chemistry. U. S. Dep. of Agriculture.) Leimbach.

F. Richarz, *Anodische Bildung von Wasserstoffperoxyd.* Mit Bezug auf Riesenfeld, Reinhold (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2977; C. **1909**. II. 1301) erinnert Vf. daran, daß er bereits vor 25 Jahren (Ann. der Physik **24**. 183. [1885]; **31**. 912. [1887] u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 1673. [1888]) die Abhängigkeit auch der anodischen H_2O_2-Bildung von verschiedenen physikalischen Bedingungen verfolgt und völlig aufgeklärt hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4674—75. 11/12. [6/10.] 1909. Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) Jost.

F. M. G. Johnson und **D. Mc Intosh**, *Flüssiges Chlor* ist noch wenig untersucht worden. Vff. haben seinen Dampfdruck, seine D., seine molekulare Oberflächenenergie bei verschiedenen Tempp. bestimmt u. seine Leitfähigkeit gemessen. Für den *Dampfdruck* wurden dieselben Resultate erhalten, wie sie Knietsch (Liebigs Ann. **259**. 124; C. **90**. II. 809) angibt, eine gleichlaufende Kurve von 8 mm bei —105,7° bis 820,5 mm bei —32° über 141,5 mm bei —65,9°. Kp. bei Atmosphärendruck war —33,7°. Beim Gefrierpunkt —101,5° war der Dampfdruck 9,2 mm. Für die Berechnung der *Dichte* bei jeder Temp. eignet sich die Gleichung:

$$D^t = 1{,}725 - 0{,}00243\ (100 + t),$$

wo t die Temp. an der Zentigradskala ist. Beim Kp. ist die D. 1,568. Die *molekulare Oberflächenenergie* $\gamma\,(MV)^{2/3}$ ist 322,7 bei —28,7°, 390,6 bei —61,5°, zwischen —30° und 65° ist $\frac{d\,(MV)^{2/3}}{dT} = 2{,}04$. Dem fl. Chlor kommt also die Formel Cl_2 zu.

Lsgg. von Br_2, HCl, HBr, W. und einer Anzahl anorganischer Salze *in fl. Cl_2 leiten den elektrischen Strom*, Lsgg. organischer Stoffe aber erst dann, wenn etwas HCl zugesetzt ist. Die Ursache der Leitfähigkeit einer Lsg. von Ä. in fl. Cl_2 unter dieser Bedingung ist wahrscheinlich die B. von $C_4H_{10}O$-HCl, und auch bei Ketonen, Estern und anderen O-Verbb. wird die B. solcher HCl-Verbb. anzunehmen sein. Dementsprechend schreiben Vff. auch die Leitfähigkeit einer Lsg. von Ä. in Br_2, wie sie Plotnikow (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 502; C. **1907**. I. 454) beobachtet hat, nicht der B. von $C_4H_{10}OBr_3$ zu, sondern der Ggw. von HBr, das

aus allen organischen O-Verbb. mit Br_2 entsteht, und der B. einer HBr-Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1138—44. Okt. [24/8.] 1909. Montreal. Mc Gill Univ.) Leimbach.

F. A. Gooch und **F. L. Gates**, *Die Erscheinungen bei der elektrolytischen Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure.* (Amer. Journ. Science, Silliman [4] **28**. 435—46. Nov. 1909. — C. **1909**. II. 2122.) Busch.

F. A. Gooch und **H. L. Read**, *Die elektrolytische Bestimmung von Chlor in Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung einer Silberanode.* (Amer. Journ. Science, Silliman [4] **28**. 544—52. Dez. 1909. — C. **1909**. II. 2123.) Busch.

N. Parravano und **G. Calcagni**, *Die Polyphosphate.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 1—9. 4/12. [13/9.] 1909. — C. **1908**. II. 668.) Bloch.

Paul Rohland, *Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisens. III.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 46; **60**. 366; C. **1907**. II. 2078; **1909**. I. 343.) Digeriert man lufttrockene, fein gepulverte *Tone* mit einem Gemisch von W. und gesättigten KW-stoffen der aromatischen Reihe, so wird von den Tonen zunächst so viel W. aufgenommen, bis ihr Quellungsmaximum erreicht ist; dann sind die Tone für gesättigte KW-stoffe undurchlässig. Außerdem sind sie für organische Fll., wie Chlf., CS_2, PAe., Petroleum, nicht permeabel. Die Kolloide sind in diesen Tonen gewissermaßen latent; nach deren B. durch W. (Hydroxyde des Si, Al, Fe, auch Ti) erfolgt Koagulation durch Elektrolytgegenwart beim Quellungsmaximum. — Ein *Ton von Fraustadt* (Analyse s. im Original) vermochte ungesättigte KW-stoffe C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} etc. aufzunehmen u. festzuhalten, so daß man auf diesem Wege *ungesättigte Kohlenwasserstoffe von gesättigten trennen* kann. — Die aus den Tonen abgespaltenen *Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums, Eisens, Titans* haben die Fähigkeit, sauerstoffhaltige Stoffe (W., A., Aceton etc.) aufzunehmen, während sie sauerstofffreie (Bzl., Toluol, CS_2) mit Ausnahme der ungesättigten an der Diffusion verhindern. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 108—9. 4/12. [16/10.] 1909. Stuttgart. Inst. für Elektrochem. und techn. Chem. der Techn. Hochschule.) Groschuff.

M. Le Blanc und **L. Bergmann**, *Die Einwirkung von Metallen auf geschmolzenes Ätznatron. I.* Der für die Verss. benutzte App. ist im Original an Hand einer Fig. beschrieben. In einem kleinen, aus Schamotteröhren hergestellten Gasofen wird ein eisernes Sandbad erhitzt. In diesem befindet sich ein senkrecht stehendes Porzellanrohr (in Reagensglasform), das oben mit Kühlvorrichtung versehen und luftdicht verschlossen ist. Zwei im Deckel angebrachte enge Silberrohre von verschiedener Länge dienen zur Zu- und Abführung von Stickstoff. Unten in dem Porzellanrohr steht ein röhrenförmiges Silbergefäß und in diesem der zur Aufnahme des Ätznatrons bestimmte Tiegel; das Silbergefäß dient zum Schutze des Porzellanrohres. — Mittels eines außen an letzterem befestigten Thermoelementes wurde die Temp. des Sandbades gemessen; durch besondere Verss. stellte man vorher die der jeweiligen Badtemp. entsprechende Innentemp. fest. Sämtliche Verss. wurden in einer Atmosphäre von Stickstoff ausgeführt; das Gas reinigte man in üblicher Weise und leitete es mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von ca. 1 l in der Stde. durch den App. Da es sich bei den Verss. stets um die Best. von Wasserstoff und W. handelte, so passierte der Gasstrom nach seinem Austritt aus dem App. ein mit Bimsstein, bezw. Glasperlen und konz. H_2SO_4 gefülltes Absorptionsgefäß und ein Chlorcalciumrohr, und gelangte dann in ein mit CuO gefülltes, erhitztes Verbrennungsrohr, an das sich wiederum ein H_2SO_4- und $CaCl_2$-

Absorptionsgefäß anschloß. Um während des Vers. Gewichtsbestst. ausführen zu können, hatte man mittels T-Rohrs zwei Reihen Absorptionsgefäße angeschaltet, deren eine in Betrieb war, während die andere gewogen wurde.

Verhalten des Ätznatrons bei Temperaturen bis 726°. Es wurde für die Verss. ein mit A. gereinigtes Ätznatron benutzt, das 92,6% NaOH und 4,95% Carbonat enthielt. Bezüglich des Verhaltens von NaOH bei hohen Tempp. finden sich in der Literatur Widersprüche. Um die Frage entscheiden zu können, bedurfte man eines Tiegelmateriales, das jeder Einw. der h. NaOH-Schmelze standhielt; es zeigte sich, daß allein das *Gold* hierzu geeignet ist. Der verwendete Feingoldtiegel (HERAEUS) war 3,3 cm hoch und hatte eine Wandstärke von 0,2 mm. Zur Ausführung des Vers. stellte man das Gewicht des Silbergefäßes mit darin befindlichem Goldtiegel fest, wog ca. 9 g NaOH ein u. brachte beide Gefäße schnell in den App., der darauf verschlossen wurde. Nachdem $^1/_2$ Stde. lang N_2 hindurchgeleitet war, wurde langsam auf ca. 400° erhitzt und diese Temp. längere Zeit konstant gehalten; schließlich erhitzte man auf 612 u. dann auf 726°. — Nach beendigtem Vers. löste man das NaOH in W.; die Lsg. enthielt Goldflitterchen im Gewicht von 0,0488 g; um ebensoviel hatte der Au-Tiegel abgenommen. Bei diesen Verss. beobachtete man stets, daß bei 400° der Wassergehalt des NaOH (ca. 2,5%) in wenigen Stdn. quantitativ entweicht; das zurückbleibende, wasserfreie NaOH zeigt bei weiterem Erhitzen auf über 700° keine meßbare Wasserabspaltung, bezw. keinen meßbaren Dissoziationsdruck entsprechend der Formel:

$$2NaOH \longrightarrow Na_2O + H_2O.$$

Gold spaltet bei diesen Tempp. weder W., noch H_2 ab; auch erfolgt bei 700° noch keine Verflüchtigung des NaOH.

Versuche mit *Silber*. Während nach den Angaben der Literatur Ag von NaOH bei Luftabschluß nicht angegriffen wird, zeigte sich, daß neue Silbertiegel schon nach ca. 5-stdg. Erhitzen undicht wurden; sobald die Schmelze mit dem Porzellanrohr in Berührung kam, griff sie dieses unter Wasserabspaltung heftig an. Man führte infolgedessen die Verss. mit Hilfe des Goldtiegels aus, in welchen man außer NaOH Schnitzel aus 0,2 mm dickem Silberblech einwog. Das zu untersuchende Metall war also hier, wie auch bei den folgenden Verss. in metallischer Berührung mit dem Gold des Tiegels. — Im übrigen wurde der Vers. genau so ausgeführt wie der ohne Ag. Löste man nach dem Erkalten in N_2-Atmosphäre die hellrosa Schmelze in W., so zeigte sich in der Lsg. neben stark vergoldeten Silberschnitzeln ein schwarzer Nd., der aus Silberoxyd bestand. Außerdem bildete sich auf dem Boden des äußeren Silbergefäßes, an der Stelle, wo der Au-Tiegel stand, stets ein Goldrand, selbst wenn man mit besonderer Vorsicht arbeitete, um kein NaOH an die Außenseite des Tiegels gelangen zu lassen. Die gleiche Erscheinung wurde auch beim Ni beobachtet. Wie aus den Versuchsdaten hervorgeht, wird während des Erhitzens H_2 entwickelt, dessen Menge aber keine Deutung in einer bestimmten Richtung zuläßt.

Versuche mit *Kupfer* wurden ähnlich wie die mit Ag ausgeführt. Bei 568° trat Einw. ein und steigerte sich bei weiterer Temperaturerhöhung. Die dunkelblaue Schmelze löste sich in W. unter Zurücklassung eines Rückstandes; das Au des Tiegels hatte sich mit Cu legiert. Eine solche Legierung erfolgte nicht, als man Au u. Cu in Abwesenheit von NaOH erhitzte. Berechnet man das Verhältnis zwischen gel. Cu-Menge und entwickeltem H_2, so ergibt sich etwa 67 : 1, was der Rk.: $Cu + NaOH = NaOCu + H$ entspricht. Gleichzeitig treten während des Erhitzens beträchtliche Wassermengen auf, ohne daß sich eine genügende Erklärung für diese Erscheinung hat finden lassen. — *Eisen* reagierte bei 400° nicht in merklicher Weise, bei 700° sehr lebhaft. Nach dem Erkalten ergab sich eine

dunkelrote Schmelze, die beim Lösen in W. einen dunkelroten, das gesamte angewandte Fe enthaltenden Rückstand hinterließ. Die bei der Rk. entstandene Wassermenge ist gering gegenüber der in Rk. getretenen Fe-Menge; nimmt man die B. einer Verb. zwischen Na_2O und FeO, bezw. Fe_2O_3 an, so ist nur ein Teil des Eisenoxyds in diese eingetreten. Der beim Lösen der Schmelze in W. verbleibende Rückstand besteht aus 2- und 3-wertigem Fe, ein Befund, den schon die Menge des entwickelten H_2 vermuten ließ.

Das für die Verss. erforderliche *Nickel* wurde elektrolytisch gewonnen; es enthielt 0,24% H_2, von dem es vor Gebrauch befreit wurde. Bei 400° fand noch keine Einw. statt; es wurde bis 715° erhitzt; die grüne Schmelze, in welcher etwas Au vorhanden war, hinterließ beim Lösen in W. einen schwarzen Rückstand, dessen Ni-Gehalt dem Oxyd NiO entsprach. Mit der beträchtlichen Menge dieser Verb. steht nicht in Einklang die geringe Menge H_2, die bei 2-wertig reagierendem Ni etwa 10-mal so groß sein müßte. — Auch bei *Platin* erfolgte erst oberhalb 400° Einw.; beim Lösen der dunklen Schmelze in W. erhielt man einen schwarzen Rückstand, der, ebenso wie der schwarze Beschlag des Goldtiegels, aus Pt bestand. Auf ca. 9 Tle. in Rk. getretenes Pt wurde 1 Tl. H_2 in Freiheit gesetzt. — Bei einem Vers. mit *Zink* wurde der Goldtiegel zerstört, trotzdem man nicht über 420° erhitzte; es fand H_2-Entw. statt; W. wurde kaum gebildet. Beim Auflösen der Schmelze in W. hinterblieb Zinkhydroxyd. — Als *Aluminium* verwendete man ein Blech mit 99% Al, das Fe und SiO_2 enthielt. Während der Rk. (bis 500°) wurde der Goldtiegel nicht angegriffen; auf ca. 11 Tle. Al entwickelte sich 1 Tl. H_2, also etwas mehr als 3-wertigem Al entspricht; auch die B. von W. konnte festgestellt werden.

Mit *Magnesium* (Band von 98,5%) wurde zunächst ein Vers. im Nickeltiegel gemacht; es trat schon bei 400° starke Gasentw. ein; auch die in W. gel. Schmelze entwickelte H_2. Bei Verss. im Goldtiegel entwässerte man das NaOH zunächst, kühlte auf 300° ab, gab das Mg hinzu und steigerte dann die Temp. wieder auf 400°; die weiße Schmelze wurde in W. gel. u. der dabei entstehende H_2 bestimmt. Der Tiegel hatte an Gewicht zugenommen; er zeigte im Inneren oktaedrische Kryställchen einer *Gold-Magnesium-Legierung*. — Versuche mit *Natrium* (vgl. unter anderem Jaubert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4116; C. **1909**. I. 127). Nach Le Blanc, Brode (Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 697; C. **1902**. II. 926) kann bei 400° Na neben NaOH bestehen. Da sich Au in schm. Na löst, so wurde ein Nickeltiegel verwandt, der bis ca. 550° nicht angegriffen wird. Eine Verflüchtigung von Na bei 550—585° findet, wie besondere Verss. ergaben, nicht statt. Beim Erhitzen mit NaOH beginnt bei 450° H_2-Entw., die sich bei 550° verstärkt. Die Lsg. der Schmelze in W. ging ohne Gasentw. vonstatten; der während der Rk. entwickelte H_2 entsprach dem angewendeten Na. Indessen verliefen die Verss. nicht immer gleichartig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4728—47. 29/12. [23/11.] 1909. Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) Jost.

Otto Hauser und **H. Herzfeld**, *Notiz über die monokline Modifikation des Kaliumdichromats. Ein einfaches Beispiel für den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Krystallform.* Verd. man eine kochende, konz. Lsg. von ca. 20 g gewöhnlichem, hellrotem, triklinem *Kaliumdichromat*, dessen D. bekanntlich gleich 2,67 ist, mit einem Drittel ihres Volumens h. W., und fügt dann, während man die Fl. im Sd. hält, ein der gesamten Fl. gleiches Volumen einer gleichfalls kochend konz. *Sulfocyankaliumlsg.* hinzu, dreht sofort die Flamme ab u. läßt ca. $^1/_2$ Stde. ruhig stehen, so bildet sich beim Erkalten eine große Menge von gelbbraunen Krystallblättchen mit lebhaftem Bronzeglanz. Man saugt nun sofort ab und wäscht einige Male mit eiskaltem W. nach, bis die Substanz keine Rhodanrk. mehr gibt. Die Analyse

zeigt, daß Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, vorliegt, aber in neuer Modifikation. Das Krystallpulver ist sehr voluminös und besitzt D. 2,10. Die Krystallblättchen sind durchweg vollkommen gleichmäßig ausgebildet, monoklin prismatisch und stets tafelig nach c(001). Die Annäherung an das rhombische System ist ziemlich groß, so daß die zweiachsigen Krystalle scheinbar orientiert auslöschen. Die Doppelbrechung ist sehr stark. Gegenüber der triklinen Form ist die monokline unter allen Umständen sehr unstabil. Die Lsg. der monoklinen Form ist mit der gewöhnlichen Lsg. identisch. Mit dem monoklinen Ammoniumdichromat ist das vorliegende Kaliumdichromat sehr wahrscheinlich isomorph. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 175—76. 9/11. [10/9.] 1909. Charlottenburg. Anorg.-chem. Lab. d. Kgl. techn. Hochschule.) LEIMBACH.

P. Krassa, *Zur Passivität des Eisens.* Der Vf. weist die Kritik, die MÜLLER und KÖNIGSBERGER (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 742; C. **1909**. II. 1528) an seinen Ausführungen geübt hatten, eingehend zurück. In der MÜLLERschen Passivitätstheorie fehlt gänzlich die Deutung der Passivierung durch den Luftsauerstoff und durch Oxydationsmittel wie Salpetersäure. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 981—84. 15/12. [8/11.] 1909.) SACKUR.

F. Wüst, *Über die Entwicklung des Zustandsdiagramms der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 565; Metallurgie **6**. 512; C. **1909**. II. 1041.) Polemische Entgegnung an HEYN (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 782; C. **1909**. II. 1624). (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 965—69. 15/12. 1909. Aachen.) GROSCHUFF.

Gustav Lambris, *Über die Kohlenstoffaufnahme durch Metalle bei der Elektrolyse aus wässeriger Lösung, mit besonderer Berücksichtigung des Nickels.* Nickel wird aus der Lsg. seines *Oxalat*doppelsalzes stets kohlenstoffhaltig abgeschieden. Der beim Behandeln des Nd. mit Kupferchloridammoniak zurückbleibende Körper enthält außer Kohle nur noch Ammoniumsalze, die schwer zu entfernen sind. Die weitere Unters. ergab, daß die Kohlenstoffaufnahme seitens des Ni an die B. eines Reduktionsproduktes des Oxalats an der Kathode geknüpft ist. Die abgeschiedene Menge des C wächst etwa proportional mit der des Metalls. Auch aus Lsgg. von *glykolsauren, essigsauren* und *ameisensauren* Salzen scheidet sich Kohlenstoff mit ab; alle diese Lsgg. ergeben also offenbar das gleiche Reduktionsprodukt, entweder CO oder einen Kohlenwasserstoff. Wurde die Elektrolyse aus Nickelsulfat ausgeführt, bei gleichzeitigem Einleiten eines dieser Gase, so trat C-Abscheidung nur bei Ggw. von *Acetylen* ein. Dadurch wurde die Vermutung nahe gelegt, daß bei der Elektrolyse des Ammoniumoxalats Acetylen entsteht, und diese Vermutung wurde an Platin u. Nickelelektroden bestätigt, während an Eisen, Kupfer und Zinn kein Acetylen beobachtet wurde. In Übereinstimmung mit diesem Befunde lassen sich diese letztgenannten Metalle auch kohlenstofffrei aus Oxalatlsgg. niederschlagen.

Das kohlenstoffhaltige Nickel löst sich in Salzsäure unter Entw. von KW-stoffen. Daraus folgt, daß der C in Carbidform vorhanden ist. Dieses Resultat wurde sowohl für Ni, das aus Oxalatlsg. niedergeschlagen war, erhalten, wie für solches Metall, das bei Ggw. von gasförmigem Acetylen kathodisch abgeschieden wurde. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 973—81. 15/12. [31/10.] 1909. Aachen. Anorgan. und Elektrochem. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

Frederick Soddy, *Die Beziehung zwischen Uranium und Radium. 4.* Der Vf. hat gemeinsam mit MACKENZIE vor einigen Jahren reine Uranlsgg. hergestellt und das Wachsen ihres Radiumgehaltes genau verfolgt (Philos. Magazine [6] **16**.

632; C. **1908**. II. 1565). Die vorliegende Abhandlung bringt die Resultate des letzten Jahres In den drei vorhandenen Lsgg. steigt der Radiumgehalt linear mit dem Quadrate der Zeit. Nimmt man an, daß zwischen Ra u. U nur ein Element mit langsamer Zerfallszeit steht (Ionium), so kann man aus der seit 4 Jahren beobachteten Lsg. für dieses Element eine Periode von 18500 Jahren berechnen. In den jüngeren Lsgg. ist die gefundene Menge Ra jedoch kleiner, als sich unter dieser Annahme berechnen läßt, und dies führt zu der Vermutung, daß zwischen Uran X und dem Ionium noch ein neues Element, Uran A, steht, dessen Periode etwa ein Jahr ist. (Philos. Magazine [6] **18**. 846—58. Dez. [Okt.] 1909. Physical Chem. Laboratory. Univ. Glasgow.) SACKUR.

Frederick Soddy, *Die Strahlung und das Umwandlungsprodukt von Uranium X.* Wenn das *Ionium*, der Vater des Radiums, aus dem Uran X entsteht, so liegt die Möglichkeit vor, sein Entstehen durch das Anwachsen der α-Strahlen dieses Präparates beobachten zu können. Zu diesem Zwecke wurden dünne Films von Uran X hergestellt, ihre β-Strahlen durch einen sehr starken Elektromagneten abgelenkt u. die α-Strahlen in einem Elektroskop untersucht. Nach Überwindung einiger experimenteller Schwierigkeiten gelang es, befriedigende Resultate zu erzielen. Es zeigte sich eine schwer ablenkbare Strahlung, die den Charakter der β-Strahlung besaß, wenigstens nach dem Sinne ihrer Ablenkung und der Größenordnung ihres Absorptionskoeffizienten. Wenn es wirklich β-Strahlen sind, so müssen sie nahezu Lichtgeschwindigkeit besitzen. Wider Erwarten wurde kein Anwachsen der α-Strahlen beobachtet, ihre Intensität blieb während sehr langer Zeit konstant. Auch bei Uran-X-Präparaten, die so alt waren, daß die β-Strahlung praktisch verschwunden war, wurde keine Vermehrung der α-Strahlung gefunden. Diese scheinen also von einem dem Uran X von Anfang an beigemengten Stoff herzurühren. Andererseits folgt, daß der Vater des Radiums kein direkter Abkomme des Urans X ist. Diese Resultate sind mit den im vorst. Ref. mitgeteilten nur schwierig zu vereinen. (Philos. Magazine [6] **18**. 858—65. Dez. [Okt.] 1909. Physik.-Chem. Lab. Univ. Glasgow.) SACKUR.

Otto Hahn und **Lise Meitner**, *Über das Absorptionsgesetz der β-Strahlen.* Nach den Messungen von H. W. SCHMIDT und den Vff. erfolgt die Absorption homogener β-Strahlen nach dem bekannten Exponentialgesetz, während dieses für nicht homogene β-Strahlen nicht gilt. WILSON ist (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **82**. 612; C. **1909**. II. 1970) zu anderen Ergebnissen gelangt. Nach seinen Messungen gilt für homogene β-Strahlen ein lineares Gesetz, für nichthomogene ein Exponentialgesetz; ferner sollen die Geschwindigkeiten der β-Strahlen durch den Durchgang durch die Materie verringert werden. Die Vff. diskutieren WILSONS Verss. WILSON hat Strahlen von ganz verschiedener Geschwindigkeit untersucht. Bei richtiger Deutung seiner Verss. ergibt sich keine Geschwindigkeitsabnahme. Seine Verss. stützen die Schlußfolgerungen der Vff. (Physikal. Ztschr. **10**. 948—50. 1/12. [1/11.] 1909. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. D. Kleeman, *Untersuchungen über die Polarisation der sekundären γ-Strahlen.* (Vgl. Proc. Royal. Soc. London. Serie A. **82**. 358; C. **1909**. II. 1195.) BARKLA hat gezeigt (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **77**. 247; C. **1906**. I. 1137), daß die primären X-Strahlen unter gewissen Bedingungen, ebenso wie die sekundären, unvollständig polarisiert sind. Da X-Strahlen und γ-Strahlen wesensähnlich sind, erscheint es wahrscheinlich, daß dasselbe auch für sekundäre γ-Strahlen gilt. Der Vf. hat, um dies nachzuweisen, die *sekundäre γ-Strahlung* von *Radium* und *Radiumemanation* aus *Holz* von verschiedener D. bestimmt. Die Versuchsanordnung, auf

die im Referat nicht näher eingegangen werden kann, gestattete den Winkel zu variieren, der gebildet wird von den zur sekundären Strahlungsquelle gerichteten Primärstrahlen und den von der sekundären Strahlungsquelle in das Elektroskop fallenden Sekundärstrahlen. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Sekundärstrahlung von diesem Winkel zum Ausdruck bringt, hat bei 90° einen scharfen Knick, der einem Strahlungsminimum entspricht. Nimmt man diese Strahlung als Einheit, so müßte man theoretisch nach Berücksichtigung der Absorption eine Strahlung von 1,38 für 45° und von 1,52 für 135° erhalten. Die experimentell gefundenen Werte für die Sekundärstrahlung sind aber 1,1 für 45° und 2,7 für 135°, d. h. in der Richtung der Fortpflanzung der Primärstrahlen ist die Sekundärstrahlung ca. 3 mal so groß wie in der entgegengesetzten Richtung. Ähnliche Resultate wurden erhalten, als die Abstände zwischen Radiator, primärer Strahlungsquelle und Elektroskop variiert wurden. Bei der ersten Versuchsreihe war die Form des Radiators zylindrisch; bei einer zweiten wurde eine rechtwinklige Holzplatte gewählt. Auch in diesem Falle ergab sich Übereinstimmung mit den obigen Resultaten. (Proc. Royal. Soc. London Serie A. **83**. 40—49. 3/11. [24/6.*] 1909. Manchester. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

Herbert Edmeston Watson, *Das Spektrum der Radiumemanation.* Die Reinigung der Emanation wurde nach der RAMSAYschen Methode ausgeführt (Funken bei Ggw. von geschmolzenem KOH, Abkühlen mit fl. Luft u. Abpumpen des überschüssigem H). Das Gas wurde, nachdem es in Berührung mit Kalk gestanden, in ein kalibriertes, dünnes Glasrohr mit Hg überführt und sein Volumen bestimmt. Ein eingeschmolzener Pt-Draht bildete die Anode, die Hg-Oberfläche die Kathode. Diese Anordnung erwies sich als praktisch, da sie gestattete, den Druck zu vermehren, wenn die Emanation abnahm. War das Rohr frisch gefüllt, so blieb das Spektrum ca. $^1/_4$ Stde. deutlich sichtbar. Es wurden photographische Aufnahmen sowohl mittels Prismenspektrographen als auch mittels Gitter gemacht. Die Genauigkeit der Messungen beträgt ca. 0,5 A. E. für die Mitte des Spektrums. Für die Best. der Wellenlängen wurde als Vergleichsspektrum das des Xenons gewählt. Die Resultate werden tabellarisch mitgeteilt u. verglichen mit den Messungen von RUTHERFORD und ROYDS (Philos. Magazine [6] **16**. 313; C. **1908**. II. 1094), CAMERON und RAMSAY (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **81**. 210; C. **1908**. II. 1986) u. COLLIE u. RAMSAY (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **73**. 470; C. **1904**. II. 504). Das erste von CAMERON und RAMSAY aufgenommene Spektrum enthält noch eine größere Anzahl sekundärer H-Linien. Das letzte bei Verwendung von Cu-Elektroden von denselben Autoren erhaltene Spektrum ist fast identisch mit dem Xenonspektrum. Diese auffallende Tatsache glaubt der Vf. darauf zurückführen zu müssen, daß die *Radiumemanation* unter gewissen Bedingungen (unter der Einw. von Cu) eine Transformation erfährt, bei der *Xenon* gebildet wird. — Beträchtliche Unterschiede finden sich in den Angaben über die beobachteten Intensitäten der Spektrallinien. Möglicherweise variiert die relative Intensität der Linien sehr mit dem Druck. Die Abnahme der Intensität erfolgt für die verschiedenen Linien nicht gleichförmig. In der Tabelle ist außer der Intensität der Linien auch ihre „Beständigkeit" angegeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 50—61. 3/11. [22/6.] 1909. London. Univ. Coll.) BUGGE.

Robert Pohl, *Über den lichtelektrischen Effekt an Quecksilber im polarisierten ultravioletten Licht.* (Vgl. Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 339; C. **1909**. II. 1314.) Feste, nur im Ultraviolett empfindliche Metalle und fl. im sichtbaren Spektrum reagierende Alkalimetalle verhalten sich in bezug auf den Einfluß der Orientierung des Lichtes verschieden. Der Vf. untersucht darum das Verhalten des fl. ultra-

violettempfindlichen Hg. Die Polarisation wird durch Doppelbrechung in einem Quarzprisma erzeugt. Der lichtelektrische Strom ist vom Azimut u. Einfallswinkel des Lichtes genau so abhängig wie bei festen ultraviolettempfindlichen Metallen. Ein Einfluß des Azimuts auf die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen ist nicht zu bemerken. Auch am Hg, wie beim Pt u. Cu ist Lichtabsorption u. Photoeffekt proportional. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 609—16. 15—11. [22/10.*] 1909. Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Harry Medforth Dawson, *Über die Natur der ammoniakalischen Lösungen des Cuprihydroxyds.* Vf. berichtet über die Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ in NH_3, über die Leitfähigkeit der ammoniakalischen Lsgg. und über Verteilungsmessungen. Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt. Vgl. Journ. Chem. Soc. London **95**. 370; C. **1909**. II. 8. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. Arrhenius-Festband. 110—122. Leeds, England. Univ.) Jost.

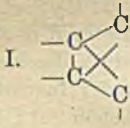
Ernst Cohen, *Physikalisch-chemische Studien am Zinn.* VIII. *Die Forcierkrankheit.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 625; C. **1908**. II. 1336.) Im wesentlichen die Wiederholung einer früheren Arbeit (Chemisch Weekblad **6**. 625; C. **1909**. II. 1207). Ausdrücklich festgestellt sei nur noch daraus: Weißblech und Stanniol, d. h. im allgemeinen mechanisch stark beanspruchtes *Zinn*, befinden sich stets in metastabilem Zustande. Oberhalb 18° sind sie metastabil in bezug auf nicht „forciertes" (tetragonales) Zinn, unterhalb 18° sowohl in bezug auf dieses als auch auf graues Zinn. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 214—31. 9/11. [Juli] 1909. Utrecht. Van't Hoffs Lab.) Leimbach.

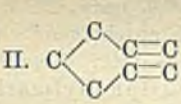
J. C. Chapman und **H. L. Porter**, *Über die physikalischen Eigenschaften des Goldes bei hohen Temperaturen.* Wie Turner gezeigt hat (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **81**. 301; C. **1909**. I. 986), werden *Goldblättchen*, wenn sie auf Glas erhitzt werden, durchsichtig. Die Vff. untersuchten, ob diese Erscheinung auch eintritt, wenn man Goldblättchen allein erhitzt. Das Erhitzen geschah in einem Quarztiegel mittels Bunsenflamme; die Tempp. wurden mittels Thermoelement gemessen. Es zeigte sich keine Zunahme der Durchsichtigkeit. Wohl aber wurde das Goldblättchen straffer, und schließlich nahm die Spannung so zu, daß das längs seiner Kanten befestigte Blättchen in kleine Teile zerriß. Eine mikroskopische Unters. ergab, daß das Gold seinen Glanz verloren hatte und körniger geworden war. Bei einer bestimmten Temp. zieht sich also ein Goldblättchen, statt sich auszudehnen, zusammen. Diese Temp. ist, wie experimentell gezeigt wird, unabhängig von der Spannung im Goldblättchen. Für Goldblättchen liegt die Kontraktionstemp. bei ca. 340°; sehr feiner Golddraht gab dagegen noch bei 500° keine erkennbare Zusammenziehung. Die von Turner beobachtete Zunahme der Durchsichtigkeit läßt sich so erklären, daß das Goldblättchen beim Erhitzen auf Glas in eine große Anzahl kleiner Stücke zerreißt, zwischen denen dann das Licht durchdringt. Dies konnte experimentell nachgewiesen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 65—68. 3/11. [14/7.*] 1909. London. King's Coll. Wheatstone Lab.) Bugge.

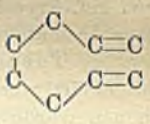
Fr. Heusler und **F. Richarz**, *Über Mangan-Aluminium-Kupfer. Bemerkung zu einer Abhandlung von A. D. Ross und R. C. Gray.* (Vgl. Heusler u. Richarz, Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 265; C. **1909**. I. 907; Heusler, Wallach-Festschrift 467; C. **1909**. II. 1529.) Vff. weisen auf verschiedene von ihnen u. ihren Mitarbeitern früher angestellte, von Ross u. Gray (Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 349; C. **1909**. II. 1413) anscheinend übersehene Verss. hin. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 110—12. 4/12. [26/10.] 1909. Dillenburg. Chem. Lab. d. Isabellenhütte, G. m. b. H., u. Marburg i. H. Physik. Inst. d. Univ.) Groschuff.

Organische Chemie.

A. Wechsler, *Thieles Valenzen.* Um die Eigenschaften eines Paars *konjugierter Doppelbindungen* unter Vermeidung einer besonderen Art von Valenzen (Partialvalenzen) zum Ausdruck zu bringen, kann man das Schema (I.) konstruieren, das deutlich erkennen läßt, daß die Atome 1 und 4 des Paars leichter angreifbar sind als 2 u. 3. Die Übertragung desselben Prinzips auf das *Benzol* führt zur zentrischen Benzolformel. Eine derartige gegenseitige Beeinflussung von Doppelbindungen kann aber nur bei günstiger räumlicher Lage eintreten; es wäre also zu erwarten, daß zwei durch 3 (II.) oder 4C (III.) voneinander getrennte Doppelbindungen einer







Verb. Eigenschaften verleiten würden, die an das Verhalten von Verbb. mit konjugierten Doppelbindungen erinnerten. Dem entsprechende Beobachtungen hat Hilditch (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1578; C. **1909**. II. 1987) bezüglich des Drehungsvermögens gemacht. (Chem. News **100**. 279—80. 3/12. 1909. Canonbury. N.)

Franz.

E. Paternò und **G. Chieffi**, *Synthesen in der organischen Chemie mittels des Lichtes.* IV. Mitteilung. *Einwirkung der Paraffine und der Benzolhomologen auf Ketone und Aldehyde.* (Fortsetzung von Gaz. chim. ital. **39**. I. 341; C. **1909**. II. 195.) I. Aliphatische Kohlenwasserstoffe. a) Pentan (50 g) ergab mit Benzophenon (20 g) bei dreiwöchentlicher Belichtung neben *Benzopinakon* ein dichtes, gelbes *Öl* wohl der Zus. $C_{18}H_{20}O$. b) Octan (35 g), Kp. 122—124°, 20 g Benzophenon und 30 g Bzl. wurden fast 6 Monate insoliert. Dabei wurde neben Benzopinakon ein *Harz* annähernd der Zus. ($C_{13}H_{10}O$ + C_8H_{16}) erhalten. c) Decan. Verss. mit Decan, Benzophenon und Bzl. ergaben, daß auch in diesem Falle neben Benzopinakon ein *Harz* der Zus. $C_{13}H_{10}O$ + $C_{10}H_{20}$ (Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Bzl. 262, ber. 322) entsteht, das bei etwa 10-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 300° sich in einen ungesättigten *KW-stoff*, Kp. 150—160°, und *Benzophenon*, Kp. 285—310°, scheiden läßt. Nach den bisherigen Verss. geben ganz allgemein aliphatische KW-stoffe mit Benzophenon ungesättigte KW-stoffe, die sich ihrerseits mit Benzophenon zu Additionsprodd. verbinden nach dem Schema: $3\,C_{13}H_{10}O$ + C_nH_{2n+2} = $C_{26}H_{22}O_2$ + $C_{13}H_{10}O \cdot C_nH_{2n}$. Letztere sind Harze, die sich bei höherer Temp. in Benzophenon und Olefin zers. — Mit Benzaldehyd reagieren die KW-stoffe (Pentan, Octan, Decan) bei Insolation nicht, oder vielmehr die Polymerisationsgeschwindigkeit des Benzaldehyds ist anscheinend so groß, daß keine Rk. zustande kommt. Insolationsverss. mit Benzophenon und Cyclohexan, Methyl- und Dimethylcyclohexan ergaben neben Benzopinakon noch nicht näher untersuchte Harze.

II. Aromatische Kohlenwasserstoffe. a) Benzol. Eine eigentliche Rk. mit Benzophenon fand nicht statt. b) Toluol liefert mit Benzophenon bei mehrwöchentlicher Insolation neben Benzopinakon anscheinend ein *Additionsprod.* $C_{26}H_{18}O$, Krystalle, F. 79—82° (vgl. Klages und Heilmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1455; C. **1904**. I. 1351), doch bedarf die Rk. noch näheren Studiums. c) Äthylbenzol gibt bei der Insolation mit Benzophenon neben Benzopinakon *α) Diphenyläthylphenylcarbinol*, $C_{21}H_{20}O$ = $(C_6H_5)_2C(OH)CH_2CH_2C_6H_5$ oder $(C_6H_5)_2C(OH)CH(CH_3)C_6H_5$, Krystalle (aus Bzl. + PAe.), F. 87—89°, die in Bzl.-Lsg. bei 1-stdg.

Erhitzen mit überschüssigem P_2O_5 am Rückflußkühler nach BAKUNIN (Gaz. chim. ital. **30**. II. 340; C. **1900**. II. 1276) das *Triphenylpropylen*, $C_{21}H_{18} = (C_6H_5)_2C:CHCH_2C_6H_5$, F. 87—89°, liefern, und *β*) einen *KW-stoff* $C_{16}H_{18}$, vielleicht der Formel: $(C_6H_5)(CH_3)CH \cdot CH(CH_3)(C_6H_5)$ (vgl. MORITZ und WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 432; C. **99**. I. 835), Krystalle (aus sd. A.), F. 124—125°. d) Propylbenzol gab bei der Insolation mit Benzophenon neben Benzopinakon einen *Körper* anscheinend der Zus. $C_{13}H_{10}O$ + C_9H_{12}, F. 88—91°, bezw. 94—96°, der mit P_2O_5 ein *Anhydrid*, F. 80—81°, lieferte. e) p-Xylol ergab mit Benzophenon Benzopinakon und einen mit dem *Dixylyl*, $CH_3C_6H_4CH_2 \cdot CH_2C_6H_4CH_3$, von MORITZ und WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2532; C. **99**. II. 777) anscheinend identischen *KW-stoff* $C_{16}H_{18}$, Blättchen (aus wss. A.), F. 85—86°; Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Bzl. 206,6, bezw. 199,4, ber. 210. f) Cymol. Auch bei diesem Insolationsvers. bildet sich anscheinend ein ungesättigter *KW-stoff* und ein *Harz*. g) Terpentinöl, Kp. 158—160°. Eine Rk. fand statt, die aber noch nicht aufgeklärt werden konnte. h) Diphenylmethan. Bei der Insolation mit Benzophenon wurde anscheinend ein Additionsprod. von Benzophenon mit Diphenylmethan, wohl das *Tetraphenyläthanol* $(C_6H_5)_2CH \cdot C(C_6H_5)_2OH$, monokline (F. ZAMBONINI) Nadeln, F. 212—214°, swl. in k., l. in w. organischen Solvenzien, erhalten. Mol.-Gew. gef. ebullioskopisch in Bzl. 366,6—369,0, ber. für $C_{26}H_{22}O$ 350. Beobachtete Formen: a {100} c {001} m {110} r {$\bar{1}$01}. a : b : c = 2,9673 : 1 : 3,02928, $\beta = 91° 50'$. Liefert in p-Xylollsg. mit P_2O_5 *Tetraphenyläthylen*, F. 219°, sowie mit P und Jod nach CLAUS *Tetraphenyläthan*, F. 208—210°. — Mit Benzaldehyd und KW-stoffen wie Toluol, Dibenzyl und Diphenylmethan ließ sich ebenfalls (s. o.) kein Reaktionsprod. gewinnen; mit Anisaldehyd und Toluol geht die Rk. anscheinend vor sich. Mit Terpentinöl liefert Benzaldehyd *Isohydrobenzoin*. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 415—35. 16/11. 1909.) ROTH-Cöthen.

Paul Pikos, *Zur Methylalkoholreinigung in gegenwärtigen Rektifizierkolonnenapparaten und einige Beobachtungen aus der Praxis des Reinigungsprozesses.* Die Kolonnenapparate zur Reinigung des Methylalkohols bestehen ganz oder teilweise aus Kupfer, das bei der Oxydation des CH_3OH als Kontaktkörper wirkt. Bei Beginn der Dest. findet während der Verdrängung der Luft durch Methylalkoholdämpfe im App. eine lebhafte Oxydation zu Acetaldehyd, Methylal und Formaldehyd statt. — Die größten Verluste entstehen beim Arbeiten mit Alkalien; das meist verwendete $Ca(OH)_2$ oder NaOH macht aus den Ammoniakverbb. des rohen Holzgeistes NH_3 frei, das sich mit Aldehyden zu Aldehydammoniak vereinigt; diese Verb. reinigt die Kupferoberflächen infolge ihrer stark auflösenden Eigenschaften, wodurch die katalytische Wirksamkeit des Cu um so energischer belebt wird. Ist der O aus dem App. völlig entfernt, so entstehen bei regelmäßiger Fortführung der Dest. nur noch Spuren von Aldehydgasen; doch genügen schon Störungen im Kühlwasserzufluß etc., um von neuem Eindringen von Luft und Oxydation zu veranlassen. Es muß also für möglichst konstanten Wasserdruck im Kühler gesorgt werden; ferner sind die Rektifizierkolonnenapparate mit guter Wärmeisolierung zu versehen. — Vf. schlägt vor, die Apparate für die Holzgeistrektifikation aus Aluminium oder dessen kupferfreien Legierungen zu bauen; eventuell kämen auch extra stark verzinnte Kupferapparate oder Ausfütterung kupferner oder eiserner Apparate und Kolonnen mit Ton oder Steinzeug in Frage.

Bei der 2. Reinigung des Holzgeistes — unter Schwefelsäurezusatz — erfolgt außer Oxydation des CH_3OH Polymerisation der Aldehyde. Der mit H_2SO_4 destillierte Methylalkohol ist durch Acet- und Propionaldehyd verunreinigt. — Beim Behandeln des Holzgeistes mit Permanganatlsg. zur Oxydation der letzten Spuren Allylalkohol ist chlorfreies $KMnO_4$ anzuwenden, da Cl mit den stets im Methyl-

alkohol vorhandenen Spuren Aceton Monochloraceton bildet. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2036—37. 15/10. [6/8.] 1909.) HÖHN.

Harry Medforth Dawson und **May Sybil Leslie**, *Dynamik der Reaktion zwischen Jod und Aceton.* Bei Gelegenheit von physikalischen Unterss. einiger Lsgg. von Jod. in verschiedenen Fll. wurde beobachtet, daß *Jod* in umkehrbarer Rk. auf *Aceton* wirkt. In wss. Lsg. ist, bei einem großen Überschuß von Aceton, die Anfangsgeschwindigkeit der Rk. sehr klein, doch wird sie durch den auftretenden HJ beschleunigt. Fügt man von vornherein eine solche Menge einer S. hinzu, daß die H'-Konzentration praktisch konstant bleibt, so verschwindet das Jod mit konstanter Geschwindigkeit, bis in der Nähe des Endes der Rk. eine starke Verzögerung eintritt. Die Geschwindigkeit ist fast genau der Konzentration des Acetons und der S. proportional; verschiedene SS. wirken annähernd im Verhältnis ihrer Ionisation. Ist hiernach die Wrkg. der SS. hauptsächlich eine der H-Ionen, so muß die katalytische Wrkg. der Ionen schneller als ihre Konzentration wachsen. Der Temperaturkoeffizient der Rk. ist normal. Während nun die Rk. in wss. Lsg. eine fast quantitative ist, findet in nichtwässerigen Lsgg. bei viel größeren Geschwindigkeiten ein sehr viel geringerer Jodumsatz statt. Wahrscheinlich handelt es sich um zwei verschiedene Rkk. in wss. und nichtwässeriger Lsg. Das Verhalten des Jods gegen Aceton in W. entspricht dem des Br und Cl (LAPWORTH, Journ. Chem. Soc. London **85**. 30; C. **1904**. I. 787) bis auf die Umkehrbarkeit der Rk. Da diese Rk. in ihrer Geschwindigkeit von der J-Konzentration unabhängig ist, so wird man mit LAPWORTH annehmen können, daß die die Geschwindigkeit bestimmende Umwandlung ohne Mitwirkung des J erfolgt; dies wäre die durch SS. zu beschleunigende Enolisierung des Acetons. Das enolisierte Aceton reagiert dann mit Jod relativ so schnell, daß hierdurch die Gesamtgeschwindigkeit der Rk. nicht mehr beeinflußt wird. Das Gleichgewicht der Rk. in wss. Lsg. wurde nicht gemessen, sondern vorläufig nur qualitativ nachgewiesen, indem entweder durch Einleiten von HJ nach beendeter Rk. eine Jodausscheidung bewirkt wurde, was auch bei Einw. von HJ auf *Monojodaceton* gelingt, oder aber durch hinreichende Steigerung der J-Konzentration zu Beginn der Rk. eine Zunahme der Menge des unveränderten J erreicht wurde. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1860—70. November 1909. Leeds. Univ.) FRANZ.

J. B. Senderens, *Katalytische Darstellung der unsymmetrischen aliphatischen Ketone.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 905; C. **1909**. II. 1632.) Leitet man die Dämpfe eines äquimolekularen Gemisches zweier Fettsäuren bei 400—430° über Thorerde, so erhält man gemäß der Gleichung:

$$R \cdot COOH + R' \cdot COOH = R \cdot COR' + CO_2 + H_2O$$

das entsprechende asymm. Keton neben den beiden symm. Ketonen R·CO·R u. R'·CO·R'. In diesem Ketongemisch ist das asymm. Keton das Hauptprod.; seine B. wird noch mehr begünstigt, wenn man die kohlenstoffärmere S. im Überschuß anwendet. Dargestellt wurden: *Methyläthylketon* (*Butanon-2*), Kp. 79—81°, aus Essigsäure und Propionsäure, *Methylpropylketon* (*Pentanon-2*), Kp. 101—103°, aus Essigsäure und Buttersäure, *Methylisopropylketon* (*Methyl-2-butanon-3*), Kp. 93—95°, aus Essigsäure und Isobuttersäure, *Methylisobutylketon* (*Methyl-2-pentanon-4*), Kp. 114 bis 116°, aus Essigsäure u. Isovaleriansäure, *Äthylpropylketon* (*Hexanon-3*), Kp. 122 bis 124°, aus Propionsäure und Buttersäure, *Äthylisobutylketon* (*Methyl-2-hexanon-4*), Kp. 132—134°, aus Propionsäure u. Isovaleriansäure. — Das Verf. gilt auch für die aromatische Reihe. So entsteht z. B. *Acetophenon* durch Einw. eines Gemisches

aus 3 Mol. Essigsäure u. 1 Mol. Benzoesäure auf 400° h. Thorerde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 995—97. [29/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

Hans Rupe und **Sidonius Kessler**, *Der Einfluß negativer Gruppen auf die Bildung der Semicarbazone.* Diese Verss. wurden im Anschluß an die Arbeit der Vff. (S. 158) über Semicarbazidsemicarbazone ausgeführt und erstreckten sich auf die *Bromderivate des Mesityloxyds*, sowie auf einige *Isonitrosoketone*. — *α-Bromisopropylaceton* (*Mesityloxydhydrobromid*), $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, wird am besten durch Einleiten der theoretischen Menge trockenen Bromwasserstoffs in *Mesityloxyd* dargestellt, das mittels festem CO_2 + Ä. gekühlt ist. Das sofort destillierte Prod. (Kp_{11} 52—53°) erscheint als klares Öl, färbt sich aber selbst bei Luftabschluß rasch dunkel und verharzt innerhalb zweier Tage; beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Übertreiben mit Wasserdampf zers. es sich ebenfalls. — Mit Semicarbazidhydrochlorid und K-Acetat in wss. Methylalkohol liefert es das *Semicarbazon* $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; Nadeln aus CCl_4; F. 113° unter Zers.; unl. in W., Ä., Lg., sll. in AA., Essigester, etwas schwerer in Bzl., CCl_4; zerfließt an feuchter Luft bald unter Abgabe von HBr; reagiert in der Kälte nicht mit Semicarbazid, während in der Wärme *Mesityloxydsemicarbazon* entsteht. — *Mesityloxyddibromid*, $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$, analog wie das Hydrobromid durch Einleiten eines bromhaltigen Luftstromes in das stark gekühlte Keton dargestellt, läßt sich mit Wasserdampf übertreiben, doch darf die Temp. hierbei nicht höher als 70° sein; eine Reinigung des Öles durch Fraktionieren im Vakuum ist dagegen unmöglich. — Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Semicarbazid dunkelrot und scheidet dann innerhalb mehrerer Tage geringe Mengen des *Semicarbazons*, $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, in hellgelben Nädelchen vom F. 290—295° ab. — *Monobrommesityloxyd*, $(CH_3)_2C : CBr \cdot CO \cdot CH_3$, reagiert mit Semicarbazid überhaupt nicht. — Aus diesen drei Verss. ergibt sich die als *„chemische Hinderung"* aufzufassende reaktionshemmende Wrkg. negativer Gruppen, die bei dem Komplex $: C : CBr \cdot$ am stärksten hervortritt.

Mit *aliphatischen Isonitrosoketonen* reagiert das Semicarbazid in der Kälte leicht unter B. von *Monosemicarbazonen*; die $HO \cdot N :$-Gruppe allein wirkt also nicht genügend negativ, um die Rk. zu verhindern. — *Isonitrosoacetonsemicarbazon*, $CH_3 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : N \cdot OH$. Spitze, bei 218° unter Aufschäumen schm. Nadeln; wird aus der durch Erwärmen mit Acetanhydrid darstellbaren *Acetylverb.* $C_6H_{10}O_3N_4$ durch sd. Sodalsg. zurückerhalten. — *Semicarbazon des Isonitrosomethylpropylketons*, $CH_3 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(: N \cdot OH) \cdot C_2H_5$. Krystallpulver aus verd. A. (u. Mk. rautenförmige Täfelchen); F. 228°; wl. in Lg., W.; ll. in organischen Solvenzien. — *Acetylderivat*, $C_8H_{14}O_3N_4$. Aus schmalen mkr. Prismen bestehendes Krystallpulver; F. 207°. — Läßt man 2 Mol. Semicarbazid auf aliphatische Nitrosoketone in heißer, wss.-alkoh. Lsg. einwirken, so wird der $HO \cdot N :$-Rest als Hydroxylamin abgespalten, und man erhält *Disemicarbazone*, die sich durch geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Mitteln auszeichnen. — So entsteht aus Isonitrosoaceton das *Brenztraubensäurealdehyddisemicarbazon*, $CH_3 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; Nädelchen aus konz. Ameisensäure; F. 254—255° unter Aufschäumen. — *Acetylpropionyldisemicarbazon*, $CH_3 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5$, aus Isonitrosomethylpropylketon; sehr kleine Nadeln aus Ameisensäure; F. 250°. — Verss., unter Anwendung von nur wenig Semicarbazid die Isonitrosogruppe allein abzuspalten, ergaben stets das Disemicarbazon; ebenso vergeblich waren alle Bemühungen, einen Ringschluß zwischen den N·OH-Gruppen und dem NH-Rest des Semicarbazidkomplexes zustande zu bringen, oder die Disemicarbazone zu Tetrazonen zu oxydieren. — Nach RUPE und SCHLOCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36: 4377; C. **1904**. I. 454), sowie RUPE und HINTERLACH (Ber. Dtsch. Chem.

Ges. **40**. 4764; C. **1908**. I. 350) geben ungesättigte Ketone, die einen Phenylrest in der Kette enthalten, keine Semicarbazidsemicarbazone; analog reagieren auch die *Isonitrosoketone der aromatischen Reihe* entweder gar nicht, wie *Isonitrosoacetophenon*, oder doch nur schwer mit Semicarbazid. So wurde aus dem *Isonitrosobenzalaceton*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$, erst nach mehrwöchigem Stehen der wss.-alkoh. Lsg. mit Semicarbazid und K-Acetat in geringer Menge eine Verb. $C_{11}H_{12}O_2N_4$ (winzige Nädelchen aus A.; F. 197° unter Zers.) erhalten, die das *Semicarbazon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : N \cdot OH$, zu sein scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4715—20. 29/12. [29/11.] 1909. Basel. Univ.-Lab. II.) Stelzner.

Andreas Luniak, *Über die Einwirkung von Bromessigsäureäthylester und Zink auf die Anhydride der einbasischen Säuren.* Gibt man zu zerriebenem Zink in Ä. ein Gemisch von *Essigsäureanhydrid* und Bromessigsäureester in absol. Ä. tropfenweise hinzu (unter zeitweiliger Kühlung), siedet und läßt über Nacht stehen, so scheidet sich beim Behandeln des eingedampften äth. Filtrats mit Natronlauge ein Öl vom Kp.$_{20}$ 108—120° ab, das nach Acetanhydrid riecht und die Bromrk. gibt. Die wss.-alkal. Lsg. liefert, mit Essigsäure angesäuert, beim Schütteln mit Cu-Acetatlsg. das Cu-Salz des *Diacetessigsäureesters* (C-Acetylacetessigsäureesters), $Cu[(CH_3 \cdot CO)_2C \cdot COOC_2H_5]_2$; Krystalle aus A.; F. 149°; ist identisch mit dem von James und von Claisen (Liebigs Ann. **226**. 214; **277**. 172) beschriebenen Cu-Salz. — In analoger Weise erhält man mit *Propionsäureanhydrid* durch Zers. des zunächst gewonnenen Cu-Salzes mit verd. H_2SO_4 den *Dipropionylessigsäureester* (C-Propionylpropionylessigsäureester), $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO)_2CH \cdot COOC_2H_5$; Fl. von eigentümlichem Geruch; Kp.$_{20}$ 120,5—121,5°; D.$^{20}_4$ 1,0527; gibt in A. mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung. — Cu-Salz, dunkelviolette Krystalle aus 50%ig. A.; wird im Capillarrohr bei 84° (korr.) graugrün, schm. bei 98° zu einer dunkelgrünen Fl.; sll. in absol. A. und Ä.; zll. in Bzl.; fast unl. in W. — Bei Anwendung von Buttersäureanhydrid gewinnt man über das Cu-Salz *Dibutyrylessigsäureester* (C-Butyrylbutyrylessigsäureester), $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)_2CH \cdot COOC_2H_5$; Fl. von einem dem Dipropionylester ähnlichen Geruch; Kp.$_{24}$ 139—140°, Kp.$_{21}$ 138—138,5°; D.$^{20}_4$ 1,0168; gibt in A. mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung. — Cu-Salz, $Cu[(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)_2C \cdot COOC_2H_5]_2$, hellviolette, dünne Prismen aus A. durch W.; nimmt beim Erhitzen auf 89° (korr.) graugrüne Farbe an, die indessen beim Erkalten wieder in das ursprüngliche Violett zurückgeht; schm. bei 98° zu einer dunkelgrünen Fl. — Wie bei der Darst. des Diacetessigesters wurde auch hier als Nebenprod. ein in Alkali unl. Öl gewonnen; aus diesem ließ sich durch fraktionierte Dest. und nochmaliges Behandeln mit Natronlauge der *O-Butyrylbutyrylessigsäureester* (β-Butyryloxy-α-hexensäureäthylester), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$, isolieren; er besitzt einen eigentümlichen, fruchtartigen Geruch; Kp.$_{12}$ 137—137,5°; D.$^{20}_4$ 0,9956; gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung und mit Cu-Acetat keinen Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4808—11. 29/12. [3/12.] 1909. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

Fr. Fichter und **Hans P. Labhardt**, *Spaltung der Crotonsäure durch Erhitzen mit Ammoniak.* Beim Erhitzen der *Crotonsäure* mit konz. wss. Ammoniak auf 100—105° erhält man nach Engel (C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 1677) β-Aminobuttersäure; steigert man aber die Temp. auf 225—230° und ersetzt das Ammoniak durch festes $CaCl_2, 8NH_3$, so tritt an der Doppelbindung der S. Spaltung ein: es bilden sich *Essigsäure* und *Acetaldehyd*, welch letzterer dann mit NH_3 die bekannte Kondensation zum „*Aldehydkollidin*“ (*2-Methyl-5-äthylpyridin*) erleidet. — Ganz analog wurde aus der *β,β-Dimethylacrylsäure* das *symm. Trimethylpyridin* erhalten, das in h. W. schwerer l. ist als in k. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4714—15. 29/12. [November] 1909. Basel. Univ.-Lab. I.) Stelzner.

Fr. Fichter und **Hans Obladen**, *Über α-Äthylpentensäuren und über Xeronsäureanhydrid.* Die vorliegende u. die nachstehend referierte Abhandlung bringen eine Bestätigung der Gesetzmäßigkeit (FICHTER, RUDIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1615; C. **1904**. I. 1403; FICHTER, PFISTER, LIEBIGS Ann. **334**. 201; C. **1904**. II. 883; FICHTER, MUELLER, LIEBIGS Ann. **348**. 256; C. **1906**. II. 761), daß die *Dissoziationskonstanten α,β-ungesättigter Säuren* in der Regel kleiner sind, als diejenigen der *β,γ-ungesättigten Isomeren.* — *α-Äthyl-α'-acetobernsteinsäureäthylester* (Kp.$_{12}$ 150—158°), $C_2H_5OOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$, liefert bei der Reduktion mit 4%ig. Natriumamalgam unter zeitweiligem Zufügen von HCl mit guter Ausbeute die *α-Äthyl-γ-methylparaconsäure* (I.). Miteinander verwachsene Nädelchen aus Ä. + PAe.; F. 111°; Kp.$_{12}$ 192—196°. — Bei sehr langsamer Dest. unter gewöhnlichem Druck bleibt die S. nur zu etwa 10% unverändert, während sich der Rest in ein Gemisch von *α-Äthyl-β,γ-pentensäure*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, u. viel *Xeronsäureanhydrid* (II.) verwandelt. Das unangegriffene Ausgangs-

I. $\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \text{———} CH \cdot COOH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ \quad\;\; O \text{—} CO \text{—} CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{array}$ II. $\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \text{—} CO \\ \qquad\qquad\;\; \| \qquad\quad > O \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \text{—} CO \end{array}$

material bleibt beim Übertreiben des Prod. mit Wasserdampf zurück; behandelt man dann das Kondensat mit $BaCO_3$, so fällt ein Teil des Salzes der *Diäthylmaleinsäure* direkt, ein anderer beim Erwärmen aus, während der Rest beim Extrahieren des sirupösen Rückstandes der eingedampften Lsg. mit A. ungelöst bleibt. Aus dem ll., gummiartigen Ba-Salz wurde die α-Äthyl-β,γ-pentensäure als Öl vom Kp.$_{12}$ 116° und $K = 0{,}00339$ erhalten. — Behufs Umlagerung in die isomere *α-Äthyl-α,β-pentensäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot COOH$, kocht man die β,γ-ungesättigte S. mit einem 20-fachen Überschuß 20%ig. NaOH 24 Stdn., dest. das entstehende Säuregemisch mit Wasserdampf und behandelt die flüchtigen SS. nach FITTIG mit 62%ig. H_2SO_4. Dabei geht die unverändert gebliebene β,γ-Säure in *α-Äthylvalerolacton* (Kp. 219,5°) über, während die α,β-Säure nicht angegriffen wird. Diese ist in W. wl., zeigt den Kp.$_{12}$ 120° u. erstarrt erst in Schnee + festem CO_2; $K = 0{,}00205$. — Das Ba-Salz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ba + H_2O$, krystallisiert aus W. in Nädelchen. — Das Xeronsäureanhydrid geht bei 24-stdg. Kochen mit 20%ig. NaOH etwa zur Hälfte in die *α-Äthyl-γ-methylitaconsäure*, $CH_3 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, über, die beim Behandeln des Prod. mit Wasserdampf zurückbleibt; Kryställchen aus W.; F. 136°. — Bei 1-stdg. Kochen mit Acetylchlorid entsteht das ölige *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_3$ (Kp.$_{12}$ 142—144°), das beim Erhitzen mit W. die Äthylmethylitaconsäure zurückliefert. — *Xeronsäure-p-tolil*, $C_{15}H_{17}O_2N$ (Nadeln aus PAe., F. 107°), wurde durch Kochen des Anhydrids mit p-Toluidin u. viel W. gewonnen, während das isomere *α-Äthyl-γ-methylitaconsäure-p-tolil* beim direkten Erhitzen des Anhydrids dieser S. mit der Base entstand. Nadelbüschel aus PAe.; F. 88°; Kp.$_{12}$ 220°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4703—7. 29/12. [Nov.] 1909. Basel. Univ.-Lab. I.)

STELZNER.

Fr. Fichter und **Erwin Gisiger**, *Über β-Methylpentensäuren* Reduziert man den *α-Methyl-α-acetobernsteinsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$ (Kp.$_{16}$ 146—147°), in wss.-alkoh., zeitweilig mit HCl neutralisierter Lsg. mittels Natriumamalgam, so erreicht die Ausbeute an *β,γ-Dimethylparaconsäure* (I.) nur etwa 50%, weil ein Teil des Esters der Säurespaltung unter B. von

I. $\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \text{———} C(CH_3) \cdot COOH \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\;\; O \text{—} CO \text{—} CH_2 \end{array}$

Brenzweinsäure anheimfällt. Die Paraconsäure geht unter 9 mm Druck bei 196° als Öl über, das langsam zur Krystallmasse erstarrt; zusammengruppierte Täfelchen aus Bzl. + PAe.; F. 80°; der durch Kochen mit A. + wenig konz. H_2SO_4 dargestellte Äthylester, $C_9H_{14}O_4$, besaß den Kp.$_{10}$ 134°. — Als die S.

unter gewöhnlichem Druck langsam dest. wurde, bildete sich die *β-Methyl-β,γ-pentensäure*, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, von Kp.$_{760}$ 199°, bezw. Kp.$_{10}$ 96°; $K = 0{,}002\,88$. — Bei 24-stdg. Erhitzen mit 10- oder auch 20%ig. NaOH resultierte ein Säuregemisch, das beim Kochen mit 62%ig. H_2SO_4 glatt in *β-Methylvalerolacton* überging (vergl. das folgende Ref.). Da eine Trennung der Isomeren aus diesem Grunde nicht möglich war, wurde die gesuchte β-Methyl-α,β-pentensäure wie folgt synthetisiert: Beim *Bromieren der β-Methyl-β-äthylpropionsäure*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, nach AUWERS und BERNHARDI bildete sich das *Bromid der α-halogenierten S.*, das beim Behandeln mit absol. A. den *α-Brom-β-methyl-β-äthylpropionsäureäthylester*, $C_8H_{15}O_2Br$, eine angenehm riechende Fl. vom Kp.$_{12}$ 91°, ergab. — Durch wiederholtes Erhitzen mit Chinolin auf 185° ging dieser Ester in den *β-Methyl-α,β-pentensäureester*, $C_8H_{14}O_2$ (Öl, Kp. 176°), über, der dann bei der Verseifung mit NaOH die S. selbst lieferte. Flache Nadeln aus W.; F. 46°; Kp.$_{12}$ 104°, unter gewöhnlichem Druck 207°; $K = 0{,}000\,73$. — Ca-Salz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + H_2O$. Vielfach miteinander verwachsene Täfelchen. — Zn-Salz, $(C_6H_9O_2)_2Zn + H_2O$. Nadeln, die bei 80° unter Verlust des Krystallwassers schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4707—10. 29/12. [Nov.] 1909. Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

Fr. Fichter, Albert Kiefer und **Walter Bernoulli**, *Abnorme Umlagerung der β-Dialkylacrylsäuren beim Kochen mit Schwefelsäure.* Beim Vers., die *β-Methyl-β,γ-pentensäure* (vgl. das voranstehende Ref.) durch Kochen mit NaOH in die β-Methyl-α,β-pentensäure umzulagern, lieferte das erhaltene Säuregemisch fast quantitativ das *β-Methylvalerolacton*; da letzteres auch entstand, als die *β-Methyl-α,β-pentensäure* mit der gleichen H_2SO_4 behandelt wurde, so muß angenommen werden, daß zunächst eine Rückwärtsverschiebung der Doppelbindung in die β,γ-Stellung eintritt:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$
↓
$CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ ↗ $CH_3 \cdot CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ (O———CO)

Der Grund dieses abnormen Verhaltens der β-Methyl-α,β-pentensäure ist in der zweifachen Alkylierung am β-Kohlenstoffatom zu suchen, denn die analog konstituierte *β-Diäthylacrylsäure* (= *β-Äthyl-α,β-pentensäure*), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot COOH$, ergab mit 62%ig. H_2SO_4 das β-Äthylvalerolacton. — Der Satz von FITTIG (LIEBIGS Ann. **283**. 51), daß α,β-ungesättigte SS. beim Kochen mit Schwefelsäure von bestimmter Konzentration unverändert bleiben, gilt demnach nur noch für die SS. mit gerader Kette, bezw. für solche ohne Seitenketten in der Nähe der Doppelbindung, während Alkyle in α-Stellung (BLAISE, LUTTRINGER, C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 148; C. **1905**. I. 591; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 816; C. **1905**. II. 612) oder β-Stellung (Vff.) Unbeständigkeit der α,β-ungesättigten SS. gegenüber 62%ig. H_2SO_4 bedingen. In eigentümlichem Gegensatz zu ihrer Beständigkeit gegen Schwefelsäure steht die von RUPE, RONUS u. LUTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4265; C. **1903**. I. 280), sowie von RUPE u. PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2813; C. **1907**. II. 529) ermittelte Tatsache, daß die gleichen SS. beim Erwärmen mit Chinolin zum Teil in β,γ-ungesättigte SS. übergehen, während andererseits die β,β-Dialkylacrylsäuren gegen Chinolin unempfindlich sind, sich aber mit H_2SO_4 umlagern.

Das aus der β-Methyl-α,β-pentensäure nach der FITTIGschen Methode erhaltene *β-Methylvalerolacton* sd. bei 210—212°. — Die β,β-Diäthylacrylsäure wurde einerseits aus der *Magnesiumverb. des Bromessigesters* und *Diäthylketon* und Dest. der so gewonnenen *β,β-Diäthyläthylenmilchsäure* mit verd. H_2SO_4, und andererseits durch Kombinieren von *3-Jodpentan*, $(C_2H_5)_2CH \cdot J$, mit Na-Malonester, Abspalten

von CO_2 aus der Isopentylmalonsäure, $(C_2H_5)_2CH \cdot CH(COOH)_2$, Bromieren der β,β-Diäthylpropionsäure, $(C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, in α-Stellung und Behandeln des Prod. mit Chinolin dargestellt. — Wird der *Isopentylmalonester*, $C_{12}H_{22}O_4$ ($Kp._{16}$ 130°) mit NaOH verseift u. die Fl. dann nur schwach angesäuert, so scheidet sich das *saure isopentylmalonsaure Natrium*, $C_8H_{13}O_4Na + 9H_2O$, als blättrige Krystallmasse ab, die beim Erhitzen auf 175° H_2O, CO_2 und Diäthylpropionsäure verliert, und ll., in Blättchen krystallisierendes, *neutrales isopentylmalonsaures Natrium*, $C_8H_{12}O_4Na_2$, hinterläßt. — Die freie *Isopentylmalonsäure*, $C_8H_{14}O_4$, scheidet sich aus Bzl. oder Toluol + PAe. in Kryställchen vom F. 58° ab und zerfällt bei der Dest. glatt in CO_2 + *β,β-Diäthylpropionsäure*, $C_7H_{14}O_2$, ein Öl vom Kp. 212°. — Der *α-Brom-β,β-diäthylpropionsäureester* hat den $Kp._{25}$ 165° und liefert beim Erhitzen mit Chinolin auf 180° den *β,β-Diäthylacrylsäureester* vom Kp. 187—188°, aus dem man dann die freie S. mit dem Kp. 217—218° gewinnt. — Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht aus letzterer das *β,β-Diäthylacrylsäure-p-toluid*, $(C_2H_5)_2C : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; verfilzte Nädelchen aus PAe., F. 95°, $Kp._{15}$ 210—215°. — Das durch Erwärmen der Acrylsäure mit 62%ig. H_2SO_4 dargestellte *β-Äthylvalerolacton*, $C_7H_{12}O_2$, hatte den Kp. 226°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4710—13. 29/12. [Nov.] 1909. Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

Carl Bülow und **C. Bozenhardt**, *Über Malonyldihydrazone und ihre Spaltungsprodukte.* Wie BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 643; C. **1908**. I. 1262) gezeigt hat, gibt das Malonyldihydrazid mit Acetessigester bei Zimmertemp. das *Bisacetessigestermalonyldihydrazon.* In analoger Weise liefern das Malonylhydrazid mit monomethylensubstituierten 1,3-Ketocarbonsäureester, z. B. Methylacetessigester unter geeigneten Bedingungen Verbb. von der Zus. $[C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CHR \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO]_2CH_2$, und das Monomethyl- und -äthylmalonyldihydrazid mit nicht substituiertem Acetessigester Verbb. $[C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO]_2CHR$. Eine entsprechende Kondensation von substituierten Acetessigestern mit substituierten Malonyldihydraziden findet nicht statt, ebenso wenig wie die des Malonyldihydrazids mit Dimethylacetessigester. — Das Dimethylmalonyldihydrazid konnte nicht erhalten werden. — Beim Erhitzen einer wss. Lsg. von Bisacetessigestermalonyldihydrazon erhält man Acetessigester, 3-Methylpyrazolon-(5) und eine *Verbindung* $[C_3H_4O_2N_2]_X$, die als ein Polymeres des Cyclomalonsäurehydrazids (I.) aufzufassen ist. Die Aufspaltung ist nach folgenden Gleichungen zu formulieren:

$$CH_2\begin{cases}CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5\end{cases} + H_2O =$$

$$CH_2\begin{cases}CO \cdot NH \cdot NH_2 \\ CO \cdot NH \cdot NH_2\end{cases} + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5;$$

$$CH_2\begin{cases}CO \cdot NH \cdot NH_2 \\ CO \cdot NH \cdot NH_2\end{cases} + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 =$$

$$CH_2\begin{cases}C(CH_3) : N \\ CO \text{———} NH\end{cases} + C_2H_5 \cdot OH + \left[CH_2\begin{cases}CO \cdot NH \\ CO \cdot NH\end{cases}\right]_X + H_2O.$$

Die Verb. $[C_3H_4O_2N_2]_X$ wird beim Kochen mit NaOH oder Na-Acetatlsg. fast quantitativ in Hydrazin u. Malonsäure gespalten. Andererseits wird sie wiederum quantitativ beim Kochen von Malonyldihydrazid mit Eg. erhalten. Durch diese beiden Rkk. ist ihre Zus. bewiesen. — Ähnlich dem W. wirkt Na-Acetatlsg. auf das Bisacetessigestermalonyldihydrazon ein. Hierüber, sowie über Spaltung mit Phenylhydrazin etc. siehe im experimentellen Teil. — Läßt man das Dihydrazon 4 Monate mit W. bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man entsprechend folgenden Gleichungen Malonsäure, polymeres Cyclomalonylhydrazid und *3-Methyl-5-pyrazolon-4-isopropylencarbonsäureester:*

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O =$$

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix} + 2NH_2\cdot NH_2 + 2CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5;$$

$$NH_2\cdot NH_2 + 2CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 =$$

$$HN\!<\!\begin{matrix}N{=}C\cdot CH_3\\ CO{-}CH\cdot C\cdot(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5\cdot OH + 2H_2O.$$

Der zuletzt genannte Ester wird durch Erhitzen in das *3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyron* (II.) übergeführt. Dasselbe Prod. entsteht neben A. und dem polymeren Cyclomalonylhydrazid, wenn man Bisacetessigestermalonyldihydrazid langsam auf 125° erhitzt. — Beim Erhitzen von Malonyldihydrazid und Acetessigester auf dem Wasserbade erhält man den Methylpyrazolonisopropylencarbonsäureester und polymeres Cyclomalonylhydrazid neben erheblichen Mengen Malonsäure, bezw. ihres Hydrazinsalzes:

I. $CH_2\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}N{-}NH{-}C{-}\!-\!O{-}\!-\!CO\\ H_3C\cdot C{-}\!-\!-\!-\!C{-}C(CH_3){-}CH\end{matrix}$

Beim Kochen des *Bisacetessigestermalonyldihydrazons* mit W. wird neben Acetessigester, der sich mit dem Wasserdampf verflüchtigt, dem 3-Methylpyrazolon-(5) und dem Malonyldihydrazid, die in Lsg. bleiben, das *Polycyclomalonylhydrazid*, $[C_3H_4O_2N_2]_X$, als eine unl. graue M. erhalten. Dasselbe Prod. entsteht, wenn man Malonyldihydrazid mit Eg. kocht. Es wird aus NaOH durch Essigsäure als ein weißes, amorphes Pulver gefällt, färbt sich bei 258° braun, schm. bei 262—263° unter Zers., ist unl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, l. in viel sd. W., ll. in verd. Alkalilaugen. Seine Lösung in NH_3 gibt mit den meisten Metallsalzlsgg. unl. amorphe Ndd. Beim Kochen mit NaOH oder Na-Acetatlsg. wird das Polycyclomalonylhydrazid in Hydrazin und Malonsäure gespalten. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 bis zur Beendigung der CO- und CO_2-Entw. wird Hydrazinsulfat erhalten. Durch ein Gemisch von HNO_3 und H_2SO_4 wird die Verb. vollständig zerstört. — Beim Kochen des Bisacetessigestermalonyldihydrazons mit Na-Acetatlsg. werden Acetessigester, 3-Methylpyrazolon-(5) und das bereits früher beschriebene Malonyldiacetyldihydrazid erhalten. — Aus dem Dihydrazon und Phenylhydrazin in sd. A. entstehen Malonyldihydrazid und 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5). — Beim Kochen mit n.-KOH liefert das Dihydrazon 3-Methylpyrazolon-(5) u. Malonsäure. — Mit Acetanhydrid gibt das Dihydrazon bei gewöhnlicher Temp. das Malonyldiacetyldihydrazid. — Aus dem Dihydrazon in W. wird mittels Benzaldehyd neben Acetessigester das Bisbenzaldehydmalonyldihydrazon erhalten. — Resorcin u. Dihydrazon liefern in Ggw. von konz. H_2SO_4 Malonsäure, Hydrazinsulfat und 3-Methylumbelliferon.

Läßt man eine konz. wss. Lsg. von Bisacetessigestermalonyldihydrazon mehrere Monate bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich der von WOLFF beschriebene *3-Methyl-5 pyrazolon-4-isopropylencarbonsäureester* aus. Aus der restierenden Lsg. lassen sich Polycyclomalonyldihydrazid, Malonsäure und Acetessigester isolieren. — Beim Erhitzen auf 195° geht der Methylpyrazolonisopropylencarbonsäureester in das *3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyron* (II.) über. — Erhitzt man das Bisacetessigestermalonyldihydrazon auf 125°, so erhält man neben A. und Ester ein Prod., dem durch k. A. das oben erwähnte Pyrazopyron u. Malonsäure entzogen werden. Der in k. A. unl. Anteil besteht aus einem Gemisch des genannten Pyrons und Polycyclomalonylhydrazid, die sich durch Behandeln mit h. A. trennen lassen. — Erwärmt man Malonyldihydrazid und Acetessigester auf dem Wasserbade und zieht die erhaltene Schm. mit W. aus, so bleibt der Methylpyrazolonisopropylencarbon-

säureester ungelöst zurück. In der wss. Lsg. lassen sich Polycyclomalonylhydrazid Malonsäure, Acetessigester und Hydrazin nachweisen.

Bismethylacetessigestermalonyldihydrazon, $C_{17}H_{28}O_6N_4$. Aus Malonyldihydrazid und Methylacetessigester nach der von Bülow für die Darst. des Bisacetessigestermalonyldihydrazons gegebenen Vorschrift dargestellt. Krystalle aus Chlf. + Lg., F. 109—110°. — *Bisäthylacetessigestermalonyldihydrazon*, $C_{19}H_{32}O_6N_4$. Aus Malonyldihydrazid und Äthylacetessigester. Krystalle, F. 106—106,5°. — *Bisisobutylacetessigestermalonyldihydrazon*, $C_{23}H_{40}O_6N_4$. Aus Malonyldihydrazid und Isobutylacetessigester. F. 104—105°. — *Bisbenzylacetessigestermalonyldihydrazon*, $C_{29}H_{36}O_6N_4$. Aus Benzylacetessigester und Malonyldihydrazon. Nadeln, F. 129—130°, wl. in k. W. — *Bisoxalessigestermalonyldihydrazon*, $C_{19}H_{28}O_{10}N_4$. Aus Malonyldihydrazid u. Oxalessigsäure bei 35—40°. Nadeln aus Chlf.-Lg., F. 127°. — *Bisacetessigestermonomethylmalonyldihydrazon*, $C_{16}H_{26}O_6N_4$. Aus Monomethylmalonyldihydrazid und Acetessigester auf dem Wasserbade. Krystalle aus Bzl. + Ä., F. 92—93°, l. in W., sll. außer in Ä. u. Lg. — *Äthylmalonyldihydrazid*, $C_5H_{12}O_2N_4$. Aus Äthylmalonsäureester und Hydrazin in sd. absol. A. Nadeln aus verd. A., F. 166°. — *Bisacetessigesteräthylmalonyldihydrazon*, $C_{17}H_{28}O_6N_4$. Aus dem Hydrazid und Acetessigester auf dem Wasserbade. Krystalle aus Bzl. u. Ä., F. 104—104,5°; wl. in Ä, Lg., CS_2 und CCl_4. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4784—4802. 29/12. [7/12.] 1909. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) Schmidt.

Margarete Furcht und **Adolf Lieben**, *Das weiße und das gelbe lävulinsaure Silber.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1069—71. 20/11. [21/10.] 1909. — C. **1909**. II. 1542.) Höhn.

Martin Schenck, *Zur Kenntnis der Cholsäure. I. vorläufige Mitteilung.* Vf. versuchte, mittels elektrolytischer Reduktion aus der *Dehydrocholsäure Cholsäure* zurückzugewinnen. Es wurde aber nicht Cholsäure, sondern eine neue Säure, *„Reduktodehydrocholsäure"*, erhalten, von der Zus. $C_{24}H_{36}O_5$. Sie enthält 2 Carbonylgruppen, während die dritte CO-Gruppe der Dehydrocholsäure zur Alkoholgruppe reduziert worden sein muß. — Die verwendete Dehydrocholsäure wurde nach Hammarsten dargestellt (F. 237°). 1 g davon wurde, in 50 ccm 1%ig. NaOH gel., in den Kathodenraum gebracht; als Anodenfl. diente 1%ige NaOH; Einwirkungsdauer des Stromes $1^1/_2$ Stdn., Stromstärke 1,2 Ampère, Spannung 4 Volt. Die Elektroden bestanden aus möglichst reinem Blei. — Ausbeute ca. 40% der angewendeten Dehydrocholsäure. — Die Kathodenfl. wird nach Beendigung des Vers. mit verd. HCl ausgefällt; das Reaktionsprod. fällt in zähen Flocken aus, die nach mehreren Stunden fest werden (teils von krystallinischer Beschaffenheit, teils amorph). Aus Bzl. feine Nädelchen, F. (nicht scharf) 188°. Zus. $C_{24}H_{36}O_5$. — Beim Oximieren treten 2 Oximgruppen in die Reduktodehydrocholsäure ein. Zus. des *Dioxims der Reduktocholsäure* $C_{24}H_{36}O_3(:NOH)_2$. Aus gewöhnlichem A., feine, nadelförmige Krystalle, nach dem Trocknen zers. bei 254—256°. L. in HCl, NaOH, unl. in verd. Essigsäure. Etwas hygroskopisch. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 308 bis 312. 27/11. [23/10.] 1909. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Rona.

Th. Zerewitinow, *Über die organischen Salze der Violursäure.* Violursäure gibt mit primären, sekunnären und tertiären Aminen und Diaminen der Fettreihe; ferner mit Pyridin und dessen Homologen, mit Piperidin, mit Alkaloiden u. mit einigen aromatischen Aminen charakteristische, intensiv farbige Salze. In vorliegender Arbeit sind die Salze mit primären Aminen beschrieben; sie sind sämtlich intensiv farbig, und zwar blau und rot; als Mischfarben treten auf Violett, Blauviolett und Rotviolett. Manchmal lassen sich die beiden Vario-

chrome isolieren; in anderen Fällen ist nur das eine existenzfähig, das andere äußerst labil. Tritt ein Salz in zwei isomeren Formen auf, so erhält man die eine aus der anderen meist durch Einw. von W.; dieser Farbenwechsel ist nicht durch Eintritt von Krystallwasser hervorgerufen, sondern durch katalytische Wrkg. — Man gewinnt die Aminviolurate aus den Komponenten in molekularer Menge. Beim Zutröpfeln der alkoh. Lsg. der S. zu der des Amins erfolgt sofort Färbung, und nach einiger Zeit fällt das Salz aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus A., bezw. W. im Exsiccator über KOH getrocknet wird.

Monoaminviolurate. *Methylaminviolurat*, $CH_3 \cdot H_2N, C_4H_3O_4N_3$, violett aus A.; blau aus Methyläthylketon; geht leicht in die violette Modifikation über; unl. in Pyridin. — *Äthylaminsalz*, $C_2H_5 \cdot H_2N, C_4H_3O_4N_3$, fällt blau, wird aber sofort rot (stabil); wl. in Pyridin. — *n-Propylaminsalz*, läßt sich, wenn sofort nach dem Ausfallen filtriert wird, als blaues Salz isolieren; bleibt jedoch der Nd. in der Mutterlauge stehen, so wird er nach einiger Zeit violettrot, welche Farbe die Substanz im Vakuumexsiccator über KOH beibehält. An feuchter Luft wird das Salz blau und ändert dann seine Farbe im Exsiccator nicht mehr; beide Formen sind also gleich stabil. Dieses wie die übrigen Salze lösen sich in Pyridin mit blauer Farbe. — *Isopropylaminsalz*, $(CH_3)_2HC \cdot H_2N, C_4H_3O_4N_3$, rein blaue Krystalle aus A., bezw. aus W. — *n-Butylaminsalz*, violett aus A.; wird an feuchter Luft, sowie beim Umkrystallisieren aus W. blau und behält diese Farbe im Exsiccator. — *Isobutylaminsalz*, blaue, blättrige Krystalle aus A.; violettblaue Nadeln aus W. — *n-Amylaminsalz*, violett aus A.; wird beim Umkrystallisieren aus W. blau. — *Isoamylaminsalz*, blau aus A., bezw. W.; geht beim Umkrystallisieren aus absol. A. in ein violettes Salz über. — *Tertiäramylaminsalz*, ll. in h. A. mit rotvioletter Farbe; beim Abkühlen fällt ein blauer, krystallinischer Nd. — *Isohexylaminsalz*, blau aus A.; beim Umkrystallisieren aus h. W. violett. — *Heptylaminsalz*, blau aus wss. A.; liefert aus absol. A. rotviolette Krystalle.

$$\text{I. } R \cdot NH_3 \cdot O \cdot C \left\langle \begin{matrix} N - CO \\ NH - CO \end{matrix} \right\rangle C : N \cdot O \cdot NH_3 \cdot R \qquad \text{II. } CO \left\langle \begin{matrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{matrix} \right\rangle C : N \cdot O \cdot N \left\langle \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ R \end{matrix} \right. .$$

Diaminviolurate (I.) entstehen, wenn man Monoaminsalze im Exsiccator über KOH neben dem betreffenden Amin 1—2 Tage stehen läßt; die Gewichtszunahme zeigt, daß genau 1 Mol. Amin gebunden wird. Methyl- und Äthylaminsalz nehmen kein zweites Aminmolekül auf. Die Salze sind unbeständig, spalten sehr leicht ein Aminmolekül ab; die Zus. wurde durch die Best. der aktiven H-Atome geprüft. — *Diisobutylaminsalz*, $2NH_2 \cdot CH(CH_3)_2, C_4H_3O_4N_3$, rotviolett. — *Di-n-amylaminsalz*, rotviolett. — Quantitative Best. des aktiven Wasserstoffs in organischen Violuraten. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2233; C. **1908**. II. 445.) Die Resultate der Bestst., welche nach der früher benutzten Methode in Pyridinlsg. erhalten wurden, sind in einer Tabelle zusammengestellt. Aus dieser geht hervor, daß bei gewöhnlicher Temp. von den 5 aktiven H-Atomen des Violuratmoleküls (II.) nur 4 reagieren; beim Erwärmen tritt auch das fünfte mit CH_3MgJ in Rk. Zieht man die 2 den Iminogruppen entsprechenden H-Atome ab, so folgt, daß bei gewöhnlicher Temp. nur 2 H-Atome der NH_3-Gruppe reagieren, beim Erwärmen dagegen drei; die Rk. ist immer quantitativ. Die Diaminviolurate reagieren mit 5, bezw. 7 H-Atomen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4802—8. 29/12. [2/12.] 1909. Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Henry Dent Gardner jun. und **Walter Norman Haworth**, *Die Kondensation von Ketonen und Aldehyden mit der Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthylesters.* Teil II. (Vgl. HAWORTH, Journ. Chem. Soc. London **95**. 480; C. **1909**.

I. 1755.) Ganz anders als in Ggw. von Piperidin (KOMPPA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3530; C. **1901**. I. 299) verläuft die Kondensation von *Aceton* mit *Cyanessigsäureäthylester* in Ggw. von Alkoholat. Unter diesen Bedingungen entsteht 2,6-Dicyan-1,1,5-trimethyl-$\Delta^{2,4}$-cyclohexadien-3-ol-6-carbonsäureäthylester (I.), allerdings erst nach dem Behandeln des Kondensationsprod. mit HCl. Der Reaktionsverlauf kann so erklärt werden, daß der von KOMPPA erhaltene α,α'-Dicyan-β,β-dimethylglutarsäureester (II.) sich nochmals mit Aceton zu Verb. III. kondensiert, die durch HCl enolisiert (IV.) wird und dann unter Abspaltung von W. in I. übergeht. Ersetzt man das Aceton durch *Methyläthylketon*, so verläuft die Rk. insofern anders, als hier aus dem zuerst entstehenden α,α'-Dicyan-β-methyl-β-äthylglutarsäureester (V.) ein Carboxäthyl als Kohlensäureester abgespalten wird unter B. von VI., das bei weiterer Kondensation und Hydrolyse VII. liefert, aus dem durch eine besondere Art von Nitrilkondensation (BEST, THORPE, Journ. Chem. Soc. London **95**. 685; C. **1909**. II. 14) schließlich 6-Imino-3-cyan-1,2,4-trimethyl-4-äthyl-Δ^1-cyclohexen-3-carbonsäure (VIII.) hervorgeht, die durch k. konz. HCl in 3-Cyan-1,2,4-trimethyl-4-äthyl-$\Delta^{1,5}$-cyclohexadien-6-ol-3-carbonsäure (IX.) umgewandelt wird, die dann beim Kochen mit verd. HCl CO_2 verliert. Die durch Kühlung gemäßigte Kondensation des Methyläthylketons mit Cyanessigester führt zur α-Cyan-β-methyl-β-äthylacrylsäure, $C_2H_5 \cdot C(CH_3) : C(CN) \cdot CO_2H$, die bei der Dest. in CO_2 u. β-Methyl-β-äthylacrylsäurenitril, $C_2H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CN$, zerfällt. Die homologen Ketone verhalten sich sehr ähnlich.

II. $C(CH_3)_2 < \begin{matrix} CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5 \\ CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ → III. $C(CH_3)_2 < \begin{matrix} CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ →

IV. $C(CH_3)_2 < \begin{matrix} C(CN) = C(OH) \\ CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5 \quad HO \cdot C(CH_3) \end{matrix} > CH$ →

I. $C(CH_3)_2 < \begin{matrix} C(CN) = C(OH) \\ C(CN)(CO_2C_2H_5) \cdot C(CH_3) \end{matrix} > CH$ V. $C(CH_3)(C_2H_5) < \begin{matrix} CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5 \\ CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

VI. $C(CH_3)(C_2H_5) < \begin{matrix} CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5 \\ CH_2 \cdot CN \end{matrix}$ VII. $C(CH_3)(C_2H_5) < \begin{matrix} C(CN)(CO_2H) \cdot C(CH_3) \\ CH_2 \cdot CN \qquad\qquad H \end{matrix} > C(CH_3)$

VIII. $C(CH_3)(C_2H_5) < \begin{matrix} C(CN)(CO_2H) \cdot C(CH_3) \\ CH_2 \quad C(:NH) \end{matrix} > C \cdot CH_3$

IX. $C(CH_3)(C_2H_5) < \begin{matrix} C(CN)(CO_2H) \cdot C(CH_3) \\ CH \quad C(OH) \end{matrix} > C \cdot CH_3$

X. $C(CH_3)(C_3H_7) < \begin{matrix} C(CN)(CO_2H) \cdot C(CH_3) \\ CH_2 \quad C(:NH) \end{matrix} > C \cdot C_2H_5$

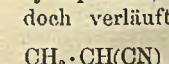
XI. $C(CH_3)(C_6H_{12}) < \begin{matrix} C(CN)(CO_2H) \cdot C(CH_3) \\ CH_2 \quad C(:NH) \end{matrix} > C \cdot C_5H_{11}$

Experimentelles. *2,6-Dicyan-1,1,5-trimethyl-$\Delta^{2,4}$-cyclohexadien-3-ol-6-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_3N_2$ (I.), aus 4,6 g Na, in A. gelöst, 22,6 g Cyanessigsäureäthylester und 11 g Aceton bei 1-stünd. Erhitzen, Auflösen des Prod. in W., Ansäuern mit HCl, Ausäthern der Lsg., Waschen der äth. Lsg. mit W. und mit wss. Na_2CO_3 und Ansäuern der alkal. Lsg., farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 135°, ll. in Bzl., A., wl. in W., PAe.; die tiefgelbe Lsg. in k. wss. Na_2CO_3 entfärbt sofort $KMnO_4$; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün. — *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{20}O_4N_2$, farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus Methylalkohol, F. 116°, l. in organischen Fll., unl. in k. Alkali. — *6-Imino-3-cyan-1,2,4-trimethyl-4-äthyl-Δ^1-cyclohexen-3-carbonsäure*, $C_{13}H_{18}O_2N_2$ (VIII.), aus 11,5 g Na, in A. gel. 56,5 g Cyanessigsäureäthylester und 36 g Methyläthylketon (das Keton zur h. Suspension des Natriumcyanessigesters gesetzt) bei 2stünd. Erhitzen, Auflösen des Prod. in W., Ansäuern mit sehr verd. HCl, Ausäthern, Waschen der äth. Lsg. mit verd. Na_2CO_3 und Ansäuern der alkal. Lsg., gelbe Nadeln aus Bzl., F. 108° (Zers.), l. in Bzl., A.,

wl. in PAe.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. braun. — Wird durch sd. HCl zu *3-Cyan-1,2,4-trimethyl-4-äthyl-$\Delta^{1,5}$-cyclohexadien-6-ol* hydrolysiert; $C_{12}H_{17}ON$, Öl, Kp.$_{18}$ 193 bis 194°, l. in verd. wss. KOH; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelrot. — *Benzoylderivat*, $C_{19}H_{21}O_2N$, Öl, Kp.$_{40}$ 250°. — *Kohlensäureester*, $C_{25}H_{32}O_3N_2$, entsteht beim Einleiten von Phosgen in die wss. Lsg. des K-Salzes, zähes Öl, Kp.$_{25}$ 260°. — Kühlt man während des Einbringens des Methyläthylketons zur Kondensation, so entsteht das eben beschriebene Prod. nur in untergeordneter Menge; das Hauptprod. verliert bei der Dest. unter vermindertem Druck CO_2; zuerst geht *β-Methyl-β-äthylacrylsäurenitril* über, $C_6H_9N = C_2H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CN$, farblose Fl., Kp.$_{100}$ 101°; eine höher sd., kleinere Fraktion, Kp.$_{150}$ 180°, erstarrt und bildet Nadeln aus Bzl., F. 184°. — Das Nitril wird durch 24-stünd. Digerieren mit 20%ig. alkoh. H_2SO_4 in den Ester verwandelt, der bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH *β-Methyl-β-äthylacrylsäure*, $C_6H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$, farbloses Öl, Kp. 208°, wl. in W., liefert; die alkal. Lsg. entfärbt $KMnO_4$ sofort, wobei Methyläthylketon entsteht. — *Anilid*, $C_{12}H_{15}ON$, farblose Substanz, F. 93—94°.

5-Imino-2-cyan-1,3-dimethyl-6-äthyl-3-propyl-Δ^6-cyclohexen-2-carbonsäure, $C_{15}H_{22}O_2N_2$ (X.), aus 5,7 g Na, in A. gel., und 28 g Cyanessigester bei schnellem Zusatz von 21,5 g *Methylpropylketon*; das Prod. wird wie oben aufgearbeitet; Blättchen aus Bzl., F. 113—114° (Zers.), ll. in A., h. Bzl., wl. in PAe., fast unl. in k. Bzl.; HCl wirkt hydrolysierend. — *β-Methyl-β-propylacrylsäurenitril*, $C_7H_{11}N = C_3H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CN$, aus der bei gemäßigter Kondensation von Methylpropylketon entstehenden *α-Cyan-β-methyl-β-propylacrylsäure* durch Dest. unter vermindertem Druck, farbloses Öl, Kp.$_{30}$ 95—96°. — *β-Methyl-β-propylacrylsäure*, $C_7H_{12}O_2 = C_3H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$, aus dem Nitril bei 18-stünd. Digerieren mit 20%ig. alkoh. H_2SO_4 und alkal. Hydrolyse des enstehenden Esters, farblose Fl., Kp. 222 bis 225°; entfärbt in alkal. Lösung sofort $KMnO_4$; reagiert mit Br in Chlf. — Die energische Kondensation von Natriumcyanessigester (aus 4,6 g Na, in A. gelöst, und 22,6 g Cyanessigester) mit 26 g *Methylhexylketon* führt nach bekannter Aufarbeitung zu einem fl. Prod., von dem man unter vermindertem Druck bei gleichzeitiger CO_2-Entw. *β-Methyl-β-hexylacrylsäurenitril*, $C_{10}H_{17}N = C_6H_{13} \cdot C(CH_3) : CH \cdot CN$, Kp.$_{100}$ ca. 130°, abdestillieren kann, aus dem man *β-Methyl-β-hexylacrylsäure*, $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{13} \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$, farbloses Öl, Kp.$_{20}$ 158°, erhält. — Der erstarrende Destillationsrückstand vom Nitril ist *5-Imino-2-cyan-1,3-dimethyl-6-amyl-3-hexyl-Δ^6-cyclohexen-2-carbonsäure*, $C_{21}H_{34}O_2N_2$ (XI.), fast farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. 136—137° (Zers.); unbeständig gegen $KMnO_4$; HCl hydrolysiert die NH-Gruppe. — *α-Cyan-β,β-diäthylacrylsäure*, $C_8H_{11}O_2N = (C_2H_5)_2C : C(CN) \cdot CO_2H$, aus Natriumcyanessigester (5,7 g Na, in A. gel., und 28 g Cyanessigester) u. 21,5 g *Diäthylketon* bei 2-stdg. Erhitzen, farblose Prismen aus PAe., F. 55°, sll. in Bzl., Essigester, A., wl. in PAe.; zerfällt beim Dest. in CO_2 und *β,β-Diäthylacrylsäurenitril*, $C_7H_{11}N$, farbloses Öl, Kp.$_{25}$ 90°. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1955 bis 1965. Nov. 1909. Manchester. Univ.) FRANZ.

Jocelyn Field Thorpe, *Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen.* Teil XI. *Die Bildung von 1-Imino-2-cyancyclopentan aus Adipinsäurenitril.* (Teil X: Journ. Chem. Soc. London **95**. 1506; C. **1909**. II. 1591.) Als einfachstes *α,δ*-Dicyanbutan (BEST, THORPE, Journ. Chem. Soc. London **95**. 685; C. **1909**. II. 14) wird auch Adipinsäurenitril durch Natriumäthylat in ein Iminocyancyclopentan verwandelt. — *α,δ-Dicyanbutan* (*Adipinsäurenitril*), $C_6H_8N_2 = CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, Öl, Kp.$_{20}$ 180—182°, stellt man nach HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **7**. 367; C. **1901**. II. 807) dar, in dem man eine h. Lsg. von 50 g *α,δ*-Dijodbutan (v. BRAUN, BESCHKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4357; C. **1907**. I. 328) in 1 Vol. A. allmählich zu einer sd. Lsg. von 26 g KCN in möglichst wenig

W. und 3 Vol. A. setzt, das Gemisch 1 Stde. erhitzt, die k. Lsg. mit W. verd., das Öl ausäthert, die äth. Lsg. erst mit W. und dann mit HCl wäscht, trocknet, eindampft und den Rückstand fraktioniert. Das Waschen der äth. Lsg. mit verd. HCl entfernt aus dem Prod. das in Ggw. von W. schon gebildete 1-Imino-2-cyancyclopentan; die B. des Kondensationsprod. bleibt bei Ausschluß von Wasser aus, doch verläuft dann die Umsetzung des Dijodbutans mit KCN sehr langsam. —  *1-Imino-2-cyancyclopentan*, $C_6H_8N_2$ (vgl. Best, Thorpe, l. c.), entsteht beim Auflösen eines Stückchens Na in einer Lsg. von 5 g Adipinsäurenitril in 20 ccm absol. A. und 1-stdg. Erhitzen der Lsg.; Nadeln aus Bzl., F. 147°. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1901 bis 1903. November 1909. Manchester. Univ.) Franz.

M. Busch, *Zur Kenntnis der Funktion der beiden Stickstoffatome in den primären Hydrazinen.* (Vergl. Busch, Holzmann, Opfermann und Walther, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 320; **37**. 2318; C. **1901**. I. 618; **1904**. II. 311.) Die auf Veranlassung des Vf. von J. Reinhardt durchgeführten Verss. über *Thiosemicarbazide* (vgl. nachstehendes Ref.) lassen keinen Zweifel darüber, daß die Marckwaldsche Gesetzmäßigkeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1081; C. **99**. I. 1190) nicht existiert, wonach bei kernsubstituierten Arylhydrazinen nur p-Derivate die labilen α-, o- und m-Derivate dagegen die stabilen β-Thiosemicarbazide liefern sollen. Mit wenigen Ausnahmen treten bei allen untersuchten substituierten Arylhydrazinen die *Senföle* an den α-Stickstoff des Hydrazins, $NH_2 \cdot N(Ar) \cdot CS \cdot NH \cdot R$. Die isolierten α-Verbindungen zeigten sich in Lsgg. recht beständig und konnten erst durch Erhitzen über den F. umgelagert werden. Zur Gewinnung der α-Thiosemicarbazide muß man Hydrazin und Senföl bei niedriger Temp. zusammenbringen, aber selbst bei 0° und darunter fiel zuweilen die β-Verb. oder ein Gemisch beider Isomeren aus. Ob dabei die α-Verb. stets intermediär entsteht, läßt sich nicht entscheiden, das ist aber wegen ihrer Beständigkeit bei niederer Temp. nicht anzunehmen. — Bei Alphylhydrazinen bildet wahrscheinlich der basischere α-N die Angriffsstelle für Senföl u. Isocyanate, bei Arylhydrazinen, von denen Isocyanate am β-N, Senföle am weniger basischen α-N aufgenommen werden, versagt diese Erklärung. Bezüglich der Umlagerung der α- in die β-Semicarbazide findet man, daß bei den 2-Arylthiosemicarbaziden die Abwanderung des Senföls zur basischeren Aminogruppe meist leicht vor sich geht, jedoch haftet gerade bei denjenigen Hydrazinen, deren α-N sich nur ungern mit Senföl zu vereinigen scheint, der einmal aufgenommene Komplex besonders fest, auch wo die Basizität dieses N-Atoms durch Substitution im benachbarten Benzolkern noch stärker abgeschwächt erscheint.

Aus Hydrazin und Senföl in A. erhält man bei niedriger Temp. α-Thiosemicarbazid, bei höherer Temp. oder bei direktem Zusammenbringen der Komponenten β-Verbb. Bei niedriger Temp. dürfte die alkoh. Lsg. das Amin durch Assoziation in größerer oder geringerer Menge als Ammoniumbase, $R \cdot NH \cdot NH_3 \cdot OH$, enthalten, während bei höherer Temp. oder ohne Solvens die Base als freies Diamin in Rk. tritt. Hat im ersteren Falle der (fünfwertige) N die Additionsfähigkeit schon mehr oder weniger verloren, so dürfte in den Salzen des Hydrazins nur der α-N reagieren, während in nicht dissoziierenden wasserfreien Lösungsmitteln wesentlich der β-N die Angriffsstelle bilden sollte. Diese Voraussetzungen treffen zu: in ameisensaurer oder essigsaurer alkoh. Lsg. entsteht auch selbst bei höherer Temp. aus *Phenylhydrazin* und *Phenylsenföl* vorwiegend *α-Diphenylthiosemicarbzid*, ebenso bei Ggw. von HCl, doch wird durch Mineralsäuren der Verlauf der Rk. stark beeinträchtigt. In absolutem Ä. oder Bzl. dagegen besteht auch bei niedriger Temp. das Prod. überwiegend (zu ca. 70%) aus *β-Diphenylthiosemicarbazid*. Ähnlich entsteht mit *Phenylisocyanat* in Ä. oder Bzl. ausschließlich *β-Diphenylsemicarbazid*, in essigsaurer

oder salzsaurer alkoh. Lsg. dagegen *α-Diphenylsemicarbazid* (wenn auch nur zu 25% Ausbeute), in alkoh. Lsg. ohne S. wird α-Verb. auch höchstens in Spuren gebildet. Phenylisocyanat zeigt danach eine größere Tendenz, an den β-N zu treten als Phenylsenföl. Ist der β-N im Phenylhydrazin acyliert, so legt sich Isocyanat an diesen nicht mehr an; es ist der den Benzolrest tragende N der basischere, additionsfähige. — Bei Alphylhydrazinen wird durch die Ggw. von SS. der Verlauf der Rk. nicht geändert; Methylhydrazinsulfat und Benzylhydrazinchlorhydrat liefern mit Phenylsenföl auch in stark essigsaurer alkoh. Lsg. nur die bekannten α-Verbb. Danach sollte man schließen, daß auch bei den Alphylhydrazinen die Salzbildung am β-N erfolgt. — Beim *Hydrazin*, N_2H_4, ist der Einfluß von S. wieder unverkennbar; Hydrazinhydrat als solches oder in Lsg. nimmt sofort 2 Mol. Phenylsenföl auf, dagegen entsteht in salzsaurer, alkoh. Lsg. das 4-Phenylthiosemicarbazid in überwiegender Menge, aber auch hier wirkt die S. stark hemmend auf die Rk.

α-Diphenylthiosemicarbazid ist nicht so empfindlich gegen HCl, wie früher angenommen wurde; man kann es in HCl-haltigem A. aufnehmen; in sd., alkoh. Lsg. findet dann Spaltung in Hydrazin und Senföl statt und in geringem Betrag Umlagerung in die β-Verb., die erheblich beständiger gegen HCl ist. — *HCl-Salz des α-Diphenylthiosemicarbazids*, $C_{13}H_{13}N_3S \cdot HCl$; aus der Base, gel. in Bzl., mit A. u. alkoh. HCl; mkr., derbe, blätterige Kryställchen, schm. gegen 170° unter Blasenwerfen; ll. in A.; wird durch W. sofort zerlegt. — In sd. Bzl. erfolgt die Umlagerung der α-Verb. nicht oder nur unbedeutend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4596—4602. 11/12. [25/11.] 1909. Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.) BLOCH.

M. Busch und **Johannes Reinhardt**, *Über die Anlagerung von Senfölen an kernsubstituierte Arylhydrazine.* Die Vff. prüften m-substituierte Arylhydrazine, sowie einige o-substituierte auf ihr Verhalten gegen Senföle. In A. bei niedriger Temp. oder namentlich bei Ggw. von Essigsäure wurde das Senföl in der Regel am α-Stickstoff aufgenommen, und es resultierten 2,4-Thiosemicarbazide, $R \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) : NH_2$ (α-Verbb.), in einigen Fällen gleichzeitig die isomeren 1,4-Derivate, $R \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot R$ (β-Verbb.). Hydrazin und Senföl ohne Solvens ergab ausschließlich β-Thiosemicarbazide. Zur Unterscheidung der Isomeren wurde sowohl die Phosgenrk. — B. der alkalilöslichen Oxytriazole (Urazole) aus den α-Verbb. —, als auch das Verhalten gegen Benzaldehyd herangezogen. Ferner zeigen die α-Verbb. im Gegensatz zu den Isomeren deutlich basische Eigenschaften.

Experimenteller Teil. m-Tolylhydrazin u. Phenylsenföl. a) *2-m-Tolyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_{14}H_{15}N_3S$; silberglänzende, flache Nadeln oder Blättchen, F. 132—133°, ll. in w. A., l. in Bzl. und Ä., wl. in Lg. — HCl-Salz; weißer Nd. — Das Semicarbazid gibt nach 2-stdg. Erhitzen mit Benzaldehyd im Wasserbad *1-Benzal-2-m-tolyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_{21}H_{19}N_3S = C_7H_7 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$; gelbliche Krystallwärzchen (aus Bzl.-Gasolin), F. 104°; gibt, auf 135° erhitzt, *1-m-Tolyl-4-phenylthiosemicarbazid*; entsteht gleichzeitig mit der α-Verb. und bei der direkten Vereinigung von Hydrazin und Senföl; glänzende, weiße Blätter (aus A.), F. 156—157°; ll. in h. A., Bzl. und Eg., wl. in Ä., kaum l. in Gasolin. — m-Tolylhydrazin und o-Tolylsenföl; in mit Eg. versetzter und gekühlter alkoh. Lsg. der Komponenten fielen zunächst Krystalle der β-Verb., *1-m-Tolyl-4-o-tolylthiosemicarbazid*, aus, mkr. vereinigte Blätter oder Täfelchen (aus A.), F. 148°; ll. in Chlf., l. in sd. A. und Bzl., kaum l. in Ä. Das Filtrat gab auf Zusatz von W. farblose Blättchen der α-Verb., *2-m-Tolyl-4-o-tolylthiosemicarbazid*; derbe, spießige Kryställchen (aus h. A.), F. 120—121°, sll. in Chlf., ll. in Bzl. und Eg., wl. in Ä., wandelt sich bei 140° in die β-Verb. um unter einer geringen Zers. — $C_{15}H_{17}N_3S \cdot HCl$ (der α-Verb.); weiße Nadeln, F. 162°. — m-Tolylhydrazin

und p-Tolylsenföl; a) *2-m-Tolyl-4-p-tolylthiosemicarbazid*; entsteht aus in Eis gekühltem A.; glänzende Blättchen, F. 130—131°; ll. in sd. A. und Chlf., l. in Bzl., zwl. in Ä.; lagert sich bei 140° in die *β*-Verb. um. — *1-m-Nitrobenzal-2-m-tolyl-4-p-tolylthiosemicarbazid*, $C_{22}H_{20}O_2N_4S = C_7H_7 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_7H_7) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; hellgelbe, flache Nadeln oder Stäbchen (aus A.), F. 198°; sll. in Bzl. und Chlf., l. in Ä., wl. in A. — b) *1-m-Tolyl-4-p-tolylthiosemicarbazid*; entsteht aus den Komponenten direkt oder in h. A.; zu Büscheln vereinigte Nadeln oder vierseitige Säulen aus A., F. 145—146°; l. in sd. A. und Bzl., zll. in Chlf., kaum l. in Ä. — *Methylsenföl* gibt mit *m-Tolylhydrazin* bei Ggw. von Eg. wenig gelbliche glänzende Stäbchen vom F. 119—120°, in der 60° warmen alkoh. Lsg. weiße Prismen vom F. 163°.

m-Chlorphenylhydrazin und Phenylsenföl; *α-Chlordiphenylthiosemicarbazid* entsteht in Eg.; derbe Kryställchen, F. 117°; sll. in Chlf., ll. in h. Bzl., Methylalkohol u. A., l. in Ä. — *Benzalchlordiphenylthiosemicarbazid*, $C_{20}H_{16}N_3ClS = ClC_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$; weiße, glänzende Blättchen oder sechsseitige Täfelchen (aus A.), F. 146°. — Die *α*-Verb. lagert sich in sd. A. um zur *β-Verb.*; entsteht auch aus den Komponenten in A. bei 60—70°; glänzende, weiße Nadeln, F. 153° unter Blasenwerfen. — m-Chlorphenylhydrazin und Methylsenföl; in Eg. entstanden zunächst Krystalle vom F. 177° (aus A.); das Filtrat gab mit W. die *α-Verb. des 2-Chlorphenyl-4-methylthiosemicarbazids*, glänzende, weiße Nadeln, F. 105°. — *1-m-Nitrobenzal-2-chlorphenyl-4-methylthiosemicarbazid*, $C_{15}H_{13}O_2N_4ClS$; hellgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 224°. — m-Bromphenylhydrazin und Phenylsenföl; in Eg. entsteht die *α-Verb. des Bromdiphenylthiosemicarbazids*; farblose Krystalle, F. 130°, ll. in A. und Chlf., l. in Ä. und Bzl. — *Benzalbromdiphenylthiosemicarbazid*, $C_{20}H_{16}N_3BrS$; glänzende, gelbliche Prismen (aus A.), F. 164°. Die *α*-Verb. gibt beim Schmelzen die *β-Verb.*, glänzende Nadeln (aus A.), F. 159—160°. — Aus m-Bromphenylhydrazin und Methylsenföl entsteht in Eg. oder bei höherer Temp. die *β-Verb.* des *1-Bromphenyl-4-methylthiosemicarbazids*, $C_8H_{10}N_3BrS$; langgestreckte, sechsseitig begrenzte Blättchen, F. 175° unter schwachem Blasenwerfen; bei niedriger Temp. in alkoh. Lsg. entstanden aus den Komponenten zu Warzen vereinigte weiße Nadeln vom F. 103°, die nicht die Eigenschaften eines *α*-Thiosemicarbazids aufwiesen. — m-Nitrophenylhydrazin und Phenylsenföl; es entstand ein Gemenge der isomeren *Nitrodiphenylthiosemicarbazide*, dem die *α-Verb.* durch Chlf. entzogen werden kann. Zu Drusen vereinigte flache, hellgelbe Nadeln (aus Chlf. + Gasolin), F. 133°, ll. in h. Methylalkohol und A., l. in Ä. und Bzl. — *1-Benzal-2-nitrophenyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_{20}H_{16}O_2N_4S = NO_2C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$; hellgelbe Nadeln, F. 165—166°. Die *α*-Verb. lagert sich bei 160° um in die *β*-Verb.; glänzende, gelbe Blättchen (aus A.).

β-Naphthylhydrazin und Phenylsenföl; in Ggw. von Essigsäure entsteht nur die *α-Verb.*, *2-β-Naphthyl-4-phenylthiosemicarbazid*; Blättchen, F. 185°, ll. in Chlf., zwl. in A. u. Bzl., läßt sich aus h. A. ohne Gefahr umkrystallisieren. — *1-Benzal-2-β-naphthyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_{24}H_{19}N_3S = C_{10}H_7 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$; weiße Blättchen oder Täfelchen (aus Pyridin + A.), F. 206—207°; swl. in A. und Bzl. — Die *β-Verb.* entsteht in A. auch bei —10°. — Aus *β*-Naphthylhydrazin und Methylsenföl entsteht mit Eg. die *α*-Verb., Blättchen, F. 172° unter Zers., in h. A. bilden sich dagegen Nadeln vom F. 212°. — o-Tolylhydrazin und Phenylsenföl; in Eg. entsteht die *α-Verb.* des *o-Tolylphenylthiosemicarbazids*; weiße, glänzende Blättchen, schm. bei 124°, erstarrt dann u. schm. wieder gegen 147°; ist in sd. A. beständig, lagert sich gegen 150° unter teilweiser Zers. in die *β*-Verb. um. — o-Anisylhydrazin und Phenylsenföl; in Eg. entsteht die *α-Verb.*, *2-o-Anisyl-4-phenylthiosemicarbazid*; Blättchen; schm. bei 140—141°, erstarrt dann und wird gegen 152° wieder fl.; beständig in sd. A. — *1-m-Nitrobenzal-*

2-o-anisyl-4-phenylthiosemicarbazid, $C_{21}H_{18}O_3N_4S$ = $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; rechtwinklig begrenzte, gelbe Täfelchen (aus Bzl. + Gasolin), F. 199—200°. — *β-Verb.*, entsteht durch Schmelzen der *α*-Verb.; identisch mit dem stabilen o-Anisylphenylthiosemicarbazid von MARCKWALD. — Aus o-Anisylhydrazin und Methylsenföl entsteht nur ein einziges Prod. vom F. 153°, wohl eine *β*-Verb., ebenso aus Phenyl- u. p-Tolylsenföl mit *α*-Naphthylhydrazin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4602—10. 11/12. [25/11.] 1909. Chem. Lab. Univ. Erlangen.) BLOCH.

Frédéric Reverdin, *Nitrierung einiger Derivate des p-Aminophenols.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **28**. 439—59. — C. **1909**. II. 2073.) SCHMIDT.

Alfred Senier und **Frederick George Shepheard**, *Studien über Phototropie und Thermotropie.* Teil I. *Aryliden- und Naphthylidenamine.* Die Beobachtung, daß Salical-m-toluidin in hohem Maße phototropisch (Journ. Chem. Soc. London **95**. 441; C. **1909**. I. 1654) ist, gab Veranlassung, zahlreiche andere *Schiffsche Basen* darzustellen, wobei noch vier weitere Fälle von *Phototropie* gefunden wurden. Viel häufiger als Phototropie findet man in dieser Körperklasse die Eigenschaft, beim Erhitzen tiefer gefärbt zu werden. Diese ebenfalls umkehrbare Farbenänderung wird *Thermotropie* genannt. Als Ursache dieser beiden Isomerien wird man, da sie im festen Aggregatzustande auftreten, eher eine Änderung der Molekularaggregation als eine intramolekulare Veränderung anzunehmen haben. — Von den beiden phototropen Formen des *Salical-m-toluidins*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, zeigt nur die gelbe beim Abkühlen mit fester CO_2 Thermotropie; die Lsgg. in Ä., Bzl., PAe. sind etwas heller gefärbt als die in Chlf., A., Eg.; $C_{14}H_{13}ON \cdot HCl$, gelber, amorpher Nd., F. 182° (korr.), wird durch W. hydrolysiert, ist bei höheren Tempp. thermotrop. Pikrat, $C_{14}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nadeln aus A., F. 179° (korr.). — *o-Methoxybenzal-m-toluidin*, aus o-Methoxybenzaldehyd und m-Toluidin ist fl. — *Salical-o-4-xylidin*, $C_{15}H_{15}ON$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, hellgelbe Nadeln, F. 76° (korr.), l. in organischen Fll., die Lsgg. in A., Chlf., Eg. sind dunkler als die in Ä., Bzl., PAe.; wird am Sonnenlicht orange; das gelbe Phototrope ist thermotrop, das dunklere wird bei 70° heller u. scheint bei gewöhnlicher Temp. mit dem gelben identisch zu sein. — *o-Methoxybenzal-o-4-xylidin*, $C_{16}H_{17}ON$ = $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, aus o-Methoxybenzaldehyd und o-4-Xylidin in A., gelbliche Prismen aus A., F. 45° (korr.), sll. in organischen Fll.; die Lsg. in Eg. ist gelb; zeigt weder Photo-, noch Thermotropie. — *Salical-m-5-xylidin* und *Salicalmesidin* sind fl.

Salical-o-chloranilin, $C_{13}H_{10}ONCl$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$, gelbliche Krystalle, F. 82—83°, ll. in organischen Fll.; ist phototrop, u. beide Phototrope zeigen Thermotropie; die Lsgg. in A., Chlf., Eg. sind wieder dunkler als die in Ä., Bzl., PAe. — *o-Methoxybenzal-o-chloranilin*, $C_{14}H_{12}ONCl$ = $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$, aus o-Methoxybenzaldehyd und o-Chloranilin in A., gelbliche Prismen aus PAe., F. 69° (korr.), sll. in Bzl., Chlf., Ä., Eg., wl. in A., PAe.; die Lsg. in Eg. ist gelb; weder photo-, noch thermotrop. — *Salical-m-chloranilin*, $C_{13}H_{10}ONCl$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$, orangegelbe Blättchen aus A., F. 95° (korr.), ll. in organischen Fll. außer PAe.; die Farbe der Lsgg. hängt, wie gewöhnlich, von den Solvenzien ab; ist thermotrop. — *Salical-p-chloranilin*, $C_{13}H_{10}ONCl$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$, gelbe Nadeln aus A., F. 102—103°, l. in organischen Fll.; ist thermotrop. — *Salical-m-aminophenol*, $C_{13}H_{11}O_2N$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus Salicylaldehyd und m-Aminophenol in verd. Essigsäure, rötlichorange Schuppen aus Bzl. durch PAe. abgeschieden, F. 128—129° (korr.), ll. in A., Chlf., Eg. mit tiefgelber Farbe, in Ä. mit gelblicher Farbe, l. in Bzl., PAe. ohne Farbe; ist thermotrop. — *Salical-p-aminobenzoesäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, gelbe Nadeln aus

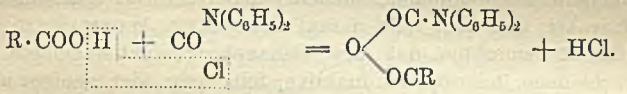
A., F. 265—266° (korr.), ll. in A., Chlf., Eg., l. in Ä., Bzl., PAe.; ist phototrop und in beiden phototropen Formen thermotrop. $Na \cdot C_{14}H_{10}O_3N$, gelbe Prismen aus einer Lsg. von p-aminobenzoesaurem Na und Salicylaldehyd in A., ist thermotrop. $Ca(C_{14}H_{10}O_3N)_2$, gelbliche, thermotrope Blättchen. $Ba(C_{14}H_{10}O_3N)_2$, gelbe, thermotrope Nadeln. — *o-Methoxybenzal-p-aminobenzoesäure*, $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, aus p-Aminobenzoesäure und o-Methoxybenzaldehyd in A., gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 225,5° (korr.), l. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl., Chlf., PAe.; die Lsg. in Eg. ist gelb, die anderen sind farblos; ist schwach thermotrop.

Salical-α-naphthylamin, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$ (vgl. auch POPE, FLEMING, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1916; C. **1909**. I. 279), ist thermotrop. — *Salical-β-naphthylamin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$, F. 126° (korr.), ist stark photo- und thermotrop. — *Disalical-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{16}O_2N_2 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot)_2C_6H_4$, aus Salicylaldehyd und p-Phenylendiamin in A., existiert in gelblichen u. orangeroten Tafeln; die gelbliche Form geht bei 115° in die rote, F. 212—213° (korr.), über, ebenso in Berührung mit Lösungsmitteln; die gelbe Form entsteht bei der Kondensation unterhalb 50°; beide Isomere sind thermotrop, aber nicht phototrop. — *2,2'-Dimethoxydibenzal-p-phenylendiamin*, $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot)_2C_6H_4$, aus o-Methoxybenzaldehyd und p-Phenylendiamin in A., gelbliche Nadeln aus A., F. 152° (korr.), ll. in vielen organischen Fll., wl. in Ä.; die Lsg. in Eg. ist dunkelrot; ist schwach thermotrop. — *m-Oxybenzal-m-toluidin*, $C_{14}H_{13}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus m-Toluidin und m-Oxybenzaldehyd in A., farblose Prismen aus Bzl. auf Zusatz von PAe., F. 106—107° (korr.), ll. in organischen Fll. außer PAe.; ist weder phototrop, noch thermotrop. — *p-Oxybenzal-m-toluidin*, $C_{14}H_{13}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus m-Toluidin und p-Oxybenzaldehyd in Bzl., gelbliche Tafeln aus A., F. 181° (korr.); krystallisiert aus Bzl. farblos; wird beim Zerreiben der Krystalle gelb; ll. in A., Ä., Eg., Essigester, l. in Chlf., Bzl., wl. in PAe.; ist thermotrop. — *Anisal-m-toluidin*, $C_{15}H_{15}ON = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus Anisaldehyd und m-Toluidin, farblose Tafeln aus A., F. 59° (korr.), l. in organischen Fll.; die Lsg. in Eg. ist gelb. $C_{15}H_{15}ON \cdot HCl$, gelbliches Pulver, F. 174° (korr.).

2-Oxy-5-methylbenzal-m-toluidin, $C_{15}H_{15}ON = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, schwach orange Blättchen aus A., F. 70° (korr.), sll. in organischen Fll., thermotrop. — *2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyldibenzal-p-phenylendiamin*, $C_{22}H_{20}O_2N_2 = [HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH : N \cdot]_2C_6H_4$, gelbe Blättchen aus Bzl., F. 256° (korr.), oder gelbbraune Krystalle aus Eg., die etwas niedriger (ca. 0,5°) schm., wl. in Bzl., Chlf., Eg., swl. in A., PAe.; beide Formen sind thermotrop. — *5-Bromsalical-m-toluidin*, $C_{14}H_{12}ONBr = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, gelbe Tafeln und dunklere Prismen aus A., F. 102—103° (korr.), ll. in organischen Fll., thermotrop. — *5,5'-Dibromdisalical-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2 = (HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH : N \cdot)_2C_6H_4$, dunkelgelbe Blättchen aus Nitrobenzol, F. 306° (korr.), fast unl. in niedrig sd. Fll., thermotrop. — *3-Nitrosalical-m-toluidin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, hellrote Nadeln aus A., F. 144—145° (korr.), ll. in Bzl., Chlf., Eg., l. in A., Ä., PAe., thermotrop; die Lösung in Chlf. fluoresciert grün. — *5-Nitrosalical-m-toluidin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 139° (korr.), thermotrop. — *Vanillal-m-toluidin*, $C_{15}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Nadeln aus PAe., F. 96° (korr.), die Lsg. in A., Eg. ist tiefgelb, die in Chlf. gelblich, die in Ä., Bzl., PAe. farblos; wird beim Zerreiben vorübergehend gelb. — *Piperonal-m-toluidin*, $CH_2<(O)_2>C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Prismen aus A., F. 71° (korr.), ll. in organischen Fll., in Eg. mit gelber Farbe. — *2-Oxy-α-naphthal-m-toluidin*, $C_{18}H_{15}ON = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 91,5° (korr.), l. in organischen Fll., thermotrop. — *2-Oxy-α-naphthal-β-naphthylamin*, $C_{21}H_{15}ON = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot$

$C_{10}H_7$, dunkelorange Nadeln aus A., F. 143° (korr.), thermotrop. — *2,2'-Dioxydi-α-naphthal-p-phenylendiamin*, $C_{28}H_{20}O_2N_2 = (HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot)_2C_6H_4$, rote Krystalle, F. 307° (korr.), wl. in organischen Fll., thermotrop. — *Cinnamal-m-toluidin*, $C_{16}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, dunkelgelbe Prismen aus A., F. 124° (korr.), l. in organischen Fll. mit gelber, in Eg. mit roter Farbe; weder photo-, noch thermotrop. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1943—55. Nov. 1909. Galway. Univ. College.) FRANZ.

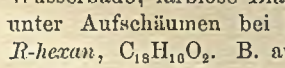
J. **Herzog**, *Über gemischte Säureanhydride.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2557; C. **1909**. II. 517.) Bei der Einw. von Diphenylharnstoffchlorid auf SS. läßt sich unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln die Abspaltung von CO_2 vermeiden, und man erhält gemischte Säureanhydride:



Für die Darst. verwendet man nicht das *Diphenylharnstoffchlorid* als solches, sondern sein besonders reaktionsfähiges Additionsprod. mit Pyridin, u. ferner nicht die SS., sondern ihre Salze in W. Gibt man zu der stark gekühlten wss. Salzlsg. das Pyridinsalz, so krystallisieren sofort in quantitativer Ausbeute die Anhydride. Bisher wurden *Benzoesäurediphenylcarbaminsäureanhydrid* und *Zimtsäurediphenylcarbaminsäureanhydrid* dargestellt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **19**. 394 bis 396. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) JOST.

W. Borsche, *Über die Addition von Phenylessigsäureäthylester an ungesättigte Verbindungen.* Der Phenylessigester addiert sich im Gegensatz zu seinen Nitroderivaten bei Ggw. von Natriumäthylat mit größter Leichtigkeit an α,β-ungesättigte Ketone und Carbonsäureester. Verwendet man zu der Rk. Ketone, die neben dem Carbonyl noch eine Methylengruppe enthalten, so tritt unter dem Einfluß des Natriumalkoholats in bekannter Weise Alkoholabspaltung und Ringschluß ein, und es resultieren *phenylierte Derivate des Dihydroresorcins.*

Experimentelles. *α,β-Diphenylglutarsäurediäthylester*, $C_{21}H_{24}O_4 = H_5C_2O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. B. aus phenylessigsaurem (17 g) u. zimtsaurem Äthyl (18 g), Na (2,3 g) u. A. (50 ccm) bei mehrstdg. Erwärmen auf dem Wasserbade; farblose Nädelchen, aus verd. A., F. 92—93°. — *α,β-Diphenylglutarsäure*, $C_{17}H_{16}O_4$, B. aus dem Ester durch Erwärmen mit A. u. 20%ig. NaOH; farblose Nädelchen, aus A., F. 230—231°, wl. in h. W., ll. in A. — *α,β-Diphenyl-γ-benzoylbuttersäureäthylester*, $C_{25}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. B. aus Phenylessigester (17 g) und Benzalacetophenon (21 g) durch Erwärmen mit Natriumäthylatlsg. (1,3 g in 150 ccm A.), weiße, seidenglänzende Nädelchen, aus Essigsäure, F. 153 bis 154°, ll. in w. A., Eg., Bzl. Die freie Säure bildet aus Aceton ein weißes Pulver, F. ca. 240°. — *1,1-Dimethyl-2-phenyl-3,5-diketo-R-hexan*, $C_{14}H_{16}O_2$ (siehe nebenstehend). B. aus Phenylessigester (34 g) u. Mesityloxyd (20 g) durch 4-stdg. Kochen mit einer Lsg. von Na (4,6 g) in A. (80 ccm) auf dem Wasserbade; farblose Blättchen, aus 50%g. A., die 1 Mol. W. enthalten, schm. so unter Aufschäumen bei 110°, wasserfrei bei ca. 135°. — *1,2-Diphenyl-3,5-diketo-R-hexan*, $C_{18}H_{16}O_2$. B. aus Phenylessigester (34 g) in einer Lsg. von Na (4,6 g) in A. (90 ccm) und Benzalaceton (30 g) in A. (30 ccm) auf dem Wasserbade; farblose, krystallwasserfreie Blättchen, aus verd. A., F. 159—160°. Die Hauptmenge des Benzalacetons wird bei dieser Rk. in ein neutrales Harz verwandelt, das sich



ebenso auch bei Abwesenheit von Phenylessigester aus Benzalaceton u. Natriumäthylat bildet. Das Umwandlungsprod. ist in den üblichen Reagenzien nur wl., zeigt, durch längere Digestion mit verd. H_2SO_4 möglichst von Alkali befreit, ungefähr dieselbe Zus. wie Benzalaceton u. scheint danach nicht durch Kondensation, sondern eher durch Polymerisation entstanden zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4496—99. 11/12. [13/11.] 1909. Göttingen. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Edmund O. von Lippmann, *Über die Entdeckung der optischen Aktivität des Tannins.* Im Anschluß an die Ausführungen von ROSENHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2452; C. **1909**. II. 525) macht Vf. darauf aufmerksam, daß schon 1866 C. SCHEIBLER und DEHN in ihrer Mitteilung über das Klären von Zuckerlsgg. zu Zwecken der Polarisation (Ztschr. f. Zuckerind. **16**. 33), in der sie Gerbsäure als zweckdienliches Mittel empfehlen, zunächst den Nachweis erbrachten, daß dieselbe optisch-inaktiv sei; daß aber bald darauf SCHEIBLER, WOLMANN u. BODENBINDER, sowie H. SCHULZ bemerkten, daß diese Behauptung nicht allgemein zutreffe, da im Handel verschiedene, teils optisch-inaktive, teils mehr oder weniger aktive Präparate vorkämen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4678—79. 11/12. [23/11.] 1909.) BUSCH.

R. Stoermer, *Über die Umlagerung stabiler stereoisomerer Äthylenkörper in labile durch ultraviolettes Licht.* Wie Vf. mit KIPPE u. SIMON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4163; LIEBIGS Ann. **342**. 1; C. **1904**. II. 1642; **1905**. II. 1502) nachgewiesen hat, lassen sich die hochschm. α-Formen gewisser *stereoisomerer Derivate des gem-Diphenyläthylens* durch Insolation oder Bestrahlung mit dem ultravioletten Licht der Uviollampe in die niedrigschm. β-Formen umlagern; es hat sich jetzt herausgestellt, daß der umgekehrte Vorgang ebenfalls realisierbar ist, und daß bestimmte Verbb. dieser Gruppe durch Belichtung auch wechselseitig ineinander übergeführt werden können, wobei dann ein Gleichgewichtszustand eintreten muß. Rkk. dieser Art treten besonders leicht in der *Cumarsäurereihe* ein. Die 1881 von PERKIN gemachte Beobachtung, daß die labile *Methylcumarinsäure* durch die im Sonnenlicht wirksamen ultravioletten Strahlen in die stabile *Methylcumarsäure* verwandelt wird, ergänzt Vf. dahin, daß man hierbei nur 25% der letzteren erhält, während der Rest unverändert bleibt. *Cumarsäure* selbst ergab bei mehrtägiger Belichtung ihrer Bzl.- oder Methylalkohollsg. durch die Quecksilberlampe ca. 75% *Cumarin*, weil die zunächst entstehende *Cumarinsäure* sogleich W. abspaltete. — Aus der *Methyläthercumarsäure* wurden bei 150-stdg. Bestrahlung ebenfalls etwa 75% der labilen *Methylcumarinsäure* gewonnen, während die *Äthyläthercumarsäure* sogar quantitativ in *Äthylcumarinsäure* überging. Die *Acetylcumarsäure* war nach 140 Stdn. vollständig zur lichtstabilen *Acetylcumarinsäure* geworden; die *Benzoylcumarinsäure* ließ sich dagegen durch ultraviolettes Licht nicht verändern. — Die Ursache dieser Umlagerungen ist ausschließlich in den ultravioletten Strahlen zu suchen, denn sie bleibt hinter K-Dichromat- oder Chininsulfatfiltern, welche diese Strahlen absorbieren, aus, während sie hinter für Ultraviolett durchlässigen Kupfersulfatammoniakfiltern eintritt; allerdings wird in letzterem Fall der Gleichgewichtszustand niemals erreicht, weil diese Filter zu große Verluste an den wirksamen Strahlen bedingen. — Als Grund für den Eintritt der Umlagerungen ist die durch die Bestrahlung bedingte Zufuhr von Energie anzusehen, da in fast allen Fällen die labilen Formen den größeren Energiegehalt aufweisen.

Bei der *o-Anisylzimtsäure* war der leicht eintretende Übergang der labilen (I.) in die stabile (II.) Modifikation bereits von STOERMER und FRIDERICI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 326; C. **1908**. I. 833) festgestellt worden; der umgekehrte Vorgang ist schwerer zu bewerkstelligen, doch hatten sich nach 8-tägiger Bestrahlung etwa 50% der labilen Form gebildet, so daß auch diese jetzt bequemer zugänglich ge-

worden ist. — Ebenso ließen sich das *Amid*, sowie das *Methyl-* und *Äthylamid* der α-Säure bei genügend langer Belichtung partiell in die labilen β-Amide verwandeln.

I. $C_6H_5 \cdot C(=CH \cdot COOH) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ II. $C_6H_5 \cdot C(=CH \cdot COOH) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ III. $C_6H_5 \cdot C(=C(CH_3) \cdot COOH) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

IV. $C_6H_5 \cdot C(=CH \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

— Auffallend beständig ist die stabile Modifikation der homologen *β-Anisyl-β-phenylmethacrylsäure* (III.), die sich nur zu etwa 5% in die β-Form (IV.) überführen ließ. — Da auch die *Mesaconsäure* nur geringe Ausbeuten an der stereoisomeren *Citraconsäure* lieferte, handelt es sich hierbei augenscheinlich um eine durch das α-ständige Methyl bedingte „sterische Hinderung".

Die *Zimtsäure* geht bei Insolation in fester Form (Biilmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2908; C. **1902**. II. 1045) in α-Truxillsäure über; bei 8-tägiger Belichtung in Bzl.-Lsg. ergab sie dagegen 25—30% der *Isozimtsäure vom F. 58°*, die wahrscheinlich von den beiden anderen Modifikationen der malenoiden Form, der bei 42° schm. Isozimtsäure u. der Allozimtsäure vom F. 68° begleitet wird, von denen die erstere wohl (vgl. Liebermann, Trucksaess, S. 175) das primäre Prod. der photochemischen Umlagerung darstellen dürfte. — Andererseits wurde durch Bestrahlung der *Allozimtsäure* die gewöhnliche Zimtsäure vom F. 133° erhalten. — Die *Isomerisation der Fumarsäure zu Maleinsäure*, die nach Ciamician u. Silber (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4266; C. **1904**. I. 373) im Sonnenlicht nur sehr langsam eintritt (nach 12 Monate langer Belichtung waren nur 12,5% umgewandelt), läßt sich in alkoh. Lsg. durch die Uviollampe viel rascher erreichen. — Auch das *Stilben*, das sich bei der Insolation in fester Form zers. und in Lsg. polymerisiert (Ciamician, Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4129; **36**. 4266; C. **1903**. I. 160; **1904**. I. 373) konnte mittels des ultravioletten Lichtes umgelagert werden, wobei nach 8-tägiger Bestrahlung aus 2 g etwa 0,18 g des *Isostilbens* von Wislicenus entstanden. Die Rückverwandlung des Öles in bei 124° schm. Stilben gelang leicht und vollständig durch Belichten der mit einer Spur Brom versetzten CS_2-Lsg., durch 1-stdg. Erhitzen auf 170—180° und innerhalb weniger Minuten durch die Dämpfe von rauchender HNO_3. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4865—71. 29/12. [14/12.] 1909. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) Stelzner.

Hans Stobbe, I. *Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution ungesättigter Ketone und ihrer Salze.* Vf. hat ungesättigte Ketone vom Typus des *Dibenzalacetons* (I.) und des *Dibenzalcyclopentanons* (II.) vergleichend untersucht, indem er die Absorptionsspektra äquimolekularer Chloroformlsgg. spektrophotographisch bestimmt, um die auxochrome Wirkung von Kernsubstituenten zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen. Die Unters. umfaßt folgende zehn Paare von Ketonen:

1. *Dibenzalaceton*	11. *Dibenzalcyclopentanon*
2. *Dianisalaceton*	12. *Dianisalcyclopentanon*
3. *Dicuminalaceton*	13. *Dicuminalcyclopentanon*
4. *Bisäthylsalicylalaceton*	14. *Bisäthylsalicylalcyclopentanon*
5. *Bismethylvanillalaceton*	15. *Bismethylvanilllacyclopentanon*
6. *Dipiperonalaceton*	16. *Dipiperonalcyclopentanon*
7. *Benzalanisalaceton*	17. *Benzalanisalcyclopentanon*
8. *Benzalpiperonalaceton*	18. *Benzalpiperonalcyclopentanon*
9. *Dicinnamylidenaceton*	19. *Dicinnamylidencyclopentanon*
10. *Difuralaceton*	20. *Difuralcyclopentanon*

Die Unters. zeigt, daß die auxochrome Wrkg. eines jeden Kernsubstituenten

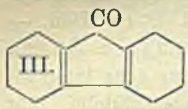
je nach seiner Zus. und Stellung im Benzolkern durch ganz bestimmte Werte von Wellenlängeneinheiten ausgedrückt werden kann, u. daß auch stöchiometrische Beziehungen zwischen den Farbtönen der korrespondierenden Aceton- und Cyclopentanonderivate existieren.

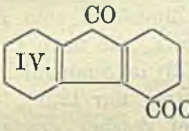
Weiter hat Vf. die farbigen Additionsprodd. der ungesättigten Ketone mit SS. studiert, um die Beziehungen zwischen der Farbe der Salze und der chemischen Zusammensetzung und Natur ihrer Komponenten zu ermitteln. Hierbei hat sich ergeben, daß die Farbe der Lsgg. solcher Salze abhängig ist von der Stärke der zur Salzbildung verwandten SS. und Ketonbasen. Je stärker die S., und je basischer das Keton, d. h. je geringer die Hydrolysierbarkeit des Salzes, bezw. je größer die Konzentration der farbigen Kationen ist, desto tiefer ist die Farbe der Lsg.

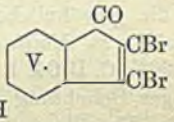
Schließlich hat Vf. das *9-Ketofluoren* (III.) nnd die *9-Ketofluoren-4-carbonsäure* (IV.), sowie deren Ester untersucht. Während die Lsgg. dieser drei Verbb. im indifferenten Lösungsmittel sich ihrer Farbe nach in der Reihenfolge: Keton, Keto-

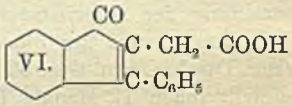
I. $C_6H_5—CH=CH—CO—CH=CH—C_6H_5$

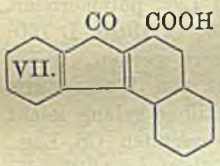
II. $C_6H_5—CH=C(CH_2—CH_2)—CO—CH=CH—C_6H_5$









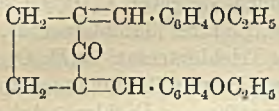


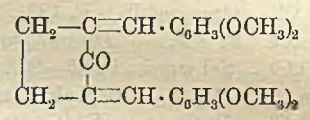
säure, Ketoester vertiefen, ist bei den Salzen der drei Verbb. mit starken SS. gerade das umgekehrte der Fall. Dies erklärt sich befriedigend aus der verschiedenen Stärke der basischen Eigenschaften dieser drei Verbb. Die gleiche Gesetzmäßigkeit ergab sich auch bei der Unters. des *Dibromindons* (V.), der *Phenylindonessigsäure* (VI.) u. der *Allochrysoketoncarbonsäure* (VII.), sowie ihrer Ester. (Liebigs Ann. **370**. 93—99. 24/11. [23/7.] 1909. Leipzig. Chem Lab. d. Univ.) Posner.

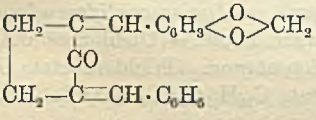
Hans Stobbe und **Richard Haertel**, *II. Lichtabsorption, Basenstärke, Konstitution und Salze der Ketone der Dibenzalaceton- und Dibenzalcyclopentanonreihe.* Die Farbe der freien Ketone vom Typus des Dibenzalacetons und des Dibenzalcyclopentanons. Die Vff. haben die Absorptionsspektren der im vorstehenden Ref. genannten 20 Ketone in $^1/_{32}$-n. Chlf.-Lsg. photographiert und geben Farbe u. Absorptionsgrenze in einer umfangreichen Tabelle wieder, die im Original eingesehen werden muß. Es ergibt sich folgendes: 1. Bei beiden Reihen von Verbb. haben die Dibenzalverbb. das kürzeste Absorptionsband. — 2. Jede Substitution durch Alkyl oder Oxyalkyl in den Phenylkernen wirkte mehr oder weniger bathochrom. In o-Stellung ist der Einfluß geringer als in p-Stellung. Die stärkste Farbvertiefung zeigen die Bismethylvanillal- u. Dipiperonalverbb. — 3. Stereoisomere Ketone zeigen beträchtliche Differenzen. — 4. Eine Vermehrung der Chromophore um zwei Äthylene (Übergang der Dibenzalverbb. in die Dicinnamylidenverbb.) bewirkt außerordentlich starke Farbvertiefung. — 5. Furyl wirkt stärker bathochrom als Phenyl. — 6. Alle Cyclopentanonderivate haben ein um durchschnittlich 10 $\mu\mu$ größeres Absorptionsband als die korrespondierenden Acetonderivate. Dieser Wert ist also der zahlenmäßige Ausdruck für die chromophore Natur des Fünfrings.

Experimentelles. Neu dargestellt wurden folgende Ketone: *Bisäthylsalicylalaceton*, $C_{21}H_{22}O_3 = CO(CH=CH—C_6H_4OC_2H_5)_2$. Aus 9 g Äthylsalicylaldehyd

und 1,75 g Aceton in 100 g 50%ig. A. mit 5 g 10%ig. Natronlauge beim Schütteln. Citronengelbe Krystallamellen aus A., F. 89°. — *Bismethylvanillalaceton*, $C_{21}H_{22}O_5$ = $CO[CH{=}CH{-}C_6H_3(OCH_3)_2]_2$. Aus 10 g Vanillinmethyläther und 1,6 g Aceton in 200 g 50%ig. A. mit 5 g 10%ig. Natronlauge beim Schütteln. Goldgelbe Krystalle aus A. und Chlf., F. 84°. — *Bisäthylsalicylalcyclopentanon*, $C_{23}H_{24}O_3$ (I.). Aus 9 g Salicylaldehydäthyläther, 2,5 g Cyclopentanon in 100 g 50%ig. A. und 5 g 10%ig. Natronlauge. Citronengelbe Krystalle aus A., F. 110°. — *Bismethylvanillalcyclopentanon*, $C_{23}H_{24}O_5$ (II.). Analog aus Vanillinmethyläther u. Cyclopentanon. Citronengelbe Krystalle aus A. und Chlf., F. 195,5°. — *Zwei stereoisomere Benzal-*

I.


II.


III.


piperonalcyclopentanone, $C_{20}H_{16}O_3$ (III.). Aus 2,52 g Cyclopentanon, 2,12 g Benzaldehyd und 4,50 g Piperonal in 100 g 50%ig. A. mit 5 g 10%ig. Natronlauge beim Schütteln. Die beiden Isomeren werden durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt. — Isomeres A. Citronengelbe Krystalle aus A., F. 176°. — Isomeres B. Dunkler citronengelbe Krystalle aus Essigester, F. 192°.

Die Körperfarben der krystallinischen Mono-, Di- und Trichloracetate des Dibenzalacetons, Dibenzalcyclopentanons u. ihrer Derivate. Löst man die im vorstehenden Ref. genannten Ketone bei 30—40° in den Halogenessigsäuren, event. unter Zusatz von etwas W., filtriert u. fällt mit wenigen Tropfen k. W., so fällt ein tiefgefärbtes Öl, das meist bei Zimmertemp. oder in der Kälte zu Krystallen erstarrt. Die Halogenacetate bilden glänzende, farbenprächtige Krystalle von ziemlich scharfem F. und enthalten zuweilen Krystalllösungsmittel. Zuweilen erhält man zuerst saure, tiefergefärbte Salze, die beim Auswaschen in die helleren, neutralen Salze übergehen. Umkrystallisieren lassen sich die Salze nicht. Die sauren Salze eines Ketons sind tiefer gefärbt, als die neutralen mit der gleichen S. Die Trichloracetate sind tiefer gefärbt als die Mono- und Dichloracetate. Die Salze des Dibenzalacetons u. des Dibenzalcyclopentanons haben die hellste Farbe. Durch Eintritt von Oxyalkyl in die Phenylreste vertieft sich die Farbe. Die Cyclopentanonsalze sind tiefer gefärbt als die korrespondierenden Acetonsalze. Eine Vermehrung der Äthylenbindungen wirkt bei den Salzen ebenso bathochrom wie bei den freien Ketonen.

Experimentelles. Salze der *Mono-*, *Di-* und *Trichloressigsäure* mit den ungesättigten Ketonen. *Dibenzalaceton.* Trichloracetat, $C_{17}H_{14}O$, $C_2HO_2Cl_3$. Citronengelbe Krystalle, F. 117°. Dichloracetat, $C_{17}H_{14}O$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Hellgelb. — *Dianisalaceton.* Saures Trichloracetat, $C_{19}H_{18}O_3$, $2\,C_2HO_2Cl_3$. Carminrote Krystalle, F. 63°. Neutrales Trichloracetat, $C_{19}H_{18}O_3$, $C_2HO_2Cl_3$. Zinnoberrot, F. 93°. Saures Dichloracetat, $C_{19}H_{18}O_3$, $2\,C_2H_2O_2Cl_2$. Orangegelbe Krystalle mit $2\,H_2O$ oder orangerote, wasserfreie Krystalle, F. 92°. Neutrales Dichloracetat, $C_{19}H_{18}O_3$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Orangegelb, F. 96°. Saures Monochloracetat, $C_{19}H_{18}O_3$, $4\,C_2H_3O_2Cl$. Orangegelb, F. 45°. — *Bisäthylsalicylalaceton.* Saures Dichloracetat, $C_{21}H_{22}O_3$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Orangerot, F. 33°. — *Bismethylvanillalaceton.* Trichloracetat, $C_{21}H_{22}O_5$, $C_2HO_2Cl_3$. Braun, F. 105°. Dichloracetat, $C_{21}H_{22}O_5$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Orangegelb, F. 87°. — *Dipiperonalaceton.* Saures Trichloracetat, $C_{19}H_{14}O_5$, $C_2HO_2Cl_3$. Granatrot, F. 87°. Dichloracetat, $C_{19}H_{14}O_5$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Hellbraun, F. 100°. — *Benzalanisalaceton.* Trichloracetat, $C_{18}H_{16}O_2$, $C_2HO_2Cl_3$. Orangerot, F. 66°. Dichloracetat, $C_{18}H_{16}O_2$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Hellorange,

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Medycyna

F. 48°. — *Dicinnamylidenaceton.* Saures Trichloracetat, $C_{21}H_{18}O$, $2\,C_2HO_2Cl_3$. Schwarz, F. 110°. Saures Dichloracetat, $C_{21}H_{18}O$, $2\,C_2H_2O_2Cl_2$. Schwarzrot, F. 56°. Saures Monochloracetat, $C_{21}H_{18}O$, $6\,C_2H_3O_2Cl$. Orangegelb, F. 56°.

Dibenzalcyclopentanon. Saures Trichloracetat, $C_{19}H_{16}O$, $2\,C_2HO_2Cl_3$. Strohgelb. F. 98°. — Dichloracetat, $C_{19}H_{16}O$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Schwefelgelb. F. 110°. — Saures Monochloracetat, $C_{19}H_{16}O$, $4\,C_2H_3O_2Cl$. Schwefelgelb. F. 75°. — *Dianisalcyclopentanon.* Saures Trichloracetat, $C_{21}H_{20}O_3$, $2\,C_2HO_2Cl_3$. Orangegelbe Krystalle mit $2H_2O$ oder granatrote, wasserfreie Krystalle. F. 73°. — Saures Dichloracetat, $C_{21}H_{20}O_3$, $2\,C_2H_2O_2Cl_2$. Scharlachrot. F. 85°. — Neutrales Dichloracetat, $C_{21}H_{20}O_3$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Orangegelb. F. 133°. — Saures Monochloracetat, $C_{21}H_{20}O_3$, $5\,C_2H_3O_2Cl$. Orangerot. F. 48°. — *Dipiperonalcyclopentanon.* Saures Trichloracetat, $C_{21}H_{16}O_5$, $4\,C_2HO_2Cl_3$. Schwarz. F. 85—90°. — Neutrales Trichloracetat, $C_{21}H_{16}O_5$, $C_2HO_2Cl_3$. Orange. F. 148°. — *Benzalanisalcyclopentanon.* Saures Trichloracetat, $C_{20}H_{18}O_2$, $2\,C_2HO_2Cl_3$. Rotbraun. F. 97° (in Lsg. citronengelb). — Dichloracetat, $C_{20}H_{18}O_2$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Citronengelb. F. 68° (in Lsg. braun). — *Dicinnamylidencyclopentanon.* Saures Trichloracetat, $C_{23}H_{20}O$, $2\,C_2HO_2Cl_3$. Schwarz. F. 89°. — Dichloracetat, $C_{23}H_{20}O$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Orangerot. F. 158°. — *Difuralcyclopentanon.* Trichloracetat, $C_{15}H_{12}O_3$, $C_2HO_2Cl_3$. Rotbraun. F. 82°. — Dichloracetat, $C_{15}H_{12}O_3$, $C_2H_2O_2Cl_2$. Orangerot. F. 158°.

Die Körperfarbe und die Zusammensetzung der Hydrochloride von Ketonen des Dibenzalaceton- und Dibenzolcyclopentanontypus bei +15 und —75°. Diese Salze wurden in der Regel durch Einw. von HCl-Gas auf die Ketone in gepulvertem Zustande erhalten:

*Aceton*derivate	Aufnahme von HCl für 1 Mol. Keton		Farbe des Salzes	
	bei 15°	bei —75°	bei 15°	bei —75°
Dibenzal-	2 Mol.	4 Mol.	Ziegelrot	Blaugrün
Dianisal-	2 „	5 „	Violettschwarz	
Dicuminal-	1½ „	5 „	Braunrot	
Bisäthylsalicylal-	2 „	4 „	Violett	
Bismethylvanillal-	2 „	6 „	Blauschwarz	
Dipiperonal-	⅙ „	5 „	Gelbgrün	
Benzalanisal-	1½ „	4 „	Rotviolett	
Benzalpiperonal-	1 „	4 „	Violettschwarz	
Dicinnamal-	2 „	4 „	Violettschwarz	
Difural-	1 „	4 „	Violett	

*Cyclopentanon*derivate	Aufnahme von HCl für 1 Mol. Keton		Farbe des Salzes	
	bei 15°	bei —75°	bei 15°	bei —75°
Dibenzal-	⅙ Mol.	4 Mol.	Hellorange	Ziegelrot
Dianisal-	2 „	5 „	Violettschwarz	
Dicuminal-	1 „	4 „	Braunschwarz	
Bisäthylsalicylal-	1 „	4½ „	Violettschwarz	
Bismethylvanillal-	2 „	4 „	Violettschwarz	Blauschwarz
Dipiperonal-	¼ „	4 „	Gelbgrün	
Benzalanisal-[1])	1 „	4 „	Violettschwarz	
Benzalpiperonal-[1])	⅓ „	4 „	Schwarzgrün	
Dicinnamal-	2 „	4½ „	Blauschwarz	
Difural-	1 „	4 „	Stahlblau	

[1]) Die stereoisomeren Formen zeigen keine Unterschiede.

Die Farbe der Salze ist abhängig von der Natur der Aryle. Sauerstoffhaltige Aryle vertiefen die Farbe. Die Farbe ist abhängig vom Säuregehalt der Salze. Je größer der HCl-Gehalt, desto tiefer die Farbe.

Die Absorptionsspektren einiger Ketonsalze aus der Dibenzalaceton- und Dibenzalcyclopentanonreihe in verschiedenen Säurelösungen. Vff. haben diejenigen Ketone, welche mit den Halogenessigsäuren (s. oben) feste, aber krystallwasserfreie Salze bilden, nämlich: *Dibenzalaceton*, *Dibenzalcyclopentanon*, *Dicuminalaceton*, *Dicuminalcyclopentanon*, *Bismethylvanillalaceton*, *Bismethylvanillalcyclopentanon*, *Dipiperonalaceton* und *Dipiperonalcyclopentanon* in Lsg. in verschiedenen SS. (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Mono-, Di-, Trichloressigsäure, Ameisensäure und Essigsäure) spektroskopisch untersucht. Die einzelnen Resultate müssen in den Tabellen des Originals eingesehen werden. Das Ergebnis ist, daß die Lichtabsorption von zwei Faktoren abhängig ist, nämlich von der Natur der S. und von der Konstitution des Ketons. Je stärker die S. ist, um so tiefer ist die Farbe der Ketonlsg. Die Ketonsalze starker SS. sind bei überschüssiger S. beständig. Von den verschiedenen Ketonen liefern Dibenzalaceton und -cyclopentanon die hellsten Lsgg. Substitution der Phenyle wirkt farbvertiefend, und zwar viel stärker bei den Salzen als bei den freien Ketonen. Die Cyclopentanonderivate zeigen eine um durchschnittlich 22 $\mu\mu$ stärkere Absorption als die Acetonderivate. Dieser Betrag ist also der farbvertiefende Wert des Fünfringes für die Salzlösungen, während der betreffende Wert für die freien Ketone oben zu 10 $\mu\mu$ gefunden wurde.

Die Farbe einiger Ketonsalze der Dibenzalaceton- und Dibenzalcyclopentanonreihe in Beziehung zur Basenstärke der freien Ketone. In ähnlicher Weise, wie dies zuerst v. Baeyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3014; C. **1902**. II. 1112) getan hat, haben die Vff. die Basenstärke der hier untersuchten Ketone zahlenmäßig bestimmt um den Zusammenhang dieses Faktors mit der Farbe der Salze zu erforschen. Aus den in den Tabellen des Originals wiedergegebenen Werten ergibt sich folgendes: 1. Alle Derivate des Dibenzalacetons und Dibenzalcyclopentanons, in denen Wasserstoff der Phenyle durch andere Reste substituiert ist, sind basischer als die Grundkörper. Die Substituenten bewirken in folgender Reihenfolge zunehmende Verstärkung der Basizität: Isopropyl, Dioxymethylen, Äthoxyl u. Methoxyl. Auch Ersatz des Phenyls durch den Furyl- oder Cinnamylidenrest steigern die Basizität. Stereoisomere sind nahezu gleich stark basisch. 2. Die Basizität der Cyclopentanonderivate beträgt durchweg etwa $^2/_3$ des Wertes der betreffenden Acetonderivate. 3. Der Ersatz eines Benzalrestes durch Anisal erhöht die Basenstärke um etwa das 2,4-fache, durch Piperonal um etwa das 1,7-fache, durch Cinnamenyl um etwa das 2-fache. Ein direkter Parallelismus scheint zwischen Basenstärke und Lichtabsorption nicht zu bestehen, doch bedingt Steigerung der Basenstärke Farbvertiefung bei den Salzen. (Liebigs Ann. **370**. 99—129. 24/11. [23/7.] 1909. Leipzig. Chem. Lab. der Univ.) Posner.

Hans Stobbe und **Siegfried Seydel**, III. *Lichtabsorption, Konstitution und Salze einiger ungesättigter cyclischer Ketone, Ketonsäuren und Ketonsäureester.* Derivate des Ketofluorens und des Allochrysoketons. Die Vff. haben *9-Ketofluoren* (III.)*), *9-Ketofluoren-4-carbonsäure* (IV.)*) und deren *Äthylester*, sowie die *Allochrysoketoncarbonsäure* (VII.)*) u. ihren *Äthylester* auf ihr Lichtabsorptionsvermögen untersucht. Da sich feste Salze dieser Körper mit SS. nicht isolieren ließen, wurde die Lösungsfarbe in Schwefelsäure, Tri-, Di- u. Monochloressigsäure, sowie in Chlf. spektrophotographisch untersucht. Die Resultate sind im Original

*) Die Konstitutionsformeln finden sich im zweitvorstehenden Referate, S. 354.

in Tabellen wiedergegeben. Aus ihnen ziehen die Vff. folgende Schlüsse. Die Farbe der Lsgg. ist abhängig von der Stärke der SS. Je größer die Dissoziationskonstante der lösenden S., desto tiefer die Lösungsfarbe. Für die Salze mitt SS. ergibt sich, daß die Salzlsgg. der Ketone dunkler sind, als die der Ketoester, und diese wieder dunkler als die der Ketosäuren. Bei den Lsgg. der freien Ketoverbb. in indifferenten Lösungsmitteln findet die umgekehrte Folge der Farbnuance statt. Die Vff. haben dann ähnlich wie im vorstehenden Ref. die Basenstärke der genannten Ketoverbb. bestimmt. Es ergibt sich, daß sich die Farbnuancen der Salzlsgg. mit zunehmender Basenstärke der freien Ketoverbb. vertieft, daß also nicht die Farbe einer Ketoverb., sondern vornehmlich der Grad ihres basischen Charakters für die Lösungsfarbe in starken SS. bestimmend ist.

Experimentelles. *9-Ketofluoren-4-carbonsäure* (IV.)*) wurde nach der Vorschrift von GRAEBE u. AUBIN (LIEBIGS Ann. **247**. 275) mit geringen Abänderungen dargestellt, F. 227°. *Äthylester*, $C_{16}H_{12}O_3$. Goldgelbe Nadeln aus A. Schwefelgelbe Prismen mit 2 Mol. Bzl. aus Bzl. Das Verhältnis der Basenstärke von *Ketofluoren*: *Ketofluorencarbonsäure*: *Ketofluorencarbonsäureester* wurde zu 1 : 0,45 : 0,7 gefunden. Das Verhältnis für *Allochrysoketoncarbonsäure* : *Allochrysoketoncarbonsäureester* ist 0,4 : 1.

Einige Indonderivate und ihre Salze. *Phenylindonessigsäure* (VI.)*), ihr *Methylester* und *Dibromindon* (V.)*) wurden in Schwefelsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Ameisensäure, Essigsäure u. Chlf. auf ihr Lichtabsorptionsvermögen bezw. das ihrer Säuresalze untersucht. Auch hier vertieft sich die Farbe mit zunehmender Stärke der zur Lsg. benutzten S. Die Farbe der Ketoverbb. steht in keiner Beziehung zur Farbe ihrer Salzlsgg. Die Farbe der Salzlsgg. vertieft sich mit zunehmender Basenstärke der Ketoverbb. Der *Phenylindonessigsäuremethylester*, $C_{18}H_{14}O_3$, wird aus dem Ag-Salz der S. durch 4-stdg. Kochen mit 3 Mol. Jodmethyl und Aceton erhalten. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 108,5°. Das Verhältnis der Basenstärke von *Dibromindon*: *Phenylindonessigsäure*: *Phenylindonessigsäureester* wurde zu 1 : 0,4 : 0,6 gefunden. (LIEBIGS Ann. **370**. 129—41. 24/11. [23/7.] 1909. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

K. **Charitschkow**, *Oxydation der Naphthene und Benzolkohlenwasserstoffe durch Behandlung mit Luft in Gegenwart von Alkalien.* Der Inhalt dieser Abhandlung ist größtenteils nach Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 1757; **41**. 345; C. **1909**. I. 854; II. 708 referiert. Nachzutragen ist folgendes: die Tatsache, daß die Benzol-KW-stoffe sich bei der Oxydation nach SCHALL anders verhalten (keinen O binden, sondern Methyl der Seitenkette in Carboxyl überführen) als die Naphthene u. Olefine, welche Oxydations- u. Polymerisationsprodd. bilden, spricht nicht für die KEKULÉsche *Benzolformel*. Dagegen gestattet die leichte Reduzierbarkeit der Benzoesäure zu Hexamethylensäure die Annahme einer Zerstörung der Kreuz-(Diagonal-) bindungen bei Eintreten der Carboxylgruppe. Höchstwahrscheinlich zeigen demnach die Säurederivate des Benzols eine andere Konstitution des Ringes als die freien KW-stoffe selbst. (Chem-Ztg. **33**. 1165. 4/11.) BLOCH.

G. **Vavon**, *Hydrierungen in der Terpenreihe.* Schüttelt man *Pinen* mit Platinschwarz in einer H-Atmosphäre, so geht es in einen KW-stoff, $C_{10}H_{18}$, über. In analoger Weise liefert *Camphen* in äth. Lsg. einen KW-stoff, $C_{10}H_{18}$, *Limonen* einen KW-stoff, $C_{10}H_{20}$. Die H-Absorption ist zeitlich abhängig von der Menge des vorhandenen Pt, d. h. die Rk. verläuft rasch, wenn genügend Pt vorhanden ist. So erhielt Vf. aus dem α-Pinen des Terpentinöles der Aleppokiefer (vgl. DARMOIS, S. 30) den *KW-stoff*, $C_{10}H_{18}$, $Kp._{755}$ 166°, $[\alpha]_D = +22°\,7$, $D.^{15}$ 0,861, E. —45°, gleicht in seinen Eigenschaften dem von SABATIER u. SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des

sciences **132**. 1333; C. **1901**. II. 202) durch Reduktion des Pinens in Ggw. von Ni erhaltenen Prod., färbt sich aber an der Luft nicht braun. Das linksdrehende französische Terpentinöl liefert den gleichen Körper, aber von etwas geringerem Drehungsvermögen; $[\alpha]_D = -21°3$. α- u. β-Pinen scheinen also denselben KW-stoff zu bilden. — Aus Camphen vom F. 55° und $[\alpha]_D = -80°$ erhielt Vf. den *KW-stoff* $C_{10}H_{18}$, F. 87°, der von dem von SABATIER u. SENDERENS (l. c.) erhaltenen fl. KW-stoff u. dem durch Einw. von W. auf die Mg-Verb. des Camphenchlorhydrats entstehenden vom F. 156° verschieden ist. — Limonen vom $[\alpha]_D = +121°3$ lieferte einen völlig optisch-inaktiven *KW-stoff*, $C_{10}H_{20}$, Kp. 169°, $D.^{15}$ 0,803.

In gleicher Weise entsteht durch Hydrierung der Octadiindisäure (LESPIEAU u. VAVON, C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1331; C. **1909**. II. 114) *Korksäure*, aus Malein-, Fumar- und Zimtsäure in alkoh. Lsg., aus Erucasäure in äth. Lsg. *Bernsteinsäure*, *Phenylpropionsäure* und *Behensäure* in quantitativer Ausbeute. Die Absorptionsgeschwindigkeit hängt hier von der Natur des Lösungmittels und der Konzentration ab, erreicht aber niemals den bei den Terpenverbb. beobachteten Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 997—99. [29/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

G. Cusmano, *Stereochemische und Strukturisomere bei Einführung von Acylradikalen in β-Hydroxylamine.* 1. *Antimenthonylbenzhydroximsäure*, $C_{17}H_{23}O_3N$ (Formel I.). Diese von PLEISSNER (LIEBIGS Ann. **262**. 11) als *Benzoat* des *Pulegon-*

$$\text{I. } \underset{\underset{\text{HON}}{\|}}{C_6H_5COC_{10}H_{17}O} \longrightarrow \text{II. } \underset{\underset{\text{NOH}}{\|}}{C_6H_5COC_{10}H_{17}O} \rightleftharpoons \text{III. } \underset{\underset{\text{NOC}_{10}H_{17}O}{\|}}{C_6H_5COH}$$

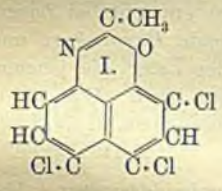
hydroxylamins beschriebene Verb. entsteht: a) aus 5 g gut gepulvertem Pulegonhydroxylamin (1 Mol.) in trocknem Ä. durch Erhitzen mit 1,85 g C_6H_5COCl ($^1/_2$ Mol.); b) aus 1 g Pulegonhydroxylamin (1 Mol.) in W. durch 0,37 g C_6H_5COCl ($^1/_2$ Mol.) und c) aus 1 g Pulegonhydroxylamin (1 Mol.), 0,74 g C_6H_5COCl (1 Mol.) und 0,3 g NaOH. Farblose Krystalle, F. 138°, zl. in k. A., l. in w. Essigsäure, Ä. und Bzl.; $[\alpha]_D = -20,14°$, Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure 287, ber. 289. Reduziert FEHLINGsche Lsg.; zeigt, mit KOH und Chlf. erhitzt, Isonitrilgeruch. Beim Erhitzen in wenig 96%ig. A. mit Natriumalkoholat wurde *Pulegon* neben dem Na-Salz der *Benzhydroxamsäure* erhalten. 2. *Synmethonylbenzhydroximsäure*, $C_{17}H_{23}O_3N$ (Formel II.). B. wie 1. nach Methode a) bei Anwendung von 1 Mol. C_6H_5COCl. Krystalle (aus Methylalkohol), F. 182°, $[\alpha]_D = -42,44°$, weniger l. in Methylalkohol, Ä., Bzl. als das Isomere; Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure 284, ber. 289. Chlorhydrat, Krystallmasse, bei 58° sich zers., mit W. die S. zurückbildend; liefert bei 100° neben *Benzhydroxamsäure* und *Benzoesäure* eine in Na_2CO_3 unl. Verb., F. 84°, die offenbar dem dritten Isomeren entspricht (s. u.). Die syn-Säure entsteht auch aus der isomeren anti-Säure, F. 138°, bei Behandlung mit rauchender HCl. In trocknem Ä. suspendiert, geht die S., F. 138°, mit HCl-Gas behandelt, am Rückflußkühler im Wasserbade 3. in den isomeren *Menthonylester* der *Benzhydroxamsäure*, $C_{17}H_{23}O_3N$ (Formel III.), durchsichtige Blättchen, F. 96°, sll. in A., Ä., Bzl., über. Bei längerem Erhitzen mit Natriumalkoholat entsteht bei Zusatz von W. und Erhitzen des A.-Rückstandes auf dem Wasserbade *Benzoesäure* und vielleicht *o-Menthonylhydroxylamin*. Mit konz. HCl liefert der Ester die isomere syn-Säure, aus der er in äth. Lsg. auch durch PCl_5 erhalten wird. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 336—46. 16/11. [1/5.] 1909. Cagliari. Allgemeines chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

G. Reddelien, *Notiz zur Darstellung von Benzophenonimidderivaten.* Das *Diphenylmethylenanilin* (PAULY, LIEBIGS Ann. **187**. 196; GRAEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1678; C. **99**. II. 204; NÄGELI, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 785;

C. **99**. II. 709) wird in guter Ausbeute durch Kondensation von Benzophenon und Anilin in Ggw. von wasserfreiem $ZnCl_2$ bei 160—180° erhalten. In der gleichen Weise reagiert eine Reihe von Anilinderivaten. Als Nebenprodd. entstehen in einzelnen Fällen Doppelverbb. des $ZnCl_2$ mit den Aminen, die sich von den Benzophenonimiden durch geeignete Lösungsmittel trennen lassen. — *Diphenylmethylenanilin*, $(C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_5$. Beim Eintragen von $ZnCl_2$ in ein Gemisch von 1 Mol. Benzophenon und 2 Mol. Anilin bei 160° neben dem Anilinzinkchlorid (Lachowicz, Bandrowski, Monatshefte f. Chemie **9**. 510). Man zieht die Schmelze mit Bzl. oder Ä. aus, wobei das Anilinsalz ungel. bleibt. Gelbe Krystalle aus A., F. 117°. — *Diphenylmethylen-p-toluidin*, $C_{20}H_{17}N$. Aus p-Toluidin, Benzophenon und $ZnCl_2$. Gelbes, zähes Öl, Kp. ca. 360°; $Kp._{30}$ 245°; $Kp._{15}$ 228°, erstarrt im Äther-Kohlensäuregemisch zu einem goldgelben Glas, das bei ca. —20° wieder erweicht, färbt sich im direkten Licht allmählich dunkel. — *Diphenylmethylen-m-toluidin*, $C_{20}H_{17}N$. Aus m-Toluidin wie oben gewonnen. Gelbe Säulen (aus A.), F. 82,5°; wl. in k. A. und Ä., ll. in Chlf. und Bzl.; wird durch w. HCl in seine Komponenten gespalten. — *Diphenylmethylen-3,4-xylidin*, $C_{21}H_{19}N$. Mittels a. m-Xylidin dargestellt. Gelbe, rhombische Platten aus A., F. 122°; $Kp._{32}$ 245°. — *Diphenylmethylen-m-nitranilin*, $C_{19}H_{14}O_2N_2$. Aus m-Nitranilin, Benzophenon und $ZnCl_2$ bei 180—200°. Schiefe, gelbe Würfel oder sechsseitige Tafeln aus A., F. 123,5°; wird durch starke Mineralsäuren in seine Komponenten gespalten; wl. in k. A., ll. in Ä., Bzl., Chlf., fast unl. in PAe. — *Diphenylmethylen-p-aminophenol*, $C_{19}H_{15}ON$. Aus Benzophenon, p-Aminophenol u. $ZnCl_2$ bei 160°. Gelbe Blättchen mit 1 Mol. Krystallalkohol aus A., F. 172°; ll. in Ä., Chlf., wl. in k. A. und Bzl., fast unl. in PAe.; wird beim Kochen mit konz. HCl langsam gespalten; löst sich in KOH mit gelbbrauner Farbe. — *Diphenylmethylendimethyl-p-phenylendiamin*, $C_{21}H_{20}N_2$. Mittels Dimethyl-p-phenylendiamin wie oben dargestellt. Orangegelbe Krystalle aus A. oder Ä., schmilzt bei 85° zu einer trüben, braunen Fl., die sich bei 93° klärt; gehört anscheinend zu den krystallinisch-fl. Verbb.; ll. in Bzl., Chlf., Ä., w. A. und PAe., wl. in k. A.; wird durch k. HCl in seine Komponenten gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4759—62. 29/12. [7/12.] 1909. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) Schmidt.

Fr. Fichter und **Theodor Kühnel**, *Zur Kenntnis des peri-Aminonaphthols.* (II. Mitteilung.) Ähnlich wie durch Brom (Fichter, Gageur, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3331; C. **1906**. II. 1615) läßt sich das *8-Acetaminonaphthol-(1)*, $CH_3CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$, auch mittels *Chlor* in ein *peri-Oxazolderivat* überführen, doch entsteht diese Chlorverb. (I.) weit weniger glatt, als das früher beschriebene Dibromid des analogen Bromprod. — Dagegen gelang es nicht, die *8-Acetaminonaphthoxyessigsäure-(1)*, $CH_3CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_2\cdot COOH$, in derselben Weise, wie dies bei dem isomeren 2-Derivat möglich ist (Spitzer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3201; C. **1901**. II. 1070), unter Verseifung der Acetylgruppe in ein cyclisches Anhydrid zu verwandeln; es zeigt sich also auch hier die von Sachs (Liebigs Ann. **365**. 53; C. **1909**. II. 1663) beim 1,8-Naphthylendiamin festgestellte Abneigung zur Schließung von Siebenringen in *peri*-Stellung. — Beim Einleiten von Chlor in eine Acetonlösung des *peri-Acetaminonaphthols* scheidet sich das *Trichlor-μ-methylnaphthoperi-oxazol* (I.) als krystallinischer Nd. aus; grünliche Nadeln aus Eg., die unter 300° nicht schm., von überschüssigem Chlor zerstört werden, gegen Alkali aber beständig sind. Die 8-Acetaminonaphthoxyessigsäure-(1) wurde durch zehnstünd. Kochen einer alkal. Lsg. des Naphthols mit Chloressigsäure in einer Leuchtgasatmosphäre dargestellt; Nadeln aus Eg.; F. 245°; wird von h. konz. Laugen oder 50%ig. H_2SO_4 nicht zers. — Cu-Salz, $(C_{14}H_{12}O_4N)_2Cu$.



Blaßblaue Nädelchen. — Für die bei der *Nitrierung des 8-Acetaminonaphthols-(1)* entstehende Mononitroverb. war bereits früher die Formel $(CH_3CO\cdot NH)^8C_{10}H_5(NO_2)^5\cdot(OH)^1$ angenommen worden; daß die Nitrogruppe tatsächlich in Stellung 5 eingetreten ist, wurde jetzt wie folgt bewiesen: Die sich bei 192° dunkel färbende, aber erst bei 240° schm. Nitroverb. gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. den *8-Acetamino-5-nitronaphtholmethyläther-(1)*, $CH_3CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$; gefiederte, lanzettförmige, rötlichbraune Krystalle aus A.; F. 193°; wl. in W., leichter in verd. SS.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert blaugrün; färbt Wolle gelb. — Wird dieser Äther in eiskalter absol.-alkoh., mit konz. H_2SO_4 angesäuerter Fl. mit Äthylnitrit diazotiert u. dann verkocht, so erhält man den *5-Nitronaphtholmethyläther-(1)*, zu dem man auch gelangt, wenn man *5-Nitronaphthylamin-(1)* (F. 118°) durch Diazotieren und Verkochen in schwefelsaurer Lsg. in das *5-Nitronaphthol-(1)* (rote Nädelchen aus W.; F. 171°) überführt und letzteres dann mit $(CH_3)_2SO_4$ methyliert. Goldgelbe Nadeln aus verd. Methylalkohol oder aus PAe.; F. 97°.

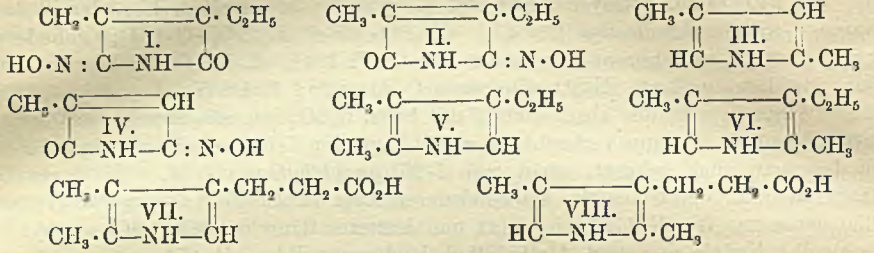
Läßt man in eisgekühlte Salpetersäure der D. 1,38 eine konz. Eg.-Lsg. von *α-Naphtholacetat* einfließen, so scheidet sich ein Krystallbrei ab, der 60% reines *2,4-Dinitronaphthol* vom F. 138° liefert, während die alkaliunl. Anteile 5% *2-Nitronaphtholacetat-(1)* enthalten; aus dem 8-Acetaminonaphtholacetat wurde unter denselben Bedingungen jedoch kein Dinitroprod., sondern nur der oben erwähnte 5-Mononitrokörper erhalten. — Letzterer kuppelt in alkoh.-alkal. Fl. mit Benzoldiazoniumsalzen unter B. von *8-Acetamino-5-nitro-4-benzolazonaphthol-(1)*, $CH_3CO\cdot NH\cdot C_{10}H_4(OH)(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_5$; dunkelrote, metallglänzende, körnige Aggregate aus A., die sich bei 220° zers. — Der *8-Acetaminonaphtholäthyläther-(1)*, $CH_3CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$, wurde durch Erwärmen einer alkal. Lsg. des Naphthols mit Äthyljodid im Leuchtgasstrom dargestellt; breite Blättchen aus verd. A.; F. 154°. — Das *8-Tolylsulfaminonaphthol-(1)*, $C_7H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$, entstand zu 80% der Theorie beim Erwärmen von *peri*-Aminonaphtholsulfat mit p-Toluolsulfochlorid, Na-Acetat und etwas Eg.; Schuppen aus verd. A.; F. 189°; nur in sehr verd. Laugen l., während mit stärkeren Alkalien die unl. Salze ausfallen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4748—52. 29/12. [Nov.] 1909. Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

L. Barabass und **L. Marchlewski**, *Der endgültige Beweis der Identität des Chlorophyllpyrrols und Hämopyrrols.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 555—57. — C. **1909**. II. 2171.) BLOCH.

Henry Malarski und **Leon Marchlewski**, *Über Zinkchlorophylle und Zinkprophyllotaonine.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 557—82. — C. **1909**. II. 2170.) BLOCH.

O. Piloty und **E. Qnitmann**, *Über die Konstitution des Hämopyrrols und der Hämopyrrolcarbonsäure.* Das nach PILOTY (LIEBIGS Ann. **366**. 237; C. **1909**. II. 216) dargestellte *Hämopyrrol* läßt sich durch sorgfältige Fraktionierung in eine Reihe von Fraktionen zerlegen. Von diesen wird die höchstsd. bei gewöhnlicher Temp. fest, die niedrigstsd. bleibt auch in einem Ä.-Kohlensäuregemisch fl. Die erstere ist das Hauptprod., das Hämopyrrol, die letztere eine schwer zu trennende Verunreinigung. Das reine Hämopyrrol besitzt die von NENCKI-ZALESKI aus der Analyse des Pikrats abgeleitete Zus. $C_8H_{13}N$. Durch salpetrige S. wird es unter Abspaltung einer Methylgruppe in ein *Monoxim des Methyläthylmaleinimids* (I. oder II.) übergeführt. In analoger Weise gibt das *α,β'*-Dimethylpyrrol (III.) das *Oxim des Citraconsäureimids* (IV.). Da in letzterem Falle die *α*-ständige Methylgruppe verloren geht, so ist anzunehmen, daß das bei der gleichen Behandlung von Hämopyrrol eingebüßte Methyl ebenfalls ein *α*-ständiges ist (vgl. dazu KÜSTER, Ztschr.

f. physiol. Ch. 55. 505; C. 1908. II. 36; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2017; C. 1907. II. 70; PLANCHER, CATTADORI, Gaz. chim. ital. 33. I. 402; C. 1903. II. 508). Demnach ist das Hämopyrrol ein trisubstituiertes Pyrrol, und zwar ein *Dimethyläthylpyrrol* von der Zus. V. oder VI. Die Formulierung des Hämopyrrols als



Methylpropylpyrrol ist als irrtümlich aufzugeben. — Daß das zweite Methyl des Hämopyrrols ein α-ständiges und nicht etwa an N gebunden ist, wird ferner durch die Existenz einer N-Acetyl- und einer Kaliumverb. bewiesen. Das Vorhandensein noch einer Methingruppe ist durch die B. einer C-Acetylverb. angezeigt. — Die oben beschriebenen Oxime gehen beim Kochen mit verd. H_2SO_4 leicht in die entsprechenden Säureimide über. — Die von PILOTY beschriebene *Hämopyrrolcarbonsäure* geht bei der Einw. von HNO_2, wie früher beschrieben, in ein Monoxim der Hämatinsäure KÜSTERS, $C_8H_9O_4N$, über, aus dem sich leicht die Hämatinsäure gewinnen läßt. Dieser Übergang muß in Analogie mit dem Hämopyrrol ebenfalls unter dem Verlust einer α-Methylgruppe erfolgen. Die Hämopyrrolcarbonsäure ist demnach eine *Dimethylpyrrolpropionsäure* von der Formel VII. oder VIII. aufzufassen.

Das nach der früher gegebenen Vorschrift dargestellte rohe *Hämopyrrol* ($Kp._{35}$ 108—125°) wurde durch fraktionierte Dest. in 7 Fraktionen zerlegt. Von der höchstsd. Fraktion wurde, bevor sie vollständig erstarrt war, das Öl abgesaugt. Das zurückbleibende Hämopyrrol bildet flache Tafeln von quadratischem Habitus; F. 39°; $Kp._{35}$ 114—115°; swl. in W., ll. in Ä., A., Bzl. etc.; l. in verd. SS. mit gelber Farbe. — Pikrat, F. 108,5°. — $C_8H_{12}N \cdot K$. Krystallpulver, verkohlt an der Luft unter schwachem Verpuffen. — Die Acetylverbb. des Hämopyrrols entstehen unter ähnlichen Bedingungen und Erscheinungen, wie sie CIAMICIAN und DENNSTEDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2349) beim Acetylieren des Pyrrols beschrieben haben. Die Ausbeuten sind, da auch das Hämopyrrol stark verkohlt war, gering. — Beim Erhitzen der Base mit Acetanhydrid und Na-Acetat im Rohr auf 150° wurde eine fl., mit Wasserdampf destillierbare, am N acetylierte Verb. erhalten, die durch KOH unter Rückbildung von Hämopyrrol verseift wurde. — Auf analoge Weise, wie die von den eben genannten Autoren aus Pyrrol gewonnene C-Acetylverb., wird auch aus dem Hämopyrrol eine C-Acetylverb. erhalten, die aus W. in prismatischen Stäbchen und Scheibchen vom F. 190° krystallisiert. — Bei der Einw. von Hydroxylamin auf das rohe Hämopyrrol tritt eine Umsetzung nicht ein. — Das bereits früher beschriebene *Monoxim des Methyläthylmaleinimids* (I. oder II.), für welches eine Ergänzung des Darstellungsverf. gegeben wird, schm. nach dem Umkrystallisieren aus W. bei 201° und gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 das Methyläthylmaleinimid. In analoger Weise liefert das aus der Hämopyrrolcarbonsäure dargestellte Oxim der Hämatinsäure bei der Verseifung die Hämatinsäure selbst.

Gibt man zu einer auf —15° abgekühlten Lsg. von α,β'-Dimethylpyrrol (III.) in 30%ig. H_2SO_4 überschüssige $NaNO_2$-Lsg., so erhält man das *Monoxim des Citraconimids* (IV. oder V.); fast farblose, prismatische Krystalle (aus W.), F. 223 bis 224°; swl. in Ä., PAe. etc., zwl. in W. u. A. Gibt bei der Verseifung Citraconsäure. — Aus α,α'-Dimethylpyrrol in verd. H_2SO_4 erhält man durch $NaNO_2$ unter

Aufspaltung des Pyrrolringes das *Dioxim des Dimethyltetraketons*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot CH_3$; prismatische Nadeln aus Ä. u. PAe., F. 153°, zl. in W. u. Ä., unl. in PAe. Die Verb. ist identisch mit dem von THAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 1718) aus Diacetbernsteinsäureester und salpetriger S. dargestellten Verb. $C_6H_8O_4N_2$. — Verss., das das Hämopyrrol begleitende basische Öl in reinem Zustande zu gewinnen, führten nicht zum Ziel. — Beim Erhitzen von Hämatoporphyrin mit HJ u. P auf 230° wird neben anderen Prodd. ein basisches Öl erhalten, das denselben Geruch besitzt wie die Verunreinigung des Hämopyrrols und stark alkal. reagiert. Sein *Pikrat* hat die Zus. $C_{14}H_{18}O_7N_3$ und schm. nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 143—145°. Nach der Analyse des Pikrats ist das Öl das *Pyrrolin des Hämopyrrols*. Es ist nicht identisch mit dem Pyrrolin von PILOTY u. MERZBACHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3253; C. **1909**. II. 1342) aus Hämatopyrrolidinsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4693—4703. 29/12. [2/12.] 1909. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) SCHMIDT.

Georges Darzens, *Katalytische Hydrierung der Chinolin- und aromatischen Basen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 403.) Um die Chinolinbasen nach der Methode von SABATIER und SENDERENS glatt hydrieren zu können, muß man das Nickelhydrat, am besten auf Bimssteinstückchen aufgetragen, bei 250—255° reduzieren und die Hydrierung zwischen 160 und 180° ausführen. Erfolgt die Reduktion des Nickeloxyds bei einer höheren Temp., oder wird das reduzierte Ni einen Augenblick auf 270° erhitzt, so verliert es seine hydrierenden Eigenschaften gegenüber den Chinolinbasen. Erhöht man bei der Hydrierung selbst die Temp., so gelangt man zu Resultaten, wie sie von PADOA und CARUGHI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. 113; C. **1906**. II. 1011) beschrieben worden sind. — Verfährt man in der eingangs erwähnten Weise, so erhält man aus Chinolin in guter Ausbeute *Tetrahydrochinolin*, und zwar ist es der Pyridinkern des Mol., welcher hydriert wird. Die Trennung des Tetrahydrochinolins vom unveränderten Chinolin gelingt durch Einw. von Essigsäureanhydrid, wodurch nur die Tetrahydrobase acetyliert wird. Höher hydrierte Derivate und Indolbasen bilden sich hier nicht (vgl. W. IPATJEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 991; C. **1908**. I. 2027). *Methyl-6-chinolin* liefert das korrespondierende, von BAMBERGER durch Zinn und HCl erhaltene *Tetrahydroderivat*.

Mit gleicher Leichtigkeit läßt sich das Verf. auch bei den tertiären aromatischen Basen, wie Dimethyl- und Diäthylanilin, anwenden. Die hydrierten Basen bilden beständige, l. Carbonate und lassen sich auf diesem Wege reinigen. *Hexahydrodimethylanilin*, Kp. 159°; Pikrat, F. 176—177°. *Hexahydrodiäthylanilin*, Kp. 191°; Pikrat, F. 91—92°. Die Chlorplatinate dieser Basen sind ll. und krystallisieren schwer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1001—4. [29/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

E. Abderhalden, *Über die neueren Ergebnisse und die Ziele der Eiweißforschung*. Überblick über die moderne Eiweißchemie und ihre Bedeutung für die Physiologie des Stoffwechsels und der Verdauung. Grundlagen einer chemischen Systematik der Eiweißkörper. Verwendung der optisch-aktiven Polypeptide zur Erforschung der Enzyme des gesunden und kranken Organismus. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **19**. 451—77. [4/11.* 1909.] Berlin.) GUGGENHEIM.

M. Dietrich, *Über phosphorhaltige Caseinpeptone*. Unter den von REH dargestellten phosphorreichen Prodd. der Caseinverdauung (vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 1; C. **1908**. I. 267) befindet sich ein Ca-Salz, dessen sehr verd. Lsg. beim Kochen infolge Ausscheidung mkr. Nädelchen eine Trübung gibt. Die weitere Prüfung dieser Substanz, die Peptoncharakter besitzt, ergab, daß das rohe Kalksalz

ein Gemenge von mindestens vier verschiedenen Kalksalzen ist; die entsprechenden phosphorhaltigen SS. konnten dargestellt werden. Sie sind, da sie alle die Biuretrk. gaben, durch Ammoniumsulfat aber nicht fällbar waren, als Verbb. von peptonartigen Polypeptiden mit Phosphorsäure („Caseonphosphorsäuren") anzusprechen. Bei der Trennung (näheres vgl. Original) wurde zunächst die konz. Lsg. des rohen Kalksalzes zum Kochen erhitzt, dann wurden aus dem Nd. wie aus dem Filtrat die phosphorhaltigen Komponenten als Metallsalze isoliert. Der N-Gehalt der gewonnenen vier Fraktionen war 4,5, 5,7, 4,5, 6,8%, der P-Gehalt beziehungsweise 10,0, 4,1, 3,84, 3,88%. Die Hydrolyse der ersten Fraktion weist auf die Anwesenheit von Lysin, Prolin und Glutaminsäure hin. (Biochem. Ztschr. **22**. 120—30. 3/11. [20/9.] 1909. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) RONA.

Physiologische Chemie.

L. Bourdet, *Die Zucker der frischen Colanuß.* Die Angaben der Literatur über die Ggw. von Glucose in der Colanuß widersprechen sich. Um diese Frage aufzuklären, hat Vf. frische Colanüsse nach Entfernung der Cotyledonen sterilisiert, getrocknet, gepulvert und mit 60%ig. A. erschöpft. Die alkoh. Lsg. wurde eingedampft, der Rückstand in h. W. aufgenommen, die Lsg. durch Bleiessig und PATEINsches Reagens gereinigt und vor und nach der Inversion polarimetrisch u. titrimetrisch untersucht. Es ergab sich ein Gehalt von 0,748% reduzierendem Zucker vor und 3,252% nach der Inversion, bezogen auf getrocknete Colanuß und berechnet als Glucose. Der vor der Inversion gefundene reduzierende Zucker kann nur Glucose oder Lävulose oder ein Gemisch beider sein, da das Osazon den F. 225 bis 226° und die für diese Zucker charakteristische Form besaß. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 650—53. Nov. 1909. Nantes.) DÜSTERBEHN.

T. Klobb, *Die Phytosterine in der Familie der Synanthercae; das Faradiol, ein neuer zweiwertiger Alkohol des Huflattich.* Vf. hat in den Blüten von Tussilago farfara ein einwertiges und zweiwertiges Phytosterin aufgefunden. Das noch nicht vollständig untersuchte einwertige Phytosterin schm. bei 127°, sein Acetat bei 117 bis 119°; $[\alpha]_D$ des letzteren in 2,5%ig. Chloroformlsg. = —36° 7′. — Zur Darst. des *Faradiols* geht man vom alkoh. Extrakt der Blüten aus, nimmt dieses in W. auf, bringt die sich abscheidenden oxydierten Tannine durch etwas NH_3 wieder in Lsg., erschöpft das Ganze mit Ä., destilliert das Lösungsmittel ab u. verseift den Rückstand mit alkoh. Kalilauge. Man verjagt den A., nimmt die Seife in W. auf, äthert die Fl. aus und dampft den Ä. ab. Der Rückstand enthält einen gesättigten KW-stoff vom F. 57°, das Phytosterin vom F. 127°, das Faradiol und eine gelbe, zähe Substanz. Das gleiche Verf. liefert bei den Blüten von Antennaria dioica eine geringe Menge eines noch nicht näher untersuchten Phytosterins, bei den Blüten von Matricaria chamomilla eine Substanz vom F. 130° u. $[\alpha]_D$ = —29° 3′ in 4%ig. Chloroformlsg.

Analyse und Kryoskopie des Faradiols führten zu den Formeln $C_{30}H_{50}O_2$, $C_{31}H_{52}O_2$ oder $C_{29}H_{48}O_2$. Große, orthorhombische Prismen aus A., die mit 1 Mol. A. krystallisieren, rechtwinklige, an der Luft verwitternde Tafeln aus Aceton, F. 209—211°, nach längerem Verweilen bei 115—120° F. 238°, $[\alpha]_D$ in 1,25%ig. Acetonlsg. = +45° 1′, in 2%ig. Chloroformlsg. = +41° 0′. Gibt bei der HESSE-SALKOWSKYschen Rk. eine rosa Färbung mit lebhaft gelber Fluorescenz, bei der LIEBERMANNschen Rk. eine weinrote oder johannisbeerrote Färbung mit grüner Fluorescenz. — Das *Acetat*, $C_{30}H_{48}O_2(C_2H_3O)_2$, scheint in 2 Formen zu existieren; warzenförmige Krystallaggregate aus Holzgeist, die sich später in abgeplattete

Krystalle mit hexagonaler Umrandung verwandeln, F. 140—145°, $[\alpha]_D = +63° 6'$ in 4%ig. Benzollsg. — *Propionat*, Blättchen aus absol. A. + Ä., F. 155—158°, $[\alpha]_D = +62° 3'$ in 3%ig. Benzollsg. — *Phenylurethan*, $C_{30}H_{48}O_2(CONHC_6H_5)_2$, Prismen aus sd. Ä., schm. unter Erweichen zwischen 190 und 205°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 999—1001. [29/11.* 1909].) DÜSTERBEHN.

L. Maquenne und **Demoussy**, *Über das Schwarzwerden der grünen Blätter.* (Vgl. S. 113.) Das Schwarzwerden der Blätter unter der Einw. der ultravioletten Lichtstrahlen ist keineswegs die Folge einer spezifischen Wrkg. dieser Strahlen. Die Schwärzung ist vielmehr eine Begleiterscheinung aller derjenigen Umstände, welche ein Absterben des Protoplasmas oder noch besser eine Mischung der Zellsäfte herbeiführen, wie dies unter anderem Hitze, Chloroformdämpfe und mechanisches Zerreiben bewirken. Die Erscheinung des Schwarzwerdens der grünen Blätter ist die Folge diastatischer Vorgänge. Diejenigen Blätter, welche durch Hitze und Chloroformdämpfe geschwärzt werden, brauchen nicht auch durch ultraviolette Strahlen die gleiche Veränderung zu erleiden, denn häufig ist die Epidermis der Blätter befähigt, die chemischen Lichtstrahlen ziemlich vollständig zu absorbieren und so die in Betracht kommenden Zellen vor ihrer Wrkg. zu schützen, wie dies z. B. bei den Blättern der Aucuba der Fall ist. Als Untersuchungsmaterial dienten die Blätter des Feigenbaumes, Ligusters, Epheus und der Aucuba. Die Aucubablätter unterscheiden sich auch insofern von den Blättern der 3 ersteren Arten, als sie sich auch dann noch — freilich langsam — schwärzen, wenn durch 2 Min. langes Eintauchen in sd. W. die Enzyme völlig abgetötet worden sind. Eine der diastatischen Wrkg. zeitlich nachfolgende, rein chemische Hydrolyse des Aucubins durch die sauren Zellsäfte ist der Grund der später eintretenden Schwärzung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 957—61. [29/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

E. Letsche, *Zur Spektrophotometrie des Blutes.* Bezugnehmend auf die Arbeit von BUTTERFIELD (Ztschr. f. physiol. **62**. 173; C. **1909**. II. 1671) betont Vf., daß das HÜFNERsche Spektrophotometer für Blutunterss. in geübten Händen recht wohl brauchbar ist, wenn auch zuzugeben ist, daß es in Einzelheiten der Verbesserung bedarf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 313—14. 27/11. [7/11.] 1909. Tübingen. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

E. Gley, *Wirkung der toxischen Sera und ihrer Antitoxine auf das Nervensystem. Beitrag zum Studium des Mechanismus der Immunität.* Das Zentralnervensystem von Kaninchen, welche gegen Aal- u. Zitterrochenserum immunisiert worden waren, zeigt keine Immunität gegen die direkt auf das Zentralnervensystem wirkenden in die Gehirnflüssigkeit injizierten Toxine (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1210; C. **1908**. I. 542). Injiziert man mit dem giftigen Fischserum gleichzeitig oder kurze Zeit nachher eine bestimmte Menge Antitoxinserum (Blutserum vorher immunisierten Tiere), so unterbleiben die Giftwrkgg. auf das Zentralnervensystem. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 812—13. [8/11.* 1909.].) GUGGENHEIM.

E. Gley und **V. Pachon**, *Über die Wirkung von toxischen Seras auf das isolierte Herz der gegen diese Seras immunisierten Tiere.* Die Toxine der giftigen Fischseras (vgl. vorstehendes Ref.) verursachen an normalen überlebenden Kaninchenherzen mehr oder weniger intensive Störungen. Das isolierte Herz immunisierter Kaninchen verhielt sich ähnlich und zeigte nur in einigen Fällen eine gewisse erhöhte Widerstandsfähigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 813—15. [8/11.* 1909.].) GUGGENHEIM.

Oscar Gros, *Studien über die Hämolyse.* Die *Hämolyse* setzt sich zusammen aus einer Reihe von Teilvorgängen. Von diesen sind die wesentlichsten a) das Absterben der roten Blutzellen und b) die physikalisch-chemischen Vorgänge, die den Austritt des Hämoglobins aus den Blutkörperchen bedingen. Es wurde besprochen, in welcher Weise diese Teilvorgänge sich im Gang der Hämolyse bemerkbar machen können. Der einfachste Fall tritt ein, wenn der zweite Teil der die Hämolyse bewirkenden Vorgänge sehr rasch verläuft. Dann wird die Hämolyse bei Verwendung von Blut eines normalen, erwachsenen Tieres mit konstanter Geschwindigkeit verlaufen. Dieser Fall wird annähernd realisiert gefunden bei der *Hämolyse durch Ammoniak.* Die Geschwindigkeit der Ammoniakhydrolyse ist innerhalb gewisser Grenzen proportional der Konzentration des NH_3 und umgekehrt proportional der Konzentration des Blutes. Die Induktionszeit ist bei der Ammoniakhämolyse umgekehrt proportional der Konzentration des NH_3 und proportional der Konzentration des Blutes.

Es wurde die *Hämolyse in Neutralsalzlsgg.* (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$) bei 47,5, 50 und 52,5° untersucht. Die Geschwindigkeit der Hämolyse in den Salzlsgg. steigt anfangs und nimmt später wieder ab. Dieses Verhalten läßt sich mit den sub a) und b) erwähnten Teilvorgängen in Einklang bringen. Bei den meisten der untersuchten Salze stehen die Zeiten, nach welchen gleiche Mengen Blut in den verschiedenen Salzlsgg. hämolysiert sind, in einem konstanten Verhältnis. Die Reihenfolge, in welcher die Ionen die Hämolyse begünstigen, ist für 47,5° $Na < Mg < K < Ca$, $Cl < SO_4$; für 50° $Mg < Na < K < Ca$, $Cl < SO_4$; für 52,5° ist sie die gleiche wie für 50°, nur ist für die Mg-Salze die Beziehung $Cl < SO_4$ umgekehrt. Die Mg-Salze nehmen auch außerdem eine Sonderstellung ein, es scheinen in ihren Lsgg. besondere Rkk. stattzufinden.

Das Serum hemmt die Hämolyse in Neutralsalzlsgg. Die hemmende Wrkg. ist bei verschiedenen Salzen verschieden stark. Sie kommt auch dem Serum anderer Tiere der gleichen Art, sowie fremdartigem Serum zu und wird durch Erhitzen auf 52,5 und 65° nicht zerstört. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 1—38. 6/12. 1909. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

N. Svenson, *Agglutinine und Bakteriolysine im Blut von Cholerakranken.* Agglutinine wurden nur in einem Drittel der untersuchten Fälle nachgewiesen, und zwar bei einer Serumverdünnung von höchstens 1 : 50. Die Ggw. der Bakteriolysine konnte in der Mehrzahl der Fälle (89%) in wechselnden Mengen nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **64**. 342—61. 22/12. 1909. Kiew.) PROSKAUER.

S. von Poggenpohl, *Über die Bindungsweise hämolytischer Amboceptoren.* Die Rk. der Bindung des Amboceptors (Ziegen-Kaninchenamboceptor) an die Blutkörperchen beginnt fast sogleich nach Zusatz des Amboceptors; ihr weiterer Verlauf ist von Zeit und Temp. abhängig, in der Weise, daß in gleichen Zeiten um so mehr Amboceptor gebunden wird, je höher die Temp. ist (Vergleich zwischen 0 und 37°), während bei einer und derselben Temp. die Bindung des Amboceptors mit der Zeit fortschreitet. Verschiedene Amboceptoren derselben Art haben verschiedenartige Avidität zu den Erythrocyten. Unter gleichartigen Bindungen kann die Menge des gebundenen Amboceptors in weiten Grenzen schwanken. Diese Differenzen der Avidität sind unabhängig von der absoluten Wrkg. der Amboceptoren; man findet Amboceptoren, die bei gleichartiger hämolytischer Wrkg. verschiedene Avidität besitzen, andererseits solche, die bei verschiedener hämolytischer Wrkg. gleiche Avidität haben. Es muß angenommen werden, daß die Receptoren, deren Funktion die Bindung der beiden vom Kaninchen und von der Ziege stammenden Amboceptoren ist, identisch sind.

Weitere Verss. gingen dahin, die Bindung der Amboceptoren bei Ggw. verschiedener Salze quantitativ zu verfolgen. Die Hämolyse wird durch spezifische Hämolysine in isotonischen Chlorkaliumlsgg. sehr erheblich begünstigt. So konnte festgestellt werden, daß bei konstanter Komplementmenge und wechselndem Amboceptorgehalt $^1/_2$—$^1/_3$ derjenigen Amboceptormenge, welche in 0,85%ig. NaCl-Lsg. komplette Hämolyse hervorbringt, ausreicht, um in 1,1%ig. KCl-Lsg. vollständige Hämolyse herbeizuführen. Nach Verss. mit den Bromiden des K und Na kommt offenbar Halogensalzen des K gegenüber dem Na eine begünstigende Wrkg. der Hämolyse zu; ähnlich verhält sich das Lithiumchlorid. Bei den Chloriden der alkal. Erden ist eine hemmende Wrkg. zu konstatieren. Bei Zusatz steigender äquimolekularer Lsgg. steigt die hemmende Wrkg. mit dem Atomgewicht an, indem das Magnesiumsalz am schwächsten, das Bariumsalz am stärksten hemmt und das Calciumsalz eine Mittelstellung einnimmt. Diese Hemmung dürfte wohl auf einer Beeinflussung des Komplements beruhen. (Biochem. Ztschr. **22**. 64—89. 3/11. [24/8.] 1909. St. Petersburg. Bakteriol. Abtlg. des Patholog. Inst. der Univ. Berlin.) PROSKAUER.

C. L. Alsberg und **C. A. Hedblom**, *Lösliches Chitin aus Limulus polyphemus und dessen osmotisches Verhalten.* Durch ihre Verss. konnten Vff. nachweisen, daß sich das aus Limulus polyphemus dargestellte Chitin sich in seiner prozentualen Zus. u. seinen Eigenschaften vom Chitin anderer Tiere nicht unterscheidet. Wird das Chitin monatelang mit verd. S. behandelt, so bildet sich eine Gelatine, die sich in W. in kolloidaler Form löst. Diese Lsgg. reduzieren alkal. Kupferlsgg. nicht, auch tritt durch Zusatz von Jod keine Färbung auf. Chitin, das lange Zeit mit verd. HCl behandelt ist, bildet keine Gelatine, sobald zur Reinigung starke Kalilauge verwandt wird. Erst nach Entfernung des KOH durch HCl tritt Gelatinebildung ein. Die Analysen des l. und gelatinierten Chitins scheinen darauf hinzudeuten, daß sich das Chitin beim Übergang in die kolloidale Lsg. mit dem W. verbindet, vielleicht findet auch eine Hydrolyse statt. Lösliches Chitin erniedrigt den Gefrierpunkt nur sehr wenig, so daß das Mol.-Gew. sehr hoch gefunden wird. Vff. fanden im Mittel 1974. Lösliches Chitin ist dialysabel und besitzt die Eigenschaft, das als Lösungsmittel dienende W. mit durch die Membran zu nehmen, so daß eine Dialysierhülse, die damit gefüllt und in destilliertem W. eingehängt war, nach einiger Zeit leer war. Eine Erklärung für dies Verhalten können Vff. nicht geben. (Journ. of Biol. Chem. **6**. 483—97. Nov. [21/8.] Woods Hole. U. S. Bureau of Fisheries Lab. und HARVARD Medical School. Departm. of Biolog. Chem.) BRAHM.

Th. Gaßmann, *Chemische Untersuchungen der Zähne.* 2. Teil. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 455; C. **1908**. II. 85.) Zwischen prähistorischen Menschenzähnen und solchen unserer Ggw. bestehen teilweise wesentliche Unterschiede. Erstere besitzen größeren Gehalt an organischer Substanz (im Mittel 3%), dafür ist ihr Gehalt an Magnesia und in geringerem Maße auch der von Phosphorsäure geringer. Der Kalkgehalt ist in beiden der gleiche, demnach besitzt unser Organismus, bezw. das Knochengewebe der Zähne keine Tendenz, seinen Kalkgehalt zu vermindern. Ebenfalls ohne Veränderung des Gehaltes sind Kohlensäure, Natrium, Kalium und Chlor geblieben. Zwischen Kalk u. W. treten gewisse Beziehungen zutage: liegt der Wert des Kalkes zwischen 29,5—30%, so bewegt sich der Wassergehalt immer zwischen 8—8,7%, steigt nun ersterer an Gehalt, so geht letzterer zurück u. umgekehrt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 397—400. 6/12. [5/11.] 1909.) RONA.

Joseph Zisterer, *Bedingt die verschiedene Zusammensetzung der Eiweißkörper auch einen Unterschied in ihrem Nährwert?* Aus den Verss. ergeben sich gewisse Unterschiede in der physiologischen Wertigkeit zwischen den einzelnen zur Ver-

fütterung verwandten Eiweißkörpern (Casein, Muskeleiweiß, Aleuronat), die sich auf ihre verschiedene Zus. zurückführen lassen. Diese Unterschiede in der Wertigkeit sind trotz der relativ großen Ungleichheit der Spaltungsprodd. nicht besonders weitgehend, besitzen deshalb auch keine wesentlich praktische Bedeutung. (Ztschr. f. Biologie **53**. 157—200. 20/11. 1909. München. Physiolog. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) RONA.

Nikolai Waschetko, *Über die Ausscheidung des Natriumferrocyanats durch die Niere beim Hunde.* Als Stelle der Ausscheidung für das *Ferrocyannatrium* ist das spezifische Nierenepithel anzusehen. Das eingeführte Salz kann auch im Lumen der Harnkanälchen, sowie in den Blutgefäßen und den Lymphräumen des umgebenden Bindegewebes nachgewiesen werden. Im Lumen der BOWMANschen Kapseln, wo unter normalen Umständen kein Nd. gefunden wird, kann ein solcher unter speziellen Bedingungen nachgewiesen werden, was die Existenz einer Rückströmung beweist. (Ztschr. f. Biologie **53**. 128—33. 20/11. 1909. Kiew. Lab. f. allgem. Pathol. der St. Wladimir-Univ.) RONA.

Nikolai Waschetko, *Über die Resorption in der Niere.* Die Verss. zeigen, daß bei anatomischer Integrität der Niere sowohl Nierenepithel als das Epithel der Nierenausführungsgänge zweifellos undurchlässig sind. (Ztschr. f. Biologie **53**. 134—39. 20/11. 1909. Kiew. Lab. der allgem. Pathol. der St. Wladimir-Univ.) RONA.

Svante Arrhenius, *Die Gesetze der Verdauung und Resorption.* Auf Grund der von LONDON und seinen Mitarbeitern gewonnenen Befunde über *Verdauung* und *Resorption* versucht Vf. quantitative Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Unter Hinweis auf die Einzelheiten des Originals können hier nur die folgenden Hauptergebnisse hervorgehoben werden. Die Menge des Magensaftes nach Fressen von Fleisch bleibt in den ersten Stunden fast konstant, um am Ende der Verdauung schnell herabzusinken (LONDON). Nach Einführung der Nahrung mittels Sonde nimmt die Magensaftmenge schnell mit der Zeit zu, und zwar zeigt der zeitliche Verlauf der Verdauung, daß ihre Konzentration anfänglich der Zeit ungefähr proportional zunimmt. — Die totale abgesonderte Menge von Magensaft ist der Menge der zugeführten Nahrung proportional. Dies gilt für dieselbe Art von Nahrung; bei verschiedenen Nahrungsmitteln ist die totale Saftmenge sehr verschieden. Bei gemischter Nahrung ist daher die totale abgesonderte Magensaftmenge gleich der Summe der der einzelnen Komponenten entsprechenden Magensaftmengen. Für die Zeit der Verdauung gilt mit großer Annäherung, daß sie der Quadratwurzel aus der Menge Nahrung proportional ist. Die mittlere pro Zeiteinheit abgesonderte Menge ist demnach ebenfalls der Quadratwurzel aus der Menge von verabreichter Nahrung proportional. — Die Verdauung von einer der verschiedenen der Darmwand anliegenden Nahrungsschichten ist unabhängig von derjenigen der anderen; sie läßt sich durch eine empirische Formel mit nur einer einzigen experimentell zu bestimmenden Konstanten darstellen. Es zeigt sich, daß die Verdauungszeit recht nahe der Quadratwurzel aus der Menge von gefressenem Fleisch proportional ist. Wenn die verabreichte Menge Fleisch nicht allzu groß ist, kann man die Mischung von Fleisch und Magensaft als gleichmäßig ansehen und demnach die Reaktionsgeschwindigkeit als diejenige eines monomolekularen Prozesses berechnen. Bei direkter Einfuhr der Nahrung in den Magen erhält man sehr nahe mit der Erfahrung übereinstimmende Resultate, wenn man annimmt, daß die Konzentration des Magensaftes anfangs proportional der Zeit zunimmt. Verdauung von Brot und koaguliertem Hühnereiweiß scheint nach ähnlichen Regeln, wie diejenige von Fleisch, zu verlaufen.

Die Absonderung der Pankreasdrüse unter Säurewrkg. scheint nach ähnlichen Gesetzen wie die Magensaftabsonderung zu verlaufen. Die Wirkungszeit ist proportional der Quadratwurzel aus der wirkenden Menge, ebenso ist die pro Stunde abgesonderte Saftmenge dieser Quadratwurzel proportional. — Ähnliche Ergebnisse scheinen für die Gallenabsonderung hervorzugehen. — Bei den Gliadinverss. zeigte sich ebenfalls die Verdauungszeit als der Quadratwurzel aus der Gliadinmenge proportional. Die totale Menge von in den Verdauungsprodd. aufgefundenen Säften erwies sich auch als dieser Quadratwurzel proportional. — Bei Verss. über die Verdauung von Amylodextrin im Darm erwies sich das Gesetz für monomolekulare Rkk. als zutreffend. Dasselbe gilt auch für die resorbierte Menge. — Bei der Resorption von Dextrose während zwei Stunden erwies sich die resorbierte Menge als nahezu der Quadratwurzel aus der mittleren Konzentration proportional. Ein ähnliches Gesetz gilt für die Menge von in derselben Zeit abgesondertem Darmsaft. (Näheres vgl. Original.) (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 323—77. 6/12. [22/10.] 1909. Stockholm. Experimentalfältet.) Rona.

Paul Hári, *Der Einfluß großer Blutverluste auf die Kohlensäure- und Wasserausscheidung und Wärmeproduktion.* Die Verss. (an Hunden) zeigen, daß in den ersten 24 Stdn. nach der Blutentziehung die CO_2- und Wasserproduktion nachweislich gesteigert ist; diese Steigerung ist auch an den folgenden Tagen, wenn auch in geringerem Grade noch vorhanden. Auch erfährt der Fettumsatz eine ansehnliche Steigerung nach dem Blutverlust. Die Wärmeproduktion ist ebenfalls gesteigert. — Diese Steigerung des Energieumsatzes nach großen Blutverlusten ist der energetische Ausdruck der gesteigerten regenerativen Tätigkeit der hämopoetischen Organe. (Pflügers Arch. d. Physiol. **130**. 177—92. 9/10. 1909. Budapest. Inst. f. exp. Pathol. d. Univ.) Rona.

H. Gideon Wells und **Harry J. Corper**, *Die Purine und der Purinstoffwechsel des menschlichen Fötus und der Placenta.* Durch eingehende Unterss. über die Entstehung der *Enzyme des Purinstoffwechsels* an menschlichen Föten konnten Vff. feststellen, daß die *Guanase* schon im dritten Monat entsteht. *Adenase* fehlt in den drei Monate alten Föten noch vollständig und wird erst im fünften Monat gefunden. Die Leber des menschlichen Fötus enthält im fünften Monat und nach dieser Zeit sowohl Adenase als Guanase, zum Unterschied von den fötalen Lebern des Hundes u. Schweines. *Xanthooxydase* kommt in der Leber des ausgetragenen Fötus, nicht dagegen in den Muskeln, Därmen, Nieren, Milz und Thymus vor und läßt sich schon vom sechsten Monat ab auffinden. Durch längeres Stehen wird dieses Enzym zerstört, auch findet dies bei Geweben, die in Autolyse sich befinden, statt. *Uricolytische Fermente* kommen nie vor. Fötales Gewebe scheint mehr Guanin als Adenin zu enthalten. Die menschliche Placenta enthält ungefähr 14% N in der Trockensubstanz. 2,1% entfallen davon auf Purin-N. Die Purine bestehen zu 45% aus Guanin, 40% Adenin und 15% Hypoxanthin. Xanthin wurde nur in Spuren gefunden. Xanthooxydase und Uricase konnten in der Placenta nicht aufgefunden werden. (Journ. of Biol. Chem. **6**. 469—82. Nov. [17/8.] 1909. Chicago. Univ. Patholog. Lab.) Brahm.

Dionys Fuchs, *Über den Einfluß großer Blutverluste auf den Eiweiß- und Energieumsatz.* Verss. (an Hunden u. Kaninchen) zeigen, daß größere Blutverluste den N-Umsatz nach zwei Richtungen verändern können: es kommt zunächst durch eine Steigerung der N-Ausscheidung zu einem ansehnlichen N-Verlust, dem dann ein beträchtlicher N-Ansatz folgt. Letzterer Vorgang, der mit der zur Regenerierung des Blutes nötigen Zeit zusammenfällt, ist als die charakteristische Veränderung im

Stoffwechsel nach großen Blutverlusten anzusehen. — Ferner ergab es sich, daß selbst große Blutverluste die Verwertung der chemischen Energie der resorbierten Nährstoffe nicht beeinträchtigen, ihren physiologischen Nutzeffekt also nicht herabsetzen. Hingegen verändert sich der Quotient $\frac{\text{Cal.}}{\text{N}}$ des Harnes nach großen Blutverlusten in ganz charakteristischer Weise: in sämtlichen Versuchsreihen erfolgte nach der Blutentnahme eine bald kleinere, bald größere Erhöhung des $\frac{\text{Cal.}}{\text{N}}$ - Quotienten. Der nach Blutentziehung entleerte Harn enthält also mehr unvollständig oxydierte Zersetzungsprodd. als der normale Harn. (Pflügers Arch. d. Physiol. **130**. 156 bis 176. 9/11. 1909. Budapest. Inst. f. exp. Pathol. d. Univ.) Rona.

Alfred Schittenhelm, *Über die Fermente des Nucleinstoffwechsels menschlicher Organe.* Was die *fermentative Umwandlung* von *Guanin* in *Xanthin* anlangt, so gelang Vf. dessen Nachweis in den Extrakten der menschlichen Leber, des Darmes, des Muskels, der Lunge und der Niere. Aus dem Milzextrakt konnte Guanin zu einem größeren Teil wiedererhalten werden; daneben wurde geringe Menge Xanthin gefunden. — Die Umwandlung von *Adenin* in *Hypoxanthin* geht nicht so prompt wie die eingangs erwähnte vor sich. Sicher konnte sie nachgewiesen werden im Extrakt der Lunge, im beschränkterem Maße auch in dem der Niere und des Darmes. Ein fragliches Resultat gaben Muskel- und Leberextrakt, aus denen die Hauptmenge des Adenins wiedergewonnen wurde. Eine ausgiebige Harnsäurebildung konnte nur in der menschlichen Leber konstatiert werden und auch da nur aus Guanin. Es wurden ferner kleine Mengen Harnsäure auch aus dem Darm gewonnen, aber diese nahmen weder im Guanin- noch im Adeninversuch zu. — Erwähnt sei, daß bereits das Trocknen des Organs (Rindermilz, Menschenleber) die Xanthinoxydase sehr intensiv schädigt. — Was das urikolytische Ferment betrifft, so fehlt dieses nach den Organextraktverss.; doch muß trotz der negativen Extraktverss. eine vitale Harnsäurezerstörung angenommen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 248—68. 27/11. [22/10.] 1909. Erlangen. Lab. d. med. Klinik.) Rona.

Franz Frank und **Alfred Schittenhelm**, *Über die Umsetzung verfütterter Nucleinsäure beim normalen Menschen.* Stoffwechselverss. am Menschen, bei welchen nach einer purinfreien Diät während 4—5 Tagen α-thymonucleinsaures Natrium verabreicht wurde, zeigen, daß beim Menschen, wie im Tierexperiment, verfütterte Nucleinsäure restlos zur Resorption gelangt, am selben Tag im Stoffwechsel umgesetzt und wieder in den Endprodd. ausgeschieden wird. Auch die ganze mit der Nucleinsäure verfütterte Phosphormenge erscheint in den Verfütterungstagen wieder, und zwar wurde der größere Teil durch den Kot, der kleinere durch den Urin abgegeben. Der Unterschied zwischen Tier und Mensch liegt in der Art der Umsetzung von zugeführten Purinbasen: bei letzterem findet man einen, zumeist größten Teil in der Harnstoff-, den anderen in der Harnsäurefraktion und nur einen minimalen Anteil als Purinbasen wieder. Die Verss. beweisen, daß die Harnsäure im menschlichen Organismus weiter und zwar bis zum Harnstoff abgebaut wird. Eine Retention von Harnsäure im Organismus besteht nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 269—82. 27/11. [22/10.] 1909. Erlangen. Lab. d. med. Klinik.) Rona.

Alfred Schittenhelm und **Karl Wiener**, *Über das Vorkommen und die Bedeutung von Allantoin im menschlichen Harn.* In Übereinstimmung mit Wiechowski (Biochem. Ztschr. **19**. 368; C. **1909**. II. 841) konnten Vff. die Anwesenheit von *Allantoin* im menschlichen Harn konstatieren. Die Menge des Allantoins ist sehr gering, auf tägliche Ausscheidung berechnet höchstens Zentigramme, zumeist noch

weniger. Wichtig ist es, daß die Allantoinausfuhr nicht ansteigt, wenn Harnsäurevorstufen in größerer Menge gereicht werden. In einem Fall mit fleischfreier Ernährung und in einem Säuglingsharn konnte kein Allantoin nachgewiesen werden. — 30% des per os zugeführten Allantoins sind im Harn wiedergefunden worden. — Nach diesen Befunden ist die Rolle, die das Allantoim im menschlichen Organismus spielt, nicht völlig geklärt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 283—88. 27/11. [22/10.] 1909. Erlangen. Lab. d. med. Klinik.) Rona.

Alfred Schittenhelm, *Über die Fermente des Nucleinstoffwechsels in Lupinenkeimlingen.* Sowohl im Preßsaft, wie im wss. Extrakt von Lupinenkeimlingen ist eine *Purindesamidase* enthalten, die Guanin in Xanthin überführt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 289. 27/11. [22/10.] 1909. Erlangen. Lab. d. med. Klinik.) Rona.

László Karczag, *Studien über die Giftwirkung der isomeren Butter- und Oxybuttersäuren auf das Muskel- und Nervenmuskelpräparat des Frosches.* Bezüglich der *Giftwirkung der Säuren und Oxysäuren* auf Muskeln des curarisierten Frosches konnte Vf. feststellen, daß die Verzweigung der Kohlenstoffkette die Giftwrkg. der *isomeren Buttersäuren* nicht beeinflußt; hingegen ist die *α-Oxybuttersäure* giftiger als die *α-Oxyisobuttersäure* und diese giftiger als die *β-Oxybuttersäure*. Je weiter das Hydroxyl vom Carboxyl entfernt ist, um so geringer ist die Giftigkeit. Die Zunahme des Moleküls an alkoh. Gruppen, resp. Hydroxylen steigert die Giftwrkg.; die *β,γ*-Dioxybuttersäure ist giftiger als die *β*-Oxybuttersäure und diese wieder giftiger wie die normale Buttersäure. — Auf das Nervenmuskelpräparat wirken die n-Buttersäure und *β*-Oxybuttersäure einerseits, die Isobuttersäure u. *α*-Oxyisobuttersäure andererseits umgekehrt wie auf curarisierte Muskeln. Die SS. sind giftiger als ihre Oxysäuren und lähmen die Nervenendplättchen mit der relativ größten Geschwindigkeit. Die Giftigkeit der übrigen Oxysäuren auf das Nervenmuskelpräparat geht mit der Giftigkeit auf Muskeln parallel. — Buttersäure und Isobuttersäure lähmen die motorischen Endplättchen, ohne gleichzeitig auch die Kontraktilität des Muskels aufzuheben. Was die allgemeine Giftigkeit anlangt, so sind Buttersäure, Isobuttersäure u. *α*-Oxybuttersäure die stärksten Gifte dieser Reihe. (Ztschr. f. Biologie **53**. 93—105. 20/11. 1909. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) Rona.

N. Waterman, *Über einige Versuche mit Rechtssuprarenin.* Vf. konnte die Angaben von Abderhalden u. seinen Mitarbeitern (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 185; **59**. 22. 119. 129; C. **1909**. I. 867. 1253. 1663; II. 1066. 1935) über die Adrenalinimmunität bei Mäusen gegen Linkssuprarenin bei subcutaner Zufuhr steigender Dosen Rechtssuprarenin an diesen Tieren wie an Kaninchen bestätigen. Die immunisierende Wrkg. des Rechtssuprarenins hört nach einiger Zeit auf, wodurch die zuckertreibende Linkssuprarenindosis wieder ihre Wrkg. entfalten kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 290—94. 27/11. [2/11.] 1909.) Rona.

Alexander Szili, *Weitere Untersuchungen über Vergiftung mit anorganischen und organischen Säuren.* (Vgl. Pflügers Arch. d. Physiol. **115**. 82; C. **1906**. II. 1685). In Weiterführung früherer Verss. untersuchte Vf., inwieweit die spezifische Wrkg. der S. auch vom Anion und von der Stärke der S. abhängig ist. Aus den Resultaten der Verss. (an Hunden) ist hervorzuheben, daß die HNO_3 bedeutend weniger giftig ist, als die HCl, obgleich sie fast gleich stark sind; die H_2SO_4 ist fast nur halb so stark wie die HNO_3, doch töten beide SS. in gleicher Zeit. — Außer den H-Ionen muß demnach auch das Anion und auch das undissoziierte Säuremolekül an der Giftwrkg. teilnehmen. — Die Reihenfolge der anorganischen SS. nach ihrer Giftigkeit war wie folgt: Weinsäure (die stärkste), Milchsäure, Butter-

säure, Ameisensäure (die annähernd gleich giftig sind) und zuletzt die Essigsäure, die am wenigsten giftig ist. Bei der anorganischen SS. kann man also von einer gesetzmäßigen Beziehung oder Parallelismus zwischen physiologischer Wirkungsstärke oder Dissoziationsgröße nicht mehr sprechen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 130. 134—55. 9/11. 1909. Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Wehmer, *Über Citronensäuregärungspilze.* Säurebildende Pilze treten mit Vorliebe auf Substraten auf, welche bereits freie organische SS. enthalten („säureliebende Pilze"). Neben einigen Penicilliumarten gehören dahin Citromycesarten, Aspergillus niger u. a. Um festzustellen, ob es in der Tat eine Mehrzahl von Citromycesarten gibt, wurde vom Vf. eine große Zahl von Pilzen verschiedener Herkunft kulturell und mkr. vergleichend bearbeitet; diese Unterss. führten zu Ergebnissen, nach denen diese Frage zu bejahen ist. Offenbar liegt in der Pilzgattung Citromyces eine Gruppe von Formen vor, bei deren Unterscheidung mkr. Merkmale fast versagen und daher die kulturellen Unterss. erfordern. Von den 5—6 Arten, die Vf. als verschiedene Spezies ansieht, sind einzelne, außer durch die Citronensäurebildung, auch noch mit anderen interessanten Eigenschaften ausgestattet, so z. B. der *Citromyces Tollensianus* durch seine äußere, pigmentlose, eigentümliche Beschaffenheit und durch die eigenartige Ausscheidung der Calciumcitratkonkretionen. Eine andere Art erwies sich als sehr widerstandsfähig gegen starke Säurelsgg., z. B. gesättigte (10%ig.) Lsg. von Oxalsäure. Citromyces Pfefferianus erwies sich noch nach 15jähriger Aufbewahrung als lebensfähig; ein anderer Pilz erzeugte in Gärverss. Oxalsäure statt Citronensäure. (Chem.-Ztg. 33. 1281. 9/12. 1909. Hannover.) PROSKAUER.

Sybil May Wheeler, *Die Chemie von Bakterienzellproteinen.* Nach ausführlicher Beschreibung der Darst. des Ausgangsmateriales weist Vf. nach, daß die Bakterienzellsubstanzen, die durch Ä. von den nichtgiftigen Fettstoffen befreit waren, proteinartiger Natur sind. Es sind starke Gifte, einerlei, ob von pathogenen oder nichtpathogenen Bakterien abstammend. Die Zellsubstanzen geben alle Eiweißfärbungsrkk. Pepsin und Trypsin bewirken eine geringe Lsg., ohne das giftige Prinzip freizumachen. Starke und verdünnte Säuren bewirken eine Aufspaltung, jedoch wird auch hierbei die Giftgruppe nicht frei. Letzter Fall tritt erst bei der Einw. von verd. Alkalien am besten in alkoh. Lsg. ein, und zwar bleibt die ungiftige Partie ungel. Gleichzeitig tritt ein Verlust von NH_3 auf. Der ungiftige Anteil zeigt noch alle Eiweißfärbungen, enthält noch sämtliche Kohlenhydrate im Moleküle, ferner Phosphor; es ist überhaupt der spezifische Teil der Zellen, der eine Immunisierung bewirkt. Der giftige Anteil ist alkohollöslich, zeigt ebenfalls alle Eiweißfärbungen, ist aber frei von Kohlenhydraten. Die Giftigkeit ist sehr hoch, aber nicht spezifisch, da es gleich ist, welcher Bacillus zur Dest. benutzt wurde. Den Giftstoff chemisch zu identifizieren, gelang nicht, jedoch ist auch in den Unterss. über den Gehalt an Aminosäuren der Schluß berechtigt, daß der Giftstoff ein Eiweißkörper einfacher Natur ist. Aus Tuberkulosegiftstoff wurden Alanin, Valin, Phenylalanin, Glutaminsäure und Leucinimid, aus Typhusgift wurden Alanin, Valin und Phenylalanin isoliert. Colongift enthält Alanin, Valin, Phenylalanin und Asparaginsäure, während aus Eiereiweißtoxin Alanin, Valin, Phenylalanin und Asparaginsäure isoliert wurden. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 6. 509—22. Nov. [11/8.] 1909. Michigan. Univ. Hygien. Lab.) BRAHM.

Arthur I. Kendall, *Beobachtungen bei Untersuchungen mit Intestinalbakterien.* Vf. macht eine Reihe von Vorschlägen betreffend das Studium der Intestinalbakterienflora. Er empfiehlt, die Nahrung des Individuums zu berücksichtigen und die dadurch bedingten Darmbakterien und die Stoffwechselendprodd. im Harn. Es hat sich gezeigt, daß bei eiweißreicher Kost Bakterien in der Überzahl vorhanden sind, die auf kohlenhydratarmen Nährböden gut gedeihen, während umgekehrt nach kohlenhydratreicher Kost Bakterien auftreten, die in kohlenhydratarmen Nährböden nur langsam voran kommen. Die Endprodd., die im Harn auftreten, geben Fingerzeige über die Art der Bakterienflora ab. (Journ. of Biol. Chem. **6**. 499 bis 507. Nov. [14/9.] 1909. New-York. Lab. C. A. Herter.) Brahm.

A. Calmette und L. Massol, *Über die Präcipitation der Tuberkuline durch das Serum der gegen Tuberkulose immunisierten Tiere.* Die Rindertuberkeln verlieren nach wiederholter Kultur auf Galle-Glycerinnährboden ihre Virulenz für Borideen und geben dem Serum der damit behandelten Tiere agglutinierende Eigenschaften gegenüber Tuberkulinen verschiedener Herkunft (vgl. Calmette, Guerin, S. 292). Die präcipitierende Wrkg. des Immunserums ist nicht an das Vorhandensein von Antigenen gebunden. Antikörper sind nicht nachweisbar. Die mit den Tuberkulinlsgg. erzeugten Fällungen, sowie die überstehenden Serumlsgg. geben positive lokale und allgemeine Tuberkulinreaktionen. Gemische aus Tuberkulinlsg. und Präcipitinserum besitzen dieselbe Giftwrkg. wie Tuberkulinserum allein. Die fällende Substanz des Serums ist demnach kein Antituberkulin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 760—62. [8/10.* 1909.].) Guggenheim.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Heinrich Reichel, *Zur Theorie der Desinfektion. I. Abhandlung. Die Desinfektionswirkung des Phenols I.* Vf. unterwarf zunächst die Beeinflussung der *Phenol*wrkg. durch Kochsalz einem eingehenden Studium. Was die Verteilung des Phenols zwischen Öl und W. anlangt, so ergaben die Verss. einen ausreichend konstanten Wert des Verteilungsfaktors, und zwar im Mittel 5,58 (zugunsten des Öles). Diese Tatsache beweist, daß das Phenol sich auch im Öl, wie im W., in einfacher, echter Lsg. befindet, und ferner, daß ihm in beiden Phasen derselbe molekulare Aggregationszustand zukommt. Beim Studium des Einflusses, den Ggw. von NaCl in dem zweiphasigen System: W.—Öl—Phenol ausübt, ergab sich die Beziehung: $F_{NaCl} = F_0 + e^{k \times Ek/ccm}$ und $k = \frac{2 \cdot 303 (\log. F_{NaCl} - \log. F_0')}{Ep/ccm}$, wo F_0' der Teilungsfaktor des Öles gegenüber reinem Wasser, Ek/ccm die NaCl-Konzentration der Endphase, Ep/ccm die entsprechende Phenolkonzentration u. k im Mittel 7,32 ist. — Eine 3,69% g/ccm Cholesterin enthaltende Ölphase zeigte, mit gesättigter Phenollsg. geschüttelt, einen Teilungsfaktor von 5,72, bei Ggw. von 10% g/ccm NaCl einen von 10,73. Über weitere Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **22**. 149—76. 3/11. 1909. Wien. Hygien. Inst. der K. K. Univ.) Rona.

Heinrich Reichel, *Zur Theorie der Desinfektion.* I. Abhandlung. *Die Desinfektionswirkung des Phenols II. Über das gegenseitige Verhalten von Phenol und Eiweiß und seine Beeinflussung durch die Ggw. von NaCl.* Es ist berechtigt, von einer Lsg. des Phenols in koaguliertem Eiweiß, von einer Verteilung des Phenols zwischen Eiweiß und W. zu sprechen. Am plausibelsten ist es, anzunehmen, daß die im Eiweiß imbibierte Lsg. den gleichen Phenolgehalt wie die Außenlsg. besitzt, während der Rest des am Coagulum gebundenen Phenols im

Eiweiß, u. zwar im annähernd wasserfreien Eiweiß gel. ist. In grober Annäherung findet man, daß die Wassergehaltsabnahme, die das Coagulum in einer Salzlösung durch das Auftreten des Phenols erfährt, der 1,5 Potenz des Phenolgehaltes der Trockenphase proportional ist. — Was die Teilungswerte anlangt, so waren diese in Lsgg., die über 2% Phenol enthalten, ausreichend konstant, im Mittel 9,75. Dagegen zeigen die Werte der Verss. mit schwächeren Lsgg. einen deutlichen Gang mit dem Phenolgehalte, u. zwar in der Weise, daß sich diese von rund 7,0 bei der schwächsten untersuchten Konzentration (ca. 0,3% Phenol) mit deren Ansteigen zu dem obigen Konstanzwerte allmählich erheben. Aus den Befunden folgt, daß das Eiweiß ein umso schlechteres Lösungsmittel des Phenols vorstellt, je mehr echtes Quellungswasser es enthält, daß aber das Phenol selbst dieses letztere nach Maßgabe seiner Konzentration verdrängte. Der Einfluß der Temp. auf die Verteilung ist ein geringer; es besteht bei steigender Temp. eine leichte Verschiebung der Verteilung zugunsten des W. Der Einfluß des Salzgehaltes besteht in einer Verschiebung der Verteilung zugunsten der Eiweißphase. (Näheres vgl. Original.) — Weitere Verss. zeigen, daß das Verhalten des Bakterienleibes zum Phenol wesentlich gleichartig mit dem der Serumcoagula ist. Auch hier findet eine echte Lösungsverteilung statt, deren Gleichgewicht durch Salzgegenwart in typischer Weise zu verschieben ist. (Biochem. Ztschr. **22**. 177—99. 3/11. 1909. Wien. Hyg. Inst. d. Univ.) Rona.

F. Bordas und **Touplain**, *Über eine Anaeroxydase und eine Katalase der Milch.* Vff. führen aus, daß die Verss. von Sarthou (S. 48) keine Beweiskraft besitzen, weil das durch Papier filtrierte Lactoserum stets noch suspendiertes Casein enthält. Dagegen gibt ein durch ein Chamberlandsches Filter filtriertes Lactoserum mit dem Storchschen Reagens nicht die geringste Färbung mehr. Das Gleiche ist der Fall mit völlig entrahmter, spontan geronnener u. künstlich koagulierter Milch. Für die Ggw. einer Katalase finden Vff. in der Abhandlung von Sarthou keinen Beweis. — Die Schlußfolgerungen der Vff. lauten: 1. Die Farbenrkk., welche in der rohen Milch unter dem Einfluß der Zers. des H_2O_2 auftreten, werden durch das Casein (Calciumcaseinat) hervorgerufen. 2. Die Existenz einer l. Anaeroxydase u. einer unl. Katalase in der Kuhmilch ist nicht bewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1011—12. [29/11.* 1909.].) Düsterbehn.

Ergebnisse *der Untersuchungen von Weinmosten. Herbst 1909.* Aus dem Kanton Thurgau mitgeteilt vom **kantonalen Laboratorium Frauenfeld**. Die Oechslegrade schwankten bei den 69 untersuchten roten Traubensäften zwischen 63,5 und 87,5°, die meisten (27) Proben hatten 75—79,9°. Bei den 46 untersuchten weißen Traubensäften betrug das Minimum 46° und das Maximum 63°, die meisten (22) Proben hatten 60—63°. Die Wägungen wurden in der Zeit vom 16. bis mit 27. Oktober ausgeführt. — Aus dem Kanton Zürich mitgeteilt von **Laubi**. Bei 82 roten Traubensäften bewegten sich die Oechslegrade zwischen 60 u. 72,5° und der Säuregehalt zwischen 10,08 und 16,6‰ und bei 21 weißen Traubensäften die Oechslegrade zwischen 48 und 68,5 und der Säuregehalt zwischen 11,7 und 17,2. Die sämtlichen Proben waren, um eine Gärung zu verhindern, mit etwas Formalin (0,5 ccm 40%ig. Formaldehydlsg. auf 300 ccm Weinmost) versetzt worden. Die Wägungen und Säurebestst. wurden in den filtrierten Mosten bei 15° vorgenommen. Aus dem Schlipf mitgeteilt von dem **kantonalen Laboratorium Basel-Stadt**. Bei 5 Mostproben schwankten die Oechslegrade zwischen 35,3 und 68,7, und die Gesamtsäure betrug 9,4—12,5‰. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **47**. 757—59. 4/12. 1909.) Heiduschka.

E. Salkowski, *Über das Vorkommen von inaktiver Milchsäure in einem Fleischpräparat.* In sehr alten Proben von *Meat-Juice* konnte Vf. das Mg-Salz der Gärungsmilchsäure nachweisen; daneben kommen höchstens nur Spuren von Fleischmilchsäure vor. Aus frischen Proben ließ sich hingegen gärungsmilchsaures Zink nicht rein darstellen, sondern das fleischmilchsaure Salz. In einem älteren Präparat (aber weniger alt als das erste) war es möglich, eine kleine Menge gärungsmilchsaures Zink zu isolieren, jedoch war die Fleischmilchsäure überwiegend gegenüber der Gärungsmilchsäure vorhanden. Es steht demnach fest, daß die im Meat-Juice ursprünglich vorhandene Fleischmilchsäure beim Aufbewahren allmählich mehr u. mehr und schließlich vollständig oder nahezu vollständig in inaktive Milchsäure übergeht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 237—47. 27/11. [12/10.] 1909. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.) Rona.

Hugo Kühl, *Über ein Vorkommen von Hefe und Oidium auf schmieriger Wursthaut.* Wenn nicht oder nur schwach geräucherte Würste längere Zeit liegen, so beobachtet man nicht selten, daß die Darmhaut schmierig wird und an Festigkeit verliert. Eine bakteriologische Unters. ergab, daß sich auf solchen Wursthäuten neben Hefezellen in der Hauptsache eine Oidiumart befand. Diese Pilze spielen bei dem Schmierigwerden der Wursthaut keine ganz indifferente Rolle u. verdienen, weil das Schmierigwerden der Anfang ihrer Zersetzung ist, Beachtung. (Apoth.-Ztg. **24**. 956—57. 22/12. 1909.) Heiduschka.

Gunner Jörgensen, *Über die Verfälschung des Senfs.* Bezugnehmend auf die Arbeit Curtels (Ann. des Falsifications **2**. 215; C. **1909**. II. 1072) verweist Vf. auf einige, zum Teil weit zurückliegende Arbeiten dänischer Forscher (H. Kiaerskou u. Bille Gram, Landw. Vers.-Stat. **50**. 449. [1898]) über die Zus. von Colzaölkuchen, die aus denselben Cruciferensamen bestehen, die Curtel (l. c.) bespricht. Vf. selbst hat gefunden, daß die Senföle, die aus verschiedenen Cruciferensamen oder deren Preßkuchen gewonnen werden können, nicht identisch sind, daß Allylsenföl allein aus Brassica nigra und Br. juncea gewonnen wird, daß dagegen andere Samen N-ärmere Senföle entwickeln, die der Zus. $C_4H_4N \cdot CS$ und $C_5H_3N \cdot CS$ nahekommen. Weiter ergab sich, daß Sinapis alba und andere Samen keine scharfriechenden Stoffe entwickeln; für Eruca sativa haben neuerdings Hals und Gram (Landw. Vers.-Stat. **70**. 307; C. **1909**. II. 138) gefunden, daß diese Samen ein Senföl entwickeln, dessen Thiosinamin nur 15,10% N enthält. In der Best. der Art des entwickelten Senföls erblickt Vf. eine Ergänzung des Verf. Curtels (l. c.), der sich zum Nachweise einer Verfälschung der mikroskopischen Untersuchung und der Bestimmung der Menge des Senföls bedient. Vf. verfährt zur *Bestimmung des Senföls und seines Gehaltes an N* wie folgt: 25 g gepulverten Ölkuchens werden mit 5 g gepulverten Samens von Sinapis alba und 250 ccm Wasser versetzt; da das Myrosin der Ölkuchen an Aktivität eingebüßt hat, ist der angegebene Zusatz von Sinapis alba nötig. Bei alkal. Reaktion der Mischung wird schwach mit Weinsäure angesäuert. Nach 1 Stde. ist die Entw. des Senföls beendet. Nun werden etwa 150 ccm im Wasserdampfstrome abdestilliert und das Destillat in alkoh. NH_3 (15 ccm NH_3 von 25% und 40 ccm A. von 96%) aufgefangen. Dann wird das Destillat eingedampft, getrocknet und gewogen u. der N-Gehalt des gewonnenen Thiosinamins nach Kjeldahl bestimmt. Der N-Gehalt verschiedener Thiosinamine beträgt für ein solches aus $C_3H_5N \cdot CS$ 24,14%, aus $C_4H_4N \cdot CS$ 21,54% und aus $C_5H_3N \cdot CS$ 19,44%. Nach dem angegebenen Verf. wurden gefunden in den Samen von:

	Senföl	N-Gehalt d. Thiosinamins
Brassica nigra	1,05—1,16%	23,84—24,07%
„ juncea	0,48%	24,18%
„ napus	0,22%	21,21%
„ rapa	0,14%	20,10%
„ ramosa	0,43%	18,36%

Es hat sich gezeigt, daß diejenigen Senföle, deren N-Gehalt gering ist, einen schwachen und wenig haltbaren Geruch besitzen, und daß somit die Samen, von denen sie stammen, weniger geeignet zur Herst. von Senf sind. (Ann. des Falsifikations **2**. 372—75. August 1909. Kopenhagen. Lab. pour le Contrôle des denrées alimentaires de l'Etat danois.) RÜHLE.

F. Muttelet, *Studien über die Säuren von Fruchtsäften (Kirschen, Himbeeren, weiße, rote und schwarze Johannisbeeren, Erdbeeren).* Der durch Pressen gewonnene Saft wird mit dem gleichen Gewichte A. versetzt und ist dann am nächsten Tage vollkommen klar zu filtrieren. Aus dem neutralisierten Filtrate werden die SS. in Form ihrer Ba-Salze mittels 5%ig. Lsg. von $BaBr_2$ in A. von 85° gefällt. Es werden 25 oder 50 ccm des Saftes mit n. KOH neutralisiert, mit 10—15 ccm der $BaBr_2$-Lsg. versetzt und mit A. von 96° auf 100 ccm gebracht. Hierbei fallen die Ba-Salze der Weinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure aus, die mit wenig A. von 75° ausgewaschen werden. Die Prüfung auf Bernsteinsäure u. Milchsäure, die nur unregelmäßig und nur in äußerst geringer Menge vorkommen, ist unterlassen worden. Das Salzgemisch der 3 SS. wird dann in wenig HCl-haltigem W. gel., das Ba als $BaSO_4$ ausgefällt und dieses zur Kontrolle gewogen. Das Filtrat wird neutralisiert, mit 1 ccm Essigsäure und 2 ccm einer 50%ig. Lsg. von KBr versetzt, und die Fällung des Weinsteins aus der etwa 20—25 ccm betragenden Lösung durch Zusatz eines Gemisches gleicher Teile A. und Ä. in zureichender Menge (etwa 60 ccm) herbeigeführt. Es hat sich gezeigt, daß die Weinsäure in den untersuchten Früchten nicht oder nur in Spuren vorkommt. Deshalb kann das Salzgemisch direkt auf Citronensäure und Äpfelsäure verarbeitet werden. Es wird dazu in 200 ccm W. gel., wenn nötig filtriert, u. 100 ccm A. von 96° hinzugefügt; es fällt Ba-Citrat aus. Die Menge der vorhandenen Citronensäure wird aus der Menge $BaSO_4$ berechnet, und die S. selbst durch ihr Ca-Salz oder mittels der Rk. von DENIGÈS identifiziert. Das Filtrat von der Ba-Citratfällung wird auf 30 ccm eingedampft, mit der doppelten Raummenge A. von 96° versetzt und vom Nd. des Ba-Malats abfiltriert. Die Menge der Äpfelsäure wird ebenfalls aus der Menge $BaSO_4$ berechnet u. die S. mittels ihres Pb-Salzes identifiziert. Es wurden hiernach gefunden (g in 100 g Saft) in:

	Äpfelsäure	Citronensäure
Kirschen	0,82—1,61	—
Erdbeeren	—	1,05—1,18
Himbeeren	—	2,12
weißen Johannisbeeren . . .	—	2,20
roten „ . . .	—	2,08
schwarzen „ . . .	—	3,50

Wird demnach in einem Erzeugnis aus den genannten Früchten auch Weinsäure gefunden, so ist sie zugefügt worden, und findet sich darin Weinsäure allein, so enthält ein solches Erzeugnis keine Fruchtbestandteile der genannten Art. (Ann. des Falsifications **2**. 383—86. August 1909. Lab. central du Service de la Répression des Fraudes.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Sacerdote, *Veränderungen in der Farbe des Diamanten unter dem Einfluß verschiedener physikalischer Mittel.* Vf. hat teils farblose, teils schwach grünlichgelb gefärbte Diamanten verschiedener Herkunft der Einw. der *X-Strahlen, der Kathodenstrahlen und einer Temperatur von 300—400°* ausgesetzt. Während die X-Strahlen (Stein außerhalb der Röntgenröhre) ohne Einfluß waren, färbten sich die Steine unter der Einw. der Kathodenstrahlen (Stein innerhalb der Röhre) dunkel, nahmen die Farbe des Madeiraweines an, um endlich mehr oder weniger dunkelbraun zu werden. Diese Färbung behielten die Steine bei gewöhnlicher Temp. anscheinend unbegrenzt, verloren sie aber beim Erhitzen auf 300—400° ziemlich rasch wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 993—94. [29/11.* 1909.].) Düsterb.

G. Urbain, *Spektrographische Analyse der Blenden.* Der Vf. hat mit **A. del Campo** und **Clair Scal** das V. von *Germanium* in der Blende von Los Picos de Europa, in einer türkischen und einer mexikanischen Blende nachgewiesen und daraufhin 64 Proben von Blenden verschiedener Herkunft geprüft, u. zwar mittels der Bogenspektren. Ein kleines Stück des Minerals wurde in eine Höhlung der positiven Kohle gebracht. Mit dem Quarzspektograph, welchen der Vf. anwandte, war eine Aussetzungszeit von etwa $^1/_{10}$ Sekunde und eine Menge von weniger als 1 mg notwendig. Auf derselben Platte wurde das Bogenspektrum des Fe (eventuell auch das des Mn) und das Spektrum der Elektroden photographiert, bevor das Untersuchungsmaterial hineingebracht war. Damit konnten die Strahlen eliminiert werden, welche von den in den Kohlen enthaltenen Verunreinigungen herrührten. Die Messungen erstreckten sich von der Linie 2663,3 des Pb bis zur Linie 3403,8 des Cd, u. es wurde auch nicht die schwächste Linie vernachlässigt. Von 64 Blenden zeigten 38 unzweideutig das Spektrum des Germaniums; 5 davon enthielten dieses Element in Mengen, daß alle Strahlen beobachtet werden konnten (Webb City, Stollberg b. Aachen, Türkei, Raibl in Kärnten u. Mexiko). Bei mehreren Blenden wurde das Spektrum erst auf geeignete Behandlung hin nachgewiesen. Das Ge ist in den Blenden etwa ebenso sehr verbreitet wie das *Indium*. Dieses wurde in 41 Blenden, in 3 davon bemerkenswert reichlich nachgewiesen (Zinnwald, Wirtzborn in Nassau und Scharfenberg in Sachsen). Die an Ge reichen Blenden sind im allgemeinen reich an *Gallium*, dagegen arm an Indium. Fast alle Blenden enthielten Gallium; die stark Ga-haltigen enthielten im allgemeinen mehr Ge als In. — Silber und Kupfer wurden etwa in derselben Menge gefunden wie Ga. Alle Blenden enthielten Cd u. Pb; in 32 konnte direkt Sn, in 26 Sb, in 14 Co, in 10 Bi, in 9 As, in 5 Mo nachgewiesen werden. Fe u. Mn finden sich sehr häufig. Fast alle diese Körper finden sich zusammen in allen untersuchten Blenden vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 602—3. [11/10.* 1909].) Bloch.

Allan B. Dick, *Ergänzende Bemerkungen über den Kaolinit.* Neuere Unterss. an kleinen Krystallen von Anglesey zeigen, daß der Kaolinit optisch positiv ist. Die Stärke der Doppelbrechung, gemessen an einem Spaltungsstückchen nach der Basis und auf der Symmetrieebene beträgt $\gamma - \beta = 0{,}004$, $\beta - \alpha = 0{,}002$. Auf Grund weiterer Unterss. glaubt Vf., es gibt 2 Varietäten von Kaolinit, von denen die eine optisch positiv, die andere optisch negativ ist (Nakrit, Pholerith), die erstere ist die gewöhnlichere u. besser krystallisierte. (Min. Mag. **15**. 124—27; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 191. 23/11. 1909. Ref. Busz.) Etzold.

W. Bruhns, *Über den sogenannten Leesbergit.* Blum hatte (Ann. Soc. geol. de Belgique **34**. 118) als Leesbergit eine weiße, kreideartige Substanz bezeichnet,

welche in einer Eisenerzgrube einen 4—5 cm mächtigen Gang längs einer Verwerfung in einer Magnetitregion bildet. Derselbe sollte hygroskopisch sein u. die Formel $Mg_2Ca(CO_3)_3$ besitzen. Vf. zeigt, daß die Substanz ein ursprünglich wasserhaltiges, inhomogenes Gemenge ist, welches am besten als hydromagnesitähnlicher Stoff mit wechselnder Beimengung von kohlensaurem Kalk, resp. Dolomit aufzufassen ist. Die Blumsche u. vier weitere Analysen sind beigegeben. (Mitt. Geol. Landesanstalt von Elsaß-Lothringen **6**. 303—7; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 212. 23/11. 1909. Ref. Milch.) Etzold.

Aurelio Serra, *Studien über die Mineralien Sardiniens. Einige mineralogische Arten aus der Provinz Sassari.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 80; C. **1909**. II. 1074.) I. Weitere Untersuchungen über den Heulandit von den Hügeln Giargada (Villanova-Monteleone). Um festzustellen, ob die krystallographisch beobachteten Unterschiede in den *Heulandit*formen auf die chemische Zus. zurückzuführen sind, hat Vf. mehrere Heulanditkrystalle analysiert und dabei Werte gefunden, die der Formel $(Ca,Mg,Na,K)O \cdot Al_2O_3, SiO_2, 5H_2O$ entsprechen:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
61,12	15,61	0,04	0,53	2,23	0,94	14,32

Typischer Heulandit:

SiO_2	CaO	Al_2O_3	H_2O
59,2	9,2	16,8	14,8

Vielleicht stehen die beobachteten Abweichungen in den Winkeln zu der verschiedenen Zus. in Beziehung. — II. Mesolit von Su Marralzu (Osilo). Dieses im Andesit-Hyperstehn-Augitgestein neben Quarz vorkommende Mineral enthielt:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
50,85	21,95	12,02	0,08	1,72	Spuren	14,61.

III. Smithsonit aus dem Bergwerk Sos Enattos (Lula). In einzelnen Proben Blende fanden sich kleine Krystalle, die in % 62,60 ZnO, 1,22 FeO, 1,53 CaO und 35,77 CO_2 enthielten, sich also in ihrer Zus. der Formel $ZnCO_3$ näherten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 348—50. 7/11. 1909. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

David T. Day und **J. Elliott Gilpin**, *Die Veränderungen im rohen Petroleum, welche mittels Diffusion durch Ton bewirkt werden.* Die Vff. setzen frühere Verss. von Day u. von Gilpin u. Cram (Amer. Chem. Journ. **40**. 495; C. **1909**. I. 229) der Diffusion des Petroleums durch Fullererde und des Austreibens des aufgenommenen Petroleums durch W. fort. Die verschiedenen Bedingungen der Ansammlung von Petroleum werden durch diese Austreibung von Öl durch W. leicht erklärt, so daß es sehr wahrscheinlich ist, daß manche Petroleumansammlungen auf diese Wrkg. zurückzuführen sind. Manche Bestandteile werden besonders leicht vom Ton zurückgehalten, so Asphalt- u. Schwefelverbb. im Texaspetroleum, halbfeste Paraffine sind sehr weit durchdiffundiert, ungesättigte KW-stoffe diffundieren nicht so leicht als gesättigte, sie bleiben mehr hängen. Die in kolloidaler Suspension befindlichen Substanzen werden leichter zurückgehalten als die in vollkommener Lsg. befindlichen. Besonders ist dies bei den Asphaltstoffen der Fall, welche auch aus ihrer Suspension in Petroleum durch Elektrolyte ausgefällt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 449—55. Juli. [3/5.] 1909.) Bloch.

L. Fletcher, *Über die mögliche Existenz der Nickeleisenverbindung (Fe_5N_3) im Meteoreisen von Youndegin und im Meteorstein von Zomba.* In den Meteoriten von Makariwa und Zomba zeigte sich bei der Extraktion mit Quecksilberammonium-

chlorid der Ni-(Co-)Gehalt des Eisens von 12,41—38,5% schwankend, was Vf. darauf zurückführen zu können glaubte, daß sich während der Unters. in der Atmosphäre das Fe leichter oxydiere als Ni. Jetzt aber ergibt sich der Betrag der Oxydation als sehr gering, so daß wahrscheinlich Partikel einer Verb. mit 38,5 Ni existieren, auf welche die Quecksilberlsg. nur langsam einwirkt. Jenem Prozentgehalt entspricht die Formel Fe_5Ni_3, welche auch einem tänitähnlichen Bestandteil des Meteoreisens von Youndegin zuzukommen scheint. Smith (Philos. Transactions [A] **208**. 21) schloß, daß nicht nur das Eisen von Sacramento aus Tafeln von nickelarmen Bestandteilen (Kamazit mit 6—7% Ni) und solchen von Ni-reichen (Tänit mit ca. 27% Ni) bestehe, sondern daß auch der Tänit selbst eutektisch ist und ein inniges mechanisches Gemenge dünner Kamazittafeln und eines Ni-reichen (37%) Bestandteils in bestimmten Verhältnissen darstellt. Ist dem so, dann müßte er aus 4 Tln. Kamazit und 7 Tln. Fe_5Ni_3 bestehen und 26,94% Ni enthalten. Die Bestätigung bleibt abzuwarten. (Mineral. Mag. **15**. 147—52; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 185—86. 23/11. 1909. Ref. Busz.) Etzold.

Analytische Chemie.

Georg Preuß, *Apparate zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl.* (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2044—45. — C. **1909**. II. 2196.) Bloch.

A. Ostrogovich, *Über eine Modifikation des Reduktionsverfahrens für die bei der Elementaranalyse nötige Kupferspirale.* Der Vf. benutzt ein Rohr aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, das 50—60 mm länger als die zu reduzierende Spirale und an einem Ende zugeschmolzen ist. Auf den Boden des Rohres bringt er eine dünne, gut gepreßte Schicht von geglühtem Asbest, in das offene Ende einen durchbohrten Korkstopfen mit einem schwach ausgezogenen Glasröhrchen. Er gießt auf die Asbestschicht etwa $^1/_2$ ccm chemisch reinen Methylalkohol, erhitzt die Spirale an der größtmöglichen, schwach leuchtenden Flamme, führt die Spirale rasch in das Rohr ein und setzt dieses sofort mit der Wasserstrahlpumpe in Verb. bis zum Erkalten des Rohres. Sollten sich in der Nähe des Stopfens einige Tropfen Fl. kondensieren, so verdampft man diese vorsichtig. (Chem.-Ztg. **33**. 1187. 9/11. 1909. Chem. Inst. d. Univ. Bukarest.) Bloch.

W. S. Gripenberg, *Über die Krystallisation dünner Selenplatten.* Benötigt man dünne, krystallinische, lichtempfindliche Selenplatten, so geht man am besten folgendermaßen vor. Man sucht ein Mikroskopdeckglas und eine ca. 4mal größere, 2 mm dicke Spiegelglasplatte aus, die gut aufeinander passen. Auf das Deckgläschen wird ein Selenanflug sublimiert, beide Platten mit einer in der Mitte eine Öffnung freilassenden Druckpresse scharf aufeinander gepreßt. Mit einem Mikrobrenner wird das Deckglas scharf erhitzt, die Spiegelglasplatte darf dabei nur wenig über den F. des Se erwärmt werden. Alsdann haftet das Se auch nach der Krystallisation fest an dem Deckgläschen und trennt sich von der oberen, dicken Glasplatte leicht ab. (Physikal. Ztschr. **10**. 957. 1/12. [6/10.] 1909. Helsingfors.) W. A. Roth-Greifswald.

Frank E. Weston, *Notiz über den Nachweis von Natriumsulfit in Gegenwart von Natriumsulfat und Natriumthiosulfat* (vgl. Weston u. Jeffreys, Chem. News **97**. 85; C. **1908**. I. 1210). Das Verf. des Vfs. beruht auf folgendem: Fügt man eine Lsg. von J in KJ zu einer Lsg. von Na_2SO_3, so erfolgt Rk. nach:

$$Na_2SO_3 + H_2O + J_2 = Na_2SO_4 + 2HJ.$$

Also wird die Lsg., die ursprünglich neutral oder alkal. war, sauer. Setzt

man nur eine ungenügende Menge Jodlsg. zu einer Sulfitlsg., so bildet sich Sulfat, und die entstehende HJ macht aus dem übrig gebliebenen Na_2SO_3 eine Lsg. von SO_2 frei. Dieses kann nachgewiesen werden durch Schütteln und Geruch oder bei zu großer Verdünnung durch Zutropfen einer schwachen Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, worauf sofort Grünfärbung hervorgerufen wird. Die Rk. von Jodlsg. mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. gibt eine neutrale Lsg. und kein SO_2. Mit Na_2SO_4-Lsg. reagiert Jod überhaupt nicht. — Man bereitet sich also eine etwa 5%ige Lsg. der Substanz in W., fügt zu 5 ccm dieser Lsg. eine Lsg. von J in KJ (etwa $^1/_{10}$-n. Jodlsg.) bis zur eben bleibenden Färbung (bei Entfärbung Vorhandensein von Sulfit oder Thiosulfat oder von beiden), prüft diese Lsg. auf Acidität, wobei, wenn sie sauer ist, Vorhandensein von Sulfit wahrscheinlich ist. Zu weiteren 5 ccm der Originallsg. setzt man die Hälfte der bei der ersten Probe angewandten Menge, schüttelt gut und prüft auf SO_2 durch den Geruch oder mit $K_2Cr_2O_7$ wie oben angegeben. Hellgrüne Färbung zeigt SO_2, bezw. Sulfit an. Tritt keine Verfärbung ein, so ist Thiosulfat vorhanden. Sulfat kann durch $BaCl_2$ nachgewiesen werden. (Chem. News **100**. 176. 8/10. 1909. Chem. Dep. The Polytechnic Regent Street London.) Bloch.

Rud. Michel, *Kontrolle des Ammoniaks im Gaswerksbetrieb durch Nichtchemiker.* Zur Best. der Menge Ammoniak im konz. Ammoniakwasser, im Gaswasser, im Abwasser und im Gas ist eine einfache Arbeitsweise mit einfachen Apparaten ausgearbeitet, die auf der üblichen Titration der nicht verbrauchten S. beruht, aber keine Umrechnung mehr erfordert. (Journ. f. Gasbeleuchtung **52**. 1097—99. 11/12. 1909.) Leimbach.

M.-Emm. Pozzi-Escot, *Nachweis von Nitraten in Gegenwart von Oxydationsmitteln (Chloraten, Bromaten) und Verbindungen, die den Jodüren und Bromüren analog sind.* Man kocht die zu untersuchende Substanz mit Zinkstaub u. Natronlauge und weist das in Ggw. von *Nitraten* entstehende NH_3 mit Neszlerschem Reagens nach. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 367—68. Okt.; Ann. Chim. analyt. appl. **14**. 413—14. 15/11. 1909. Peru. Staatl. mikrobiologisches Lab.) Franz.

L. Farcy, *Einfluß der Nitrite auf die Bestimmung der Nitrate nach dem Verfahren von Grandval und Lajoux.* (Vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 599; C. **1909**. II. 2038.) Absolut reines Nitrit erzeugt selbst in Ggw. von Chlorid mit dem Reagens von Grandval und Lajoux keine Färbung. Wird aber dem Gemisch von Nitrit und Chlorid eine Spur Nitrat zugesetzt, so erhält man eine weit stärkere Färbung, als der zugesetzten Nitratmenge entspricht. Wahrscheinlich verwandelt das bei der Einw. der H_2SO_4 auf $NaCl + KNO_3$ freiwerdende Chlor einen Teil des Nitrits in Nitrat. Bei einem Gemisch von Nitrit, Nitrat und Chlorid muß demnach zuerst das Nitrit bestimmt und darauf durch $KMnO_4$ in Nitrat verwandelt oder durch Harnstoff zerstört werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 653—54. November 1909; Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1090—91. 5/12. 1909. Rennes. Städt. Lab.) Düsterbehn.

R. Ehrenfeld und **W. Kulka**, *Zum Nachweis der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure in Organen (nach Phosphorvergiftung).* 2. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **59**. 43; C. **1909**. I. 1504.) Vff. untersuchten, ob die von ihnen angegebene Methode zum Nachweis der phosphorigen und unterphosphorigen Säure in Organen auch bei einer vor längerer Zeit erfolgten Phosphorvergiftung herangezogen werden kann. Das Verf. bestand darin, daß die zerkleinerten Organe, mit destilliertem W. übergossen, im verschlossenen Gefäß 12—24 Stdn. bei gewöhn-

licher Temp. stehen gelassen wurden; dann wurde filtriert, das Filtrat im CO_2-Strom auf dem Wasserbad eingeengt, der Rückstand mit einigen Tropfen verd. HCl angefeuchtet und wieder im CO_2-Strom zur Trockne gebracht, der Extrakt im Porzellanschiffchen in der von Vff. beschriebenen Apparatur im CO_2-Strom erhitzt und die dabei entstehenden Gase durch das Innenrohr eines Knallgashahnes in den Flammenkegel einer H-Flamme geleitet, der die Ggw. auch von Spuren PH_3 durch intensive Grün-, resp. Grün- und Violettfärbung erkennen ließ. — Die Verss. zeigen, daß auch in der Leiche der Übergang von Phosphor zu H_3PO_2 und H_3PO_3 relativ rasch erfolgt, die weitere Umwandlung aber, mindestens in vielen Fällen, sehr langsam von statten geht. Eine Reduktion von Phosphaten durch Fäulnisprozesse war nicht vorhanden. (Näheres vgl. Original.) — Es ergibt sich aus den Unterss., daß die Methode der Vff. neben der Blondlot-Dusartschen Rk. zum Nachweis von in den Organismus eingeführtem Phosphor auch noch nach dem Versagen der Destillationsprobe herangezogen werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 315—22. 6/12. [6/11.] 1909. Brünn. Lab. der Techn. Hochschule.) Rona.

C. Jacobsen, *Der Chlorkalk des Handels.* (Vgl. Lücker S. 201.) Es wurden 12 in Jena in den verschiedensten Geschäften gekaufte Chlorkalkproben untersucht. Mit Ausnahme einer Probe, die im Papierbeutel in einer Apotheke abgegeben wurde und als einzige den Anforderungen genügte, befand sich der Chlorkalk in luftdicht verschlossenen Päckchen, die größtenteils mit Kolophonium überzogen waren. Aus den Unterss. geht hervor, daß der Chlorkalk des Handels häufig verfälscht und minderwertig ist. Auch in den Originalpackungen scheint Chlorkalk nicht haltbar zu sein. (Apoth.-Ztg. **24**. 893—94. 27/11. 1909. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) Heiduschka.

Henry G. Martin, *Barium und Schwefel im Flußspat.* Der Vf. analysierte Flußspat, der bis zu 10% $BaSO_4$ enthielt. Er bestimmte den Schwefel nach Parr (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 764; C. **1908**. II. 198) in einer im Original gezeichneten Sundstrombombe mittels eines Gemisches aus 10 g Na_2O_2, 0,5 g $KClO_3$ und 0,5 g Benzoesäure mit 0,5 g Material. Die Bombe war in einer mit W. gefüllten Kupferschale, die der eine Pol war, den anderen bildete ein Gitter aus Kupferdraht, der am Deckel angebracht war. Nach der ruhig verlaufenden Explosion kühlt man einige Minuten, wäscht die Schmelze in einen Becher, erhitzt sie auf dem Wasserbad bis zur Zers. des Na_2O_2, filtriert, säuert an und fällt den Schwefel mit $BaCl_2$ als $BaSO_4$. Das Filter mit dem Rückstand versetzt man mit so viel verd. HCl, daß die gesamte Mineralsubstanz gelöst wird, filtriert und fällt Ba durch Zusatz von H_2SO_4. Der Überschuß des S über den, der nötig ist, um $BaSO_4$ zu bilden, wird als $CaSO_4$ berechnet und die darin enthaltene Menge Ca von der später als CaF_2 gefundenen abgezogen. — Zur Best. der verbleibenden Bestandteile feuchtet man 15 g des Materials mit W. an, fügt 10 ccm Essigsäure zu, läßt einige Zeit auf dem Wasserbad stehen, verd., kocht, filtriert, bestimmt im Filtrat (event. zuvor Ausfällung von Pb mittels H_2S) Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO und MgO wie bei Kalkstein (letztere beide berechnet als Carbonat). Den Rückstand von der Essigsäurebehandlung röstet man im Platintiegel 10 Min. lang in einer gewöhn. Bunsenflamme, notiert das Gewicht, fügt einige ccm HF zu, erhitzt den Tiegel gelinde, bis der Inhalt trocken ist, u. röstet wieder 10 Min. mit der gleichen Flamme wie vorher. Die Differenz ist Kieselsäure. Man fügt dann 1 ccm H_2SO_4 zu, erhitzt gelinde, bis CaF_2 umgewandelt ist in $CaSO_4$, fügt nach dem Erkalten HCl zu, wäscht in ein Becherglas von 150 ccm, verd. etwas und kocht. Ist weder Ba noch Pb vorhanden, so bleibt kein Rückstand; ein solcher würde geglüht und entweder zur ersten Ba-Fällung addiert oder mit Ammoniumacetat gelöst u. als PbS gefällt.

H_2S kann auch durch das Filtrat geleitet werden (Ausfallen von Pt, event. auch Pb), in diesem werden noch die Oxyde von Ca und Mg bestimmt und zu den in der essigsauren Lsg. gefundenen addiert. Ca wird als Fluorid berechnet nach Abzug des für $CaSO_4$ in Anspruch genommenen, ebenso Mg als Fluorid. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 462—64. Juli. [29/4.] 1909. Lab. Lukens Iron and Steel Co. Coatesville, Pa.) Bloch.

Lucien Telle, *Über die volumetrische Bestimmung der Aluminiumsalze.* Das Verf. beruht auf der Beständigkeit der Fluoraluminate gegenüber sd., nicht zu konz. Kalilauge und umgekehrt auf der Abspaltung von KOH aus einer KF-Lsg. durch gelatinöse Tonerde. Enthält die Lsg. außer Al nur freie SS., Alkali- und Erdalkalisalze — Ammoniumsalze müssen zuvor entfernt werden —, so kann man wie folgt verfahren. Man erhitzt z. B. 10 ccm 2%ig. Alaunlsg. mit 40 ccm W. zum Sieden und titriert in Ggw. von Phenolphthalein mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$ und erhält so die Gesamtmenge der freien und der an Al gebundenen SS. Andererseits löst man 0,5—1 g chemisch reines KF in einer Ag- oder Nickelschale in 50 ccm W., neutralisiert diese Lsg. in der Siedehitze in Ggw. von Phenolphthalein, setzt 10 ccm Alaunlsg. hinzu, kocht weiter und titriert wiederum mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$; man erhält jetzt den Gehalt an freier S. und aus der Differenz der beiden Bestst. den Gehalt an gebundener S. und damit den Gehalt an Al. — In Ggw. von Fe, Cr, Zn etc. ist das Verf. nicht brauchbar. Man fällt in diesem Falle das Al durch Hyposulfit aus, wäscht den Nd., trägt ihn in eine sd. 2%ig. neutrale KF-Lsg. ein, setzt einen bekannten Überschuß an $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 zu, kocht einige Minuten und mißt den Säureüberschuß in Ggw. von Phenolphthalein mit $^1/_{10}$-n. NaOH zurück. — Zur Aufbewahrung der KF-Lsgg. werden die Flaschen innen besser mit Wachs als mit Paraffin überzogen; der Paraffinüberzug löst sich leicht ab. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 656—58. November 1909.) Düsterbehn.

Franz Částek, *Die Bestimmung des Bleies in Erzen mit Hilfe der Schleudermaschine.* Vf. hat eine Reihe von eingehenden Verss. ausgeführt, um die Resultate der Pb-Best. mit der Schleudermaschine mit den Resultaten der docimastischen u. analytischen Pb-Bestimmungsmethoden zu vergleichen. Vf. fällt das Pb als $PbSO_4$ nach der Methode von L. Schneider (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 46. 431; C. 98. II. 559), dann schleudert er die bis auf ca. 30 ccm abgegossene Fl. samt Nd. 4 Min. lang bei 1000—1200 Umdrehungen in der Minute in ca. 50 ccm fassenden birnenförmigen Schleudergefäßen mit graduiertem Ansatzrohr, wie bei der Eggertzschen (Götzschen) Phosphorbestimmungsmethode (Wedding, Ausführliches Handburch der Eisenhüttenkunde, I. Bd., S. 712). Das Ansatzrohr von ca. 2,5 mm lichter Weite war in 40 gleiche Teile geteilt zu 5 cmm Inhalt. Aus dem bekannten Pb-Gehalt einer Vergleichsprobe wurden die Pb-Mengen berechnet.

Das Ergebnis der Verss. faßt Vf. in folgende Schlußfolgerungen zusammen. 1. Bei ärmeren Erzen (unter ca. 35% Pb), bei welchen Einwagen von mindestens 1 g benutzt werden können, gibt die Schleudermethode gut übereinstimmende, gewöhnlich etwas zu hohe Resultate. 2. Bei reicheren Erzen (über 35% Pb), bei welchen nur kleinere Einwagen als 1 g möglich sind, sind die Resultate nicht mehr zuverlässig. Würde jedoch der Ablesefehler durch Verlängerung des kadibrierten Röhrchens und der durch die ungleichmäßige Verdichtung des Nd. hervorgerufene Fehler durch Erhöhung der Schleudergeschwindigkeit vermindert, könnten auch bei den reicheren Erzen verläßliche Resultate erzielt werden. 3. Als Leitprobe muß ein den untersuchten Erzen ähnliches Erz verwendet werden, dessen Gehalt sehr genau auf analytischem Wege bestimmt werden muß. 4. Die Schleudermethode ermöglicht die gleichzeitige Durchführung von mehreren Proben in verhältnismäßig

kurzer Zeit. Wegen der tabellarisch angeordneten Versuchsergebnisse sei auf das Original verwiesen (vgl. auch G. Gherardi, Rassegna mineraria 1908. Bd. **29**. S. 251). (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **57**. 665—70. 30/10. 684—85. 6/11. 1909. Příbram.) Alefeld.

Henry J. S. Sand, *Über die elektroanalytische Bestimmung des Bleis als Peroxyd.* Die elektrolytische Best. des Pb als PbO_2 war bisher insofern etwas unsicher, als man einen Korrektionsfaktor bei der Berechnung einführen mußte, um zu richtigen Resultaten zu kommen. Bei geeigneter Behandlung des Nd. erhält man aber auch mit dem theoretischen Faktor gute Resultate (vgl. Journ. Chem. Soc. London **91**. 373; C. **1907**. I. 1460). Ursache der Differenzen ist die Eigenschaft des PbO_2, bei ca. 200° Feuchtigkeit zu absorbieren, die durch Erhitzen in trockner Luft nur sehr langsam wieder vertrieben werden kann. Erst bei ca. 230° ist in einer Dampfatmosphäre eine Gewichtszunahme nicht mehr zu beobachten. Am besten arbeitet man so, daß man die Anode mit dem Nd. in trockner Laft möglichst schnell auf diese Temp. erhitzt. Die Anwendung höherer Tempp. ist gefährlich, weil PbO_2 schon bei 300° nicht mehr völlig beständig ist; hierbei tritt wahrscheinlich Zers. unter B. eines sogen. falschen Gleichgewichts ein. Auch das zum Trocknen von metallischen Ndd. stets benutzte Verf. kann für das PbO_2 angewendet werden: man taucht die Elektrode nacheinander in A. und Ä. und trocknet sie dann schnell über einer Bunsenflamme. (Chem. News **100**. 269—70. 3/12. [30/11.] 1909.) Franz.

F. Borde, *Verwendung von Antipyrin bei der Bestimmung der Jodzahl der flüchtigen und fetten Öle.* (Vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 132; C. **1909**. I. 1566.) Vf. bestimmte die *Jodzahl des Seefenchelöles* mittels Antipyrin nach Bougault (Journ. Pharm. et Chim. [6] **7**. 161; C. **98**. I. 858). Man bringt in eine 100 ccm-Glasstöpselflasche 15—20 cg des Öles, gibt 10 ccm A. und 10 ccm einer frisch bereiteten, alkoh. etwa 5%ig. Jodlsg. von bekanntem Titer, sowie 10 ccm einer 6%ig. $HgCl_2$-Lsg. in 80%ig. A. hinzu und läßt das Ganze verschlossen genau 4 Stdn. im Dunkeln stehen. Nach Ablauf dieser Zeit mißt man das freie Jod durch eine Lsg. von 1,88 g Antipyrin in 100 ccm 50%ig. A., mit der man zuvor den Titer der Jodlsg. bestimmt hatte, zurück. 1 ccm Antipyrinlsgg. = 0,0254 g Jod. Das Ende der Titration ist durch das Auftreten einer schwach gelben Färbung leicht zu erkennen. — Zur Best. der Jodzahl bei den fetten Ölen ist für alle Lsgg. 95%ig. A. zu verwenden, event. das Öl in einem Gemisch aus Chlf. und 95%ig. A. zu lösen. — Die Antipyrinlsg. ist unbegrenzt haltbar. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 654—56. Nov. 1909. La Rochelle.) Düsterbehn.

P. A. W. Self, *Bemerkung über die Bestimmung der Stärke von Eisessig.* Es empfiehlt sich, den Eg. in einem Kugelröhrchen (hergestellt durch Ausziehen eines engen Reagensröhrchens) abzuwägen und dieses Kugelröhrchen dann in überschüssiger n. Alkalilauge zu zertrümmern und den verbleibenden Überschuß an Alkali titrimetrisch zu bestimmen. (Pharmaceutical Journ. [4] **29**. 729. 11/12. 1909.) Heiduschka.

G. Masino, *Zur Kenntnis der maßanalytischen Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure mit Kaliumpermanganat und ihre Verwendung zur maßanalytischen Kupferbestimmung.* Der Vf. versuchte, an Stelle der gewöhnlich nach Volhard zur maßanalytischen Best. des Cu gebrauchten $AgNO_3$-Lsg. eine $KMnO_4$-Lsg. zu verwenden. Die mitgeteilten Analysen zeigen, daß, wie schon Klason (Journ. f. prakt. Ch. [2] **36**. 74; C. **87**. 1182) und Grossmann und Hölter (Chem.-Ztg. **33**. 348; C. **1909**. I. 1508) zeigten, das NH_4CNS durch $KMnO_4$ nicht vollständig und restlos oxydiert wird; der verbleibende Rest scheint um so größer zu sein, je verd. die NH_4SCN-

Lsg. ist. Andererseits läßt sich zur Ermöglichung einer genauen Abmessung nicht eine zu konz. Lsg. von NH_4CNS anwenden. Für jede Konzentration der mit $KMnO_4$ reagierenden NH_4CNS-Lsg. gibt es eine im großen und ganzen beinahe feste Beziehung, welche nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der absol. Menge der verwendeten Lsg. abhängt, und die bei Ggw. von HCl (anstatt von H_2SO_4) sich der theoretischen nähert. Diese Bemerkungen über die Menge u. Konzentration der NH_4CNS-Lsgg. gelten auch für die gravimetrischen Beststs. — Die von Grossmann u. Hölter angenommene Flüchtigkeit des Rhodanwasserstoffs (mit HCN) müßte sich auch bei der Oxydation mit Br zeigen. Von allen angewendeten Oxydationsmitteln bildete $KMnO_4$ in saurer Lsg. allein nach Goldberg (Journ. f. prakt. Ch. [2] **63**. 485; C. **1901**. II. 199) aus NH_4SCN kein Schwefelcyan. (Chem.-Ztg. **33**. 1173—74. 6/11. 1185—86. 9/11. 1909. Lab. d. Messing-Kupfer-Walzwerke d. Soc. Metallurg. Ital. Donnaz.) Bloch.

O. E. Kopecký, *Über den Einfluß optisch-aktiver Nichtzucker auf die Polarisationsergebnisse bei der Zuckerbestimmung in Rüben, Rübensäften und Zuckerfabriksprodukten.* Ein im Laufe von 6 Jahren gesammeltes Beobachtungsmaterial läßt deutlich erkennen, daß Unterschiede zwischen direkter und Inversionspolarisation bei Rübensäften und Zuckerfabriksprodd. bestehen, deren Größe von klimatischen Verhältnissen, unter denen sich die Rüben entwickelten, abhängt. Ursache der Differenzen sind rechtsdrehende Nichtzucker, die aber weder Raffinose, Dextrose, noch Asparagin allein sind; sie werden durch Bleiessig nicht gefällt, aber durch Baryt entfernt oder zers., sie reduzieren Fehlingsche Lsg. nicht und hemmen die Krystallisation des Zuckers. Ein Teil dieser Körper wird während der Fabrikation abgeschieden, ein anderer geht in die Endprodd. über. Unter diesen Nichtzuckern finden sich Substanzen, welche bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure liefern. Treten solche Polarisationsunterschiede auf, dann darf nicht direkt polarisiert werden, die Zuckerbest. hat vielmehr ausschließlich nach Clerget zu erfolgen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 44—57. Okt. 99—115. Nov. 1909. Severynovka, Rußland.) Franz.

A. Auguet, *Zusammensetzung und Analyse von Süßholzbonbons und ähnlichen Erzeugnissen.* Da derartige Erzeugnisse nur verhältnismäßig wenig Süßholzextrakt enthalten, so ist es erklärlich, daß ein Gehalt daran schwierig nachzuweisen ist und mitunter übersehen werden kann. Die Zus. einiger solcher Bonbons war etwa: arabischer Gummi 50—55%, Rohrzucker und Stärkesirup 40—45%, Süßholzextrakt 5% und wenig Kienruß zum Färben. Da der Nachweis von Süßholzextrakt auf dem Nachweise, bezw. der Best. des Glycyrrhizins beruht, von dem der Extrakt 6—12%, mitunter 15% (Extrakt aus der Levante) enthält, so enthält ein Erzeugnis mit 5% Extrakt nur 0,3—0,6% (ausnahmsweise bis 0,8%) Glycyrrhizin, und wenn 5—10 g des Erzeugnisses zur Unters. verwendet werden, sind nur etwa 20—30 mg davon zugegen. Vf. nimmt deshalb mindestens 20 g Substanz zur Unters. und entfernt zunächst den Gummi und Unreinigkeiten durch Zentrifugieren; dazu werden die 20 g in 50 ccm W. gel., die Lsg. auf 4 Zentrifugierröhrchen verteilt und zu jedem noch 25 ccm A. von 95° zugefügt. Die gesamte Menge Fl. darf 150 ccm nicht überschreiten. Nach dem Mischen wird $^1/_4$ Stde. zentrifugiert, die klare Fl. vom Nd. abfiltriert, eingeengt und das Glycyrrhizin mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 gefällt. Man löst den Nd. wieder in NH_3, dampft ein, trocknet bei 100° und wägt. Wenn in der wss. Lsg. eines süßholzextrakthaltigen Erzeugnisses der Gummi mit Fe_2Cl_6, wie früher (Vf., Ann. des Falsifications **2**. 136; C. **1909**. II. 1011) angegeben, gefällt und das Filtrat davon mit A. von 95° versetzt wurde, so schied sich neben Dextrin noch eine gewisse Menge eines N-haltigen Körpers aus, der, mit Natron-

kalk erhitzt, NH_3 entwickelte und somit zu der Annahme verleiten könnte, daß Gelatine zugegen sei. Indes ergaben nähere Unterss., daß von den in den hier besprochenen reinen Erzeugnissen enthaltenen Stoffen neben dem Süßholzextrakt, der stets eine sehr geringe Menge N enthält, der arabische Gummi eine reichliche NH_3-Entw. gibt; sein Gehalt an N-haltiger Substanz wurde zu 2,20—2,80% ermittelt. Es ist dies nicht überraschend, da auch Gelosen des Handels und Tragantgummi kleine Mengen N-haltiger Substanz enthalten. (Ann. des Falsifications **2**. 387—90. August 1909. Lab. Central de la Répression des Fraudes.) RÜHLE.

Wilhelm Vaubel, *Nachtrag zu meinem Vortrag: „Die Milchkontrolle in Hessen"*. (Vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 347; C. **1909**. II. 1592.) Die Minderwertigkeit der mittels Lactoskops erhaltenen Ergebnisse ist auch vom Vorstande des Offenbacher chemischen Laboratoriums durchaus erkannt worden, und nur infolge äußerer Umstände ist bisher eine durchgreifende Änderung der Probenahme in eine solche ohne Vorprüfung noch nicht erfolgt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 414. 15/11. [10/11.] 1909. Darmstadt.) RÜHLE.

Ed. Graefe, *Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Asphalten, Paraffin, Wachs und ähnlichen Materialien im festen Zustand.* Es wird ein von **Sommer** konstruierter App., eine Art *Aräopyknometer*, beschrieben, der es ermöglicht, schnell und sicher das spezifische Gewicht von solchen Materialien festzustellen, die beim Erstarren eine wesentliche Kontraktion zeigen, wie *Asphalt, Paraffin, Wachs* etc. Zur Vermeidung von infolge Kontraktion beim Erstarren entstehenden Höhlungen wird auf das Material ein sogenannter „verlorener Kopf" aufgegossen. Das Meßgefäß besteht aus einem unteren, 10 ccm fassenden Teil und einem oberen, abschraubbaren, in dem sich der verlorene Kopf bildet. Man füllt die zusammengeschraubten Teile mit geschmolzenem Asphalt, erwärmt einige Zeit über den F., damit die Luftblasen entweichen, läßt das Gefäß erst in Luft, dann $^1/_2$ Stde. in W. abkühlen, entfernt das obere Gefäß und die Form des Angusses, glättet die Asphaltoberfläche des 10 ccm-Gefäßes und wägt. Noch einfacher gestaltet sich die Best. durch Anhängen des verschließbaren Meßgefäßes an ein geeichtes Aräometer, an dessen Spindel direkt das spezifische Gewicht abzulesen ist. Abbildungen im Original. Zu beziehen von EIMER & AMEND, New-York. (Petroleum **5**. 266—67. 1/12. 1909. Webau.) HÖHN.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölverbindungen im Jahre 1908.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **16**. 189—93. Aug. 213—17. Sept. 243—47. Okt. 268—75. Nov. 295—97. Dez. 1909.) ROTH-Cöthen.

H. Imbert und **Louis Durand**, *Über die Furfurolreaktion zum Nachweise des Sesamöles.* Die Erfahrungen MARCILLES (Ann. des Falsifications **2**. 224; C. **1909**. II. 1084), nach denen gewisse Olivenöle mittels der Furfurolrk. auf Sesamöl nach VILLAVECCHIA-FABRIS einen Gehalt an Sesamöl vortäuschen können, werden bestätigt. Dem kann aber vorgebeugt werden, wenn man die Rk. entweder nach MILLIAU mit den Fettsäuren anstellt oder nach MARCILLE (l. c.) nach wiederholtem Waschen des Öles mit w., $NaHCO_3$-haltigem W. (Ann. des Falsifications **2**. 317—19. Juli 1909. Montpellier. École supérieure de Pharmacie.) RÜHLE.

P. Heermann, *Destilliertes und Leitungswasser bei Waschversuchen.* Bei der Prüfung von *Waschmitteln* wurden verschiedene Ergebnisse erhalten, je nachdem zum Lösen des Waschmittels und Waschen von Maccogarn destilliertes W. oder gewöhnliches Leitungswasser angewandt wurden. Bei Anwendung von gewöhn-

lichem Leitungswasser trat scharf ausgeprägte Bleichwrkg. zutage, während bei destilliertem W. die Bleichwrkg. praktisch = 0 war und der von einfachem W. ohne Waschmittelzusatz nahe kam. Daraufhin mit Salzen etc. angestellte Verss. ergaben, daß Kochsalz ohne nennenswerten Einfluß auf die Bleichwrkg. des Waschpulvers ist, daß ein geringer Kalkzusatz gleichfalls keine deutliche Wrkg. ausübt, daß dagegen stärkerer Kalkzusatz die Bleichwrkg. des Waschpulvers erhöhte, bezw. beschleunigte. Es ist noch unentschieden, ob der fettsaure Kalk in feiner Verteilung als Kontaktkörper bleichbefördernd wirkt, oder ob die beschleunigte Bleichwrkg. auf eine sekundäre Rk. über ein labiles Kalk-, bezw. Magnesiumperoxyd zurückzuführen ist. Zweifellos bedingen die Kalk- und Magnesiumsalze des gewöhnlichen Leitungswassers die auffallende Erscheinung der beschleunigten Bleichung. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **27**. 373—74.) Höhn.

G. **Curtel**, *Analyse des Senfs (als Körner, Mehl oder Paste).* Zusammenfassende Besprechung der gebräuchlichen chemischen Untersuchungsverff. zur Best. des Senföles, eines Gehaltes an Stärke, des Gehaltes an Fett, Cellulose, Trockenrückstand, Asche, NaCl, flüchtiger und nichtflüchtiger S. und an Farbstoffen. Zur *Bestimmung des Senföles* ist das Verf. von K. Dieterich (Pharmaz. Ztg. **1900**. Nr. 79) mit geringen Abänderungen benutzt worden, das auf der Wägung des aus dem abdestillierten, in NH_3 aufgefangenen Senföles durch Zusatz von $AgNO_3$ in der Hitze sich bildenden Schwefelsilbers beruht. Zum *Nachweise geringer Mengen Stärke* wird 1 g Senfmehl mit 10 ccm einer 5%ig. Lsg. von KJ gekocht; nach dem Erkalten wird filtriert und vorsichtig mit 3 Tropfen Jodjodkaliumlsg. versetzt (2 g J, 3 g KJ, 50 ccm W.). Bei Ggw. von etwa 1‰ Stärke und mehr tritt allmählich eine deutliche bläuliche Färbung ein, bei ½‰ nicht mehr. Senf in Pastenform wird zunächst zur Entfernung des Senföles zweimal mit A. von 60°, dem auf 80 ccm 20 ccm Essigsäure zugesetzt wurden, gewaschen. Nach jedem Waschen wird zentrifugiert und dekantiert und der Rückstand, wie für Senfmehl angegeben, behandelt. Durch vergleichende Verss. mit Senf bekannten Stärkegehaltes läßt sich eine ausreichende Schätzung des Gehaltes eines Senfs an Stärke erzielen. (Vgl. Vf., Ann. des Falsifications **2**. 215; C. **1909**. II. 1072.) (Ann. des Falsifications **2**. 327—33. Juli 1909. Dijon. Lab. agréé par la Répression des Fraudes.) Rühle.

Ludwig Krauß, *Die Jodsäurereaktion des Adrenalins.* Löst man eine geringe Menge Jodsäure in wenig W., setzt etwas Chlf. und eine Spur Suprarenin (oder einige Tropfen der Lsg. 1 : 1000) zu, so färbt sich das Chlf. von dem momentan frei gemachten Jod rosa. Nach einiger Zeit verschwindet die Rosafärbung des Chlf. allmählich und die überstehende wss. Fl. wird dauernd schön rosarot. Der Nachweis von Jod gelingt auch auf folgende Weise: einige Tropfen Jodsäurelsg. (1 : 20) mit einigen Tropfen Adrenalinlsg. (1 : 1000) gemischt; Stärkelsg. hinzugefügt, gibt die charakteristische Blaufärbung. (Vgl. hierzu S. Fränkel und R. Allers, Biochem. Ztschr. **18**. 40; C. **1909**. II. 478.) (Biochem. Ztschr. **22**. 131. 3/11. [3/9.] 1909. Stuttgart, Katharinenhospital.) Rona.

Focke, *Der jetzige Stand der physiologischen Digitalisprüfung, ihr Wert für die Praxis und für die Forschung.* (Arch. der Pharm. **247**. 545—53. — C. **1910**. I. 63.) Guggenheim.

J. Habermann, *Über den Nachweis von Schriftzeichen auf verkohltem Papier.* A. Über den *Aschegehalt des Papiers.* Ausgeführt von **Hans Habermann**. Bestimmt wurde der Aschegehalt von 15 verschieden Sorten Schreib- und 8 Sorten Druckpapier. Jede Papierprobe wurde bei 100° getrocknet, dann gewogen u. ver-

aschl. Der Aschegehalt betrug 0,91—28,51%. Die Asche bestand im wesentlichen aus Tonerde, in einigen Fällen konnte auch SiO_2 nachgewiesen werden.

B. Über das *Verkohlen von Papier* und einige Beobachtungen an der *Papierkohle*. Die Verkohlung wurde in einem geräumigen Porzellantiegel über der nicht leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners vorgenommen. War die Verkohlung beendet, so konnte in nicht wenigen Fällen ein plötzliches Erglühen der ursprünglichen Schriftzeichen beobachtet werden. Das Auftreten dieses Phänomens war an keine bestimmte Papiersorte und auch an keine bestimmte Tintensorte gebunden. Es gelang indessen nicht, die Verss. so zu gestalten, daß diese Erscheinung nach Belieben hätte hervorgerufen oder unterdrückt werden können. Bei mit Bleistift oder mittels Druckerschwärze hergestellten Schriftzeichen wurde das Phänomen niemals beobachtet. Die Ursache des Auftretens der Erscheinung läßt sich bei mit Fe-haltiger Tinte hergestellten Schriftzeichen vielleicht durch B. von pyrophorischem Fe erklären. In allen Fällen, wo ein Erglühen der Schriftzeichen während der Verkohlung beobachtet werden konnte, waren die Schriftzeichen auf der Papierkohle in braunroter oder in grauer bis weißer Farbe deutlich sichtbar u. die ganzen Worte lesbar.

C. Über die Veraschung von Papierkohle und die Beobachtungen an der Papierasche. Die Papierkohleblättchen wurden im bedeckten Pt-Tiegel anfangs bei schwacher Rotglut, später bei lebhafter Rotglut verascht. Die während der Veraschung u. an der Asche gemachten Beobachtungen waren ziemlich übereinstimmend folgende: Alle 8 Proben von bedrucktem Papier lieferten völlig zusammenhängende, mehr oder weniger verkrümmte, weiße Aschebläitchen. Auf 7 dieser Aschebläitchen waren nur jene Schriftproben leicht zu erkennen, welche Vf. neben die gedruckten Worte mit gewöhnlicher Tinte oder mit Bleistift auf das Papier geschrieben hatte. Bei der 8. bedruckten Probe war auch die Druckschrift noch erkennbar, was wohl durch einen geringen Fe-Gehalt der Druckerschwärze dieser Probe bedingt war. Bei Verwendung von mit Farbtinten beschriebenem Papier wurde auf der Asche in keinem Fall auch nur die kleinste Spur eines Schriftzeichens beobachtet. Bei Farbstiften ließen sich nur bei einem Blaustift, dessen Asche einen großen Fe-Gehalt hatte, Schriftzeichen mit geringer Deutlichkeit erkennen.

D. Über Versuche, Schriftzeichen auch bei aschenarmer Papierkohle deutlich nachzuweisen. Vf. kommt zu folgendem Verf.: War die Beschaffenheit der Asche bei einem vorläufigen Veraschungsvers. wegen zu geringen Aschengehaltes etc. eine unbefriedigende, so wird die Papierkohle mit Fixing Fluid (10%ige Lsg. der Nitrate von Mg, Th und anderer seltener Elemente) oder mit einer 10%ig. Aluminiumacetatlsg. möglichst auf der von Schriftzeichen freien Seite vorsichtig bestrichen. Nach dem Trocknen der Kohleblättchen wird wie früher verfahren. — Ein Erfolg wird in allen jenen Fällen ausbleiben, in welchen die Schriftzeichen mit Fe-freiem Pigment hergestellt worden sind.

Beitrag zur *Prüfung von Schriftstücken auf Schriftfälschung* (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 370; C. **1909**. II. 238). Die Beobachtung, daß alle mit Fe-haltiger Tinte hergestellten Schriftzeichen auf der Asche mit rotbrauner Farbe sichtbar bleiben, während solche mit Fe-freier Tinte geschriebene auf der Asche keine sichtbaren Spuren hinterlassen, gestattet auch Schriftfälschungen nachzuweisen, wenn bei mit Fe-haltiger Tinte geschriebener Schrift Fälschungen mit Fe-freier Tinte oder umgekehrt, vorgenommen wurden. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 729—50. Dezbr. 1909. Brünn. Lab. für allgem. u. analyt. Chemie an der deutsch. technisch. Hochschule.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

K. Fischer, *Technische Widerstände.* Der Vf. bespricht ausführlich die Materialien für *Widerstände*, den Aufbau der Widerstandselemente, ihren Einbau in die Widerstandsgehäuse, Regulierkörper, sowie besondere Formen von Regulierwiderständen, Anlassern u. Vorschaltwiderständen. (Helios, Z. f. Elektrotechnik **1909**. Nr. 25, 26 u. 27. 15 SS. Sep.) BUGGE.

G. Brion, *Die technischen Strom- und Spannungsmesser.* Es werden die allgemeinen Prinzipien der technischen Strom- u. Spannungsmessung, sowie die einzelnen Typen der Meßinstrumente besprochen. Ferner werden praktische Ratschläge für die Auswahl von *Strom-* u. *Spannungsmessern* gegeben. („Der Elektropraktiker", Beilage zur Helios-Exportzeitschr. f. Elektrotechnik **15**. Nr. 1. 14 SS. Sep. 3/1. 1909.) BUGGE.

G. Brion, *Technische Kompensationseinrichtungen zur Eichung von Strom- und Spannungsmessern.* Der Vf. erörtert die Wirkungsweise des *Kompensationsapparates*, verschiedene Ausführungen desselben und die Methoden der *Eichung elektrischer Meßinstrumente.* (Helios **1909**. Nr. 31. 4 SS. Sep.) BUGGE.

W. Herbig, *Rauchschäden durch Dampfkesselfeuerungen.* Der Vf. untersuchte, ob die Rauchgase der Dampfkesselfeuerungen wirklich solchen Schaden stiften, wie das von den Forstsachverständigen, besonders von WISLICENUS („Über die Grundlagen technischer und gesetzlicher Maßnahmen gegen Rauchschäden") und von SCHRÖTER behauptet wird. Er bestimmte vor allem den *Gehalt an schwefliger Säure* darin und kommt zu folgenden Resultaten: Die aus der Analyse der Heizmaterialien für die Dampfkesselfeuerungen bisher übliche Berechnung der Konzentration der Abgase an SO_2 ist unter Umständen fehlerhaft. Die Beurteilung der Gefahrenklasse der Dampfkesselfeuerungen ist zu korrigieren. Um die Natur der Rauchgase charakterisieren zu können, ist es notwendig, gründliche analytische Unterss. der Rauchgase am Fuße der Esse auszuführen. Als Bestimmungsmethode für die SO_2 kommt am besten die gravimetrische in Anwendung. Zur Unters. sollen 100—150 l in nicht zu raschem Strome durch eine genügend Sicherheit gewährende Absorptionseinrichtung geführt werden. Der Best. der Schwefelsäure als $BaSO_4$ ist besondere Sorgfalt zuzuwenden. — Der Gehalt der Rauchgase und der Flugasche an NH_3, bezw. Ammoniumsalzen ist in bezug auf den Schädlichkeitsgrad der Abgase in Betracht zu ziehen (vgl. auch DENNSTEDT, HASZLER, Chem.-Ztg. **31**. 550; C. **1907**. II. 174). Der schädigenden Wrkg. des *Lokomotivrauches*, der nicht nur Schwefelsäure, sondern auch viel SO_2 enthält, ist mehr als bisher Beachtung zu schenken, zumal die auf den Lokomotiven verwendeten Kohlen oft viel S-reicher sind als die für gut geleiteten Dampfkesselfeuerungen verwendeten.

Aus den Einzelheiten der Abhandlung sei hervorgehoben: Der wasserlösliche Auszug sämtlicher Flugaschenproben reagierte alkal., die Stärke der Rk. nimmt mit der Entfernung von der Feuerungsstelle zu, dagegen zeigten die Rußproben aus dem Schornstein saure Rk. und entwickelten H_2S beim Anrühren mit W. Charakteristisch sind die großen Mengen wasser- und salzsäurelöslicher Sulfate. Man darf daher annehmen, daß bis zur Höhe des Essenkopfes die Hauptmenge der SO_2 zu H_2SO_4 oxydiert ist und, soweit sie nicht als $(NH_4)_2SO_4$ unschädlich gemacht ist, als freie H_2SO_4 fortgeführt wird, aber nur in Mengen, die sicher nicht mehr als geringe Bruchteile der aus dem S-Gehalt der verbrannten Kohle berechenbaren Mengen an SO_2, bezw. H_2SO_4 betragen werden.

Die Verss. über die *quantitative Best. der* SO_2 bestätigen keineswegs die An-

gaben von HOLLIGER (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 445; C. **1909**. I. 1265); es wurden unter den vom Vf. eingehaltenen Bedingungen größere Mengen als die angewendeten erhalten, so daß die Befürchtung, es könnte weniger SO_2 in den Rauchgasen nachgewiesen werden, hinfällig ist. — Die durchschnittlichen Mengen von $BaSO_4$, die bei acht- u. auch bei dreistündigem Durchleiten von 130—140 l Rauchgas erhalten wurden, betrugen 0,003—0,007 g. Der Volumprozentgehalt der Rauchgase an SO_2 ist also gar nicht der bisher angenommene hohe von ca. 0,05—0,06%. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1882—90. 24/9. [25/8.] 1909. Chemnitz.) BLOCH.

H. Ost, *Die Rauchgase der Kesselfeuerung.* Aus Verss. des Vfs. geht hervor, daß die *Rauchgase* von Kesselfeuerungen aus schwefelarmen Steinkohlen 0,03 bis 0,05 Vol.% *schweflige Säure* und *Schwefelsäure* enthalten. W. HERBIG hat (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1886) viel geringere Werte gefunden (0,0001—0,0003%, selten über 0,001 Vol.-% SO_2 inkl. SO_3). Der Vf. bezweifelt die Richtigkeit dieser Angaben, da sie im Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen stehen.

W. Herbig nimmt zu obenstehenden Ausführungen Stellung u. bemängelt u. a. die von OST angewandte Methode der titrimetrischen Best. von SO_2. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2196—97. 5/11. [1/10.] 1909.) BUGGE.

L. Ubbelohde, *Über Temperaturmessungen der Ölsaaten in Speichern.* Vf. berichtet im Anschluß an seine Abhandlung über Boden- u. Silospeicher (UBBELOHDE, Handbuch der Chemie, Analyse und Technologie der Öle und Fette **1**. 374—413) über eine in Amerika verbreitete Vorrichtung zur Kontrolle der Temp. im Silo. Sie besteht aus einer großen Anzahl von Thermoelementen, die in jedem Siloschacht in regelmäßigen Abständen auf der ganzen Höhe derselben angebracht sind. Von allen Thermoelementen führen Leitungen zu einem Zentralschaltapp. im Bureau der Fabrik. Hierdurch wird die Temp. der Saat an jeder Stelle angezeigt. Bezugsquelle: The Leeds and Northrup Comp., Philadelphia. Es wurde beobachtet, daß die vor dem Einbringen in die Speicher bereits gereinigte Saat viel weniger zur Selbsterwärmung neigt als ungereinigte Saat. In 63% aller Fälle wiesen die mit ungereinigter Saat gefüllten Schächte um 1—14° höhere Temp. auf als die übrigen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **16**. 294—95. Dez. 1909. Karlsruhe.) ROTH-Cöthen.

V. Hölbling, *Bericht über Fortschritte auf den Hauptgebieten der anorganisch-chemischen Großindustrie.* Es werden behandelt: Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien, Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid, Sauerstoffverbb. des Stickstoffs, einschließlich Salpetersäure, Nitraten und Nitriten, Salzsäure und Sulfat, Ammoniak und Ammoniumsalze, Soda und Pottasche, Ätzalkalien, elektrolytische Chlor- und Ätzalkaligewinnung, Chlor, Hypochlorit-Bleichlaugen, Chlorate und Perchlorate. (Chem. Ind. **32**. 680—86. 1/11. 722—28. 15/11. 773—80. 1/12. 814—28. 15/12. 1909.) BLOCH.

Reinhold Rieke, *Die Kolloidstoffe in den Tonen.* ROHLAND erklärt die natürliche B. des *Kaolins* durch die Widerstandsfähigkeit des Aluminiumsilicats gegen die Hydrolysationsenergie des W. (Sprechsaal **42**. 655; C. **1909**. II. 2115). Der Vf. zeigt, daß die Ausführungen ROHLANDS unklar und voll von Widersprüchen sind. (Sprechsaal **42**. 691—92. 2/12. 1909. Charlottenburg.) SACKUR.

E. Greiner, *Erwiderung auf die Abhandlung von Rohland: Kolloidstoffe in Tonen* (vgl. vorst. Ref.). ROHLAND hatte behauptet, daß der Vf. ein Gegner der Kolloidtheorie der Tone sei. Dies ist unrichtig; der Vf. ist jedoch der Ansicht, daß diese Theorie noch lange nicht vollständig durchgeführt ist, und daß sie zu

ihrer Durchführung noch umfangreicher Experimentalarbeit bedarf. ROHLANDS Buch, „die Tone" enthält eine Reihe von Unrichtigkeiten, auf die der Vf. im einzelnen aufmerksam macht. (Sprechsaal **42**. 693. 2/12. 1909.) SACKUR.

W. Schdanow, *Einige Bemerkungen über das Martinverfahren mit flüssigem Roheisen.* Vf. bespricht die Beschickung von Martinöfen mit fl. Roheisen im Anschluß an den Betrieb der Donetz-Jurjewka-Hüttenwerke in Südrußland. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen **29**. 1930—35. 8/12. 1987—91. 15/12. 1909. Sartana. Nikopol-Marioupolhütte.) GROSCHUFF.

R. Adan, *Betrachtungen über Nickelbronzen.* Vf. teilt Verss. bezüglich der Zug- und Druckfestigkeit, der Härte und der chemischen Widerstandsfähigkeit (Angriff durch H_2SO_4, bezw. NaOH), sowie eine mikrographische Unters. mit, welche die vorzüglichen technischen Eigenschaften der Nickelbranzen zeigen sollen. (L'Écho Minier et Industriel vom 16/7. 1909. Gent. Lab. d. Analyses Industrielles et d'Electrochimie von Dr. ADAN, Rue du Flandre 33. Sep. v. Vf.) GROSCHUFF.

Georges de Voldere, *Eine Metallbeize. Zinkchloridammoniak* der Zus. $ZnNH_3Cl_2$ ist eine zum Löten vorzüglich geeignete Metallbeize. Zur Darst. trägt man in eine Lsg. von 88,3 g wasserfreiem $ZnCl_2$ 11,7 g Ammoniakgas oder 58,5 g einer wss. Ammoniaklsg. von 22° Bé. allmählich unter Rühren ein und dampft die entstehende, weiße, milchige, gallertartige M. so lange ein, bis sie durchsichtig und beim Erkalten fest wird. Das Prod. ist dann glasig, durchscheinend, brüchig und sehr hygroskopisch. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2427. 10/12. [5/10.] 1909.) HÖHN.

H. Pellet, *Lackmus, Phenolphthalein oder Rosolsäure.* Besprechung der Verwendung der drei Indicatoren in der *Zuckerfabrikation.* (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 357—61. Okt. 1909.) FRANZ.

H. Pellet, *Über die Einwirkung des Kalkes auf Rohsäfte.* Die durch Einw. von Kalk auf Rohsäfte, nicht aber auf reine Zuckerlsgg. eintretende Polarisationsverminderung (vgl. HERLES, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **33**. 176; C. **1909**. I. 228) wird durch Verunreinigungen bewirkt, welche die B. von unl. Kalksaccharat begünstigen; die zugleich ausfallenden Kalkverbb. dieser Nichtzucker verhindern das Wiederauflösen des abgeschiedenen Saccharats. Während der Behandlung mit CO_2 in der Hitze treten mechanische Verluste an Zucker ein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 354—57. Okt. 1909.) FRANZ.

H. Will, *Die gegenseitige Beeinflussung der Bakterien und Sproßpilze in infizierter Würze und deren Zurückweichen vor der Bierhefe im Gärbottich.* Schilderung der Wechselbeziehungen zwischen der Bierhefe, mit der eine infizierte Würze angestellt wurde, und den in dieser enthaltenen Fremdorganismen, ferner der gegenseitigen Beeinflussung durch die Stoffwechselprodd. und die Beziehungen der von der Bierhefe erzeugten Stoffwechselprodd. zu dieser selbst. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 674—77. 11/12. 686—90. 18/12. 1909.) BRAHM.

Eduard Moufang und **Louis Vetter**, *Über wurzelloses Malz.* Auf Grund praktischer Verss. glaubt Vf. zu der Annahme berechtigt, daß es mit Hilfe von Heißweichtempp. von 50—60° innerhalb noch genau festzulegender Grenzen, je nach Material und Arbeitsweise, gelingt, ein Malz herzustellen, das seine Fähigkeit, Wurzelkeime zu bilden, vollständig verloren hat, bei dem aber dafür die günstige Beeinflussung hoher Tempp. auf das Enzymleben im Korninneren trotzdem in

Wirksamkeit getreten ist. Die aus solchem Malze gewonnenen Biere zeigen leichtere Farbe, größere Schaumhaltigkeit u. Vollmundigkeit. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 629—30. 4/12. 1909. Brauerei Th. Boch & Co., Lutterbach i/E. Chem. Lab.) Braun.

W. Spring, *Beobachtungen über die reinigende Wirkung der Seife. (Zweite Mitteilung.)* Im Verfolg seiner früheren Verss. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**. 120; C. **1909**. I. 1363; Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 187—206; C. **1909**. II. 879) findet Vf., daß *Blut und kolloidales Eisenhydrat mit Seife* eine gegen W. beständige Adsorptionsverb. gibt. Diese Verb. hat unter W. kein Adhäsionsvermögen mehr gegen andere Körper, wie Glas, Porzellan, die Haut etc. Die Reinigung dieser Körper durch Seife ist auf die B. einer kolloidalen Verb. der letzteren mit Fe-Verbb. zurückzuführen. Die entstehende Verb. besitzt nicht die Eigenschaft, von der Mehrzahl der festen Körper adsorbiert zu werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 949—66; Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**. 424—38. Juli 1909. Lüttich. Inst. f. allgemeine Chem.) Löb.

Ferdinand Schulz, *Die Englersche Zahl der Ölgemische.* Nach E. Graefe (Laboratoriumsbuch der Braunkohlenteerindustrie, Halle 1908) läßt sich bei Gemischen von Ölen die Viscosität nicht aus der Viscosität der Komponenten berechnen; der Einfluß des dünnflüssigen Öles wiegt vor. Immerhin lassen sich nach Vf. annäherungsweise für die Paxis Formeln aufstellen, mittels deren man Öle von bestimmter Englerscher Zahl darstellen kann, ohne auf den sehr zeitraubenden empirischen Weg angewiesen zu sein. So ergibt sich z. B. für Gemische gleicher Volumenteile von Ölen die Formel: G (Englersche Zahl des Gemisches) = $0{,}166\ V + 1{,}161\ v$, wobei V u. v die Englerschen Zahlen der beiden zu mischenden Öle bezeichnen und $V > v$ ist. Im Anschluß an diese Formel hat Vf. weitere für alle möglichen Gemische entwickelt, doch muß bezüglich dieser Berechnungen wegen ihrer speziell technischen Bedeutung auf das Original verwiesen werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **16**. 297—99. Dez. 1909.) Roth-Cöthen.

Ferdinand Schulz, *Die trockene Raffination der Mineralöle.* Das Petroleum oxydiert sich durch den O der Luft zu säureartigen Gebilden. Der Vf. beweist, daß die im Petroleumdestillat vorkommenden organischen SS. sich durch genügend langes Ausschütteln mit einem großen Überschuß von trockenem Kalkhydrat vollständig abscheiden lassen, auch diejenigen SS., welche im Petroleumdestillat nach der Behandlung mit konz. H_2SO_4 verbleiben. Diese trockene Raffination verändert die Farbe nicht, liefert überhaupt ein tadelloses Petroleum. Einzelheiten siehe im Original. (Petroleum **5**. 86—90. 20/10. 1909. Kolin.) Bloch.

Siegfried Löwy, *Mitteilungen aus der Petroleumindustrie. Das Waschen bei der Raffination des Petroleums.* Wenn die letzte Säure vollständig abgezogen ist, beginnt man mit dem Waschen derart, daß man das erste Wasserquantum sofort durch den Ablaßhahn entfernt und so weitergehende schädliche Erwärmung verhindert. In der galizischen Industrie wird vielfach die Waschdauer von etwa einer Stunde innegehalten und dabei mittels Schlauches die Oberfläche möglichst vollständig bestrichen, auch Waschkranz u. das Segnersche Wasserrad sind gebräuchlich. Jedenfalls ist ein ausgiebiges Waschen, nicht zuletzt wegen geringeren Laugenverbrauches, vorteilhaft und besonders in der h. Jahreszeit kaum zu umgehen. — Best. des Paraffingehaltes in Mineralölen. Bei der Holdeschen Methode genügt es, wenn man das ausgewaschene Paraffin mittels w. Bzl. in die gewogene Glasschale gebracht hat, das Bzl. auf dem Wasserbade vollständig zu verjagen u. dann sogleich zu wägen. Denn beim Trocknen in einfachen, direkt geheizten Trocken-

schränken tritt leicht eine Überhitzung des Glasschalenbodens und ein Entweichen von Paraffindämpfen ein, wodurch die Wägeresultate verschieden ausfallen können. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **16**. 299. Dez. 1909.) ROTH-Cöthen.

Berthold Monasch, *Über die Einheit der Beleuchtungsstärke.* Vom 1. Juli 1909 ab sind für die praktische Photometrie die bougie-décimale, die pentane-candle und die american-candle als identische Größen anzusehen, da das Bureau of Standards seine Lichtstärkeeinheit um 1,6% erniedrigt hat, und das National Physical Laboratory die Luftfeuchtigkeit der Pentanflamme von 10 l auf 8 l Wasserdampf pro cbm herabgesetzt hat. Diese Einheit der Lichtstärke wurde „international candle" genannt. Nach deutschen Messungen aus dem Jahre 1896 ist diese bougie-décimale gleich 1,02 Hefnerkerzen, also waren danach beide Einheiten praktisch einander gleich. LAPORTE hat aber später gezeigt, daß dies nicht stimmt; die internationale Lichtmeßkommission hat 1907 in Zürich festgesetzt: 1 Hefnerkerze = 0,895 bougies-décimale, und bei Schaffung der „internationalen" Einheit 1909 geändert in 1 bougie-décimales = 1,11 Hefnerkerzen. Diese Unsicherheiten in dem Verhältnis der Einheiten der Lichtstärken hat auch in die Messung der Beleuchtungsstärke herübergegriffen, wo man 1896 das „deutsche lux" $= \frac{\text{Hefnerkerze}}{m^2}$ gleichsetzen mußte mit dem „außerdeutschen lux" $= \frac{\text{bougie-décimale}}{m^2}$. Heute aber ist das deutsche lux = 0,9 internationale lux und darf nicht mehr mit ihm identifiziert werden. Es folgt eine Tabelle der Umrechnungsfaktoren für die verschiedenen Licht- und Beleuchtungsstärkeeinheiten. (Journ. f. Gasbeleuchtung **52**. 1099—1101. 11/12. 1909. Augsburg.) LEIMBACH.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 217237 vom 19/6. 1908. [21/12. 1909].
(Für die zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der Anmeldung in Großbritannien vom 21/8. 1907 anerkannt.)

E. F. Kur, Prestwich bei Manchester, Engl., *Verfahren zur Herstellung von Farbstofflösungen in verdickter Form zum Färben, Pflatschen und Drucken.* Die *Xanthogenester der Stärke* sind in der französ. Patentschrift 370505 beschrieben. Es sollen nun diese Xanthogenester der Stärke in wss. Lsgg. als Lösungsmittel für Sulfinfarbstoffe, wie Immedial-, Thional-, Thiogen-, Katigen-, Pyrrolfarben Verwendung finden. Die Xanthogenester lösen teilweise schon in der Kälte, besser aber beim Erhitzen Schwefelfarbstoffe, manche unter Reduktion. Dieses Lösungsvermögen ist nicht bedingt durch eine zufällige Ggw. von Sulfiden, wie Natriumsulfid, in den Xanthogenestern. Vielmehr verbleibt den Xanthogenestern die Lösungsfähigkeit auch, wenn man etwa darin vorhandene, als Nebenprodd. bei ihrer Herst. gebildete Sulfide durch wasserl. Superoxydverbb. zerstört. Die Lsgg. der Sulfinfarbstoffe in wss. Lsg. der Xanthogenester der Stärke lassen sich direkt zum Färben, Pflatschen und Drucken verwenden. Es ist dabei nicht nötig, daß die gesamte angewendete Stärke in Xanthogenester übergeführt wird; es genügt, wenn ein Teil davon umgewandelt ist.

Kl. 12c. Nr. 217187 vom 14/1. 1908. [21/12. 1909].

Victor Schütze, Riga, *Verfahren zur Gewinnung von großen, wohl ausgebildeten Krystallen aus heißgesättigten Lösungen ohne besondere Zusatzkrystalle.* Das Verf.

ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lsg. von zwei in entgegengesetzten Richtungen strömenden Wärmeschutzmitteln umflossen wird, wobei das eine nur einen Teil der Gesamtlänge des App. zu durchströmen braucht.

Kl. 12e. Nr. 217475 vom 12/1. 1908. [3/1. 1909].

Adolf Deters, Bremen, *Vorrichtung zum Reinigen von Luft oder anderen Gasen.* Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch im Gaszuführungsrohr angeordnete, über dessen lichte Weite ein geschlossenes Wasserhäutchen ausbreitende Düsen und einen Satz von konzentrischen, zweckmäßig um das Gaszuführungsrohr herum angeordneten gelochten Zylindern mit Zwischenlagen von Koks oder ähnlichem Filtermaterial, die das Gas von außen nach innen durchströmt.

Kl. 12i. Nr. 217308 vom 11/12. 1907. [23/12. 1909].

Jan Steynis, Paris, *Elektrischer Ozonapparat mit kühlbaren hohlen Elektroden.* Der App. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden von flachen Röhren gebildet werden, die in derselben Ebene im Zickzack über sich selbst gefalzt sind und in den so entstandenen Krümmungen als Kühlflächen wirkende gewellte Bleche tragen, so daß das zu ozonisierende Gas während seines Durchgangs durch die Ozonisationskammer abwechselnd elektrischen Entladungs- und Kühlflächen ausgesetzt ist, wodurch die Temp. des Gases vom Eintritt bis zum Austritt aus der Ozonkammer konstant gehalten wird.

Kl. 12k. Nr. 217272 vom 13/2. 1908. [23/12. 1909].

Walther Feld, Zehlendorf-Wannseebahn, *Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff aus Metallcyaniden.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallcyanide in trockenem oder feuchtem Zustande mit SS. oder S. abspaltenden Salzen erhitzt u. dabei gesättigten oder überhitzten Wasserdampf oder Wasserdampf enthaltende Gase über das Reaktionsgemisch leitet, wobei man Sorge trägt, daß während der Dest. die Reaktionsmasse nicht von wss. Fl. überdeckt wird. Ist die äußere Wärmezufuhr ausreichend, so kann man, statt Wasserdampf über das Reaktionsgemisch zu leiten, langsam k. oder h. W. oder W. enthaltende SS. oder S. entwickelnde Salze auf die erhitzte M. auftropfen lassen. Das Auftropfen des W. oder der wss. Fl. muß derart geregelt werden, daß die Reaktionsmasse nicht von der Fl. überdeckt wird, und daß das W. sofort beim Auftropfen der Fl. in Dampf verwandelt wird. Die Zufuhr muß derart stattfinden, daß der Reaktionsraum stets mit Wasserdampf oder mit Wasserdampf enthaltenden Gasen gefüllt bleibt. Man kann auch der Reaktionsmasse Verbb. zusetzen, welche beim Erhitzen W. abgeben. Als solche Mittel lassen sich basische oder neutrale Hydrate und Carbonate gewisser Metalle verwenden, welche Hydratwasser enthalten und bei der Reaktionstemp. mit der S. nur labile Verbb. eingehen. Wesentlich ist, daß stets eine genügende Menge Wasserdampf vorhanden ist, welcher als Träger für den entwickelten Cyanwasserstoff dient. Ein solcher Träger ist notwenig, damit nirgends in dem Reaktionsgemisch Herde von gesättigtem Cyanwasserstoffdampf entstehen können, wodurch die Entw. weiterer Dämpfe erschwert u. Zersetzungsvorgänge begünstigt würden.

Kl. 12o. Nr. 216906 vom 14/6. 1907. [21/12. 1909].

N. Zwingauer, Berlin, *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe aus schwefelhaltigen Fossilien wie Ichthyolschiefer.* Es hat sich gezeigt, daß man durch Dest. des *Ichthyolschiefers im Vakuum* vorteilhaft unter Anwendung von Wasserdampf ein Prod. von höherem spezifischen Gewicht und höherer Viscosität als durch trockene Dest. erhält. Das so aus dem Ichthyolschiefer erhaltene Prod.

stellt eine dicke, braune, nicht oder nur schwach riechende Fl., D. 1,000 und Viscosität 17,7 dar. Besonders bemerkenswert ist, daß es sich glatt und leicht sulfurieren läßt u. in guter Ausbeute schwefelhaltige Prodd. ergibt, die infolge ihres hohen Schwefelgehaltes von therapeutischem Werte sind.

Kl. 12o. Nr. 217189 vom 19/3. 1909. [21/12. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 208833 vom 28/7. 1906; C. **1909**. I. 1784.)

Otto Börner, Friedenau b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Präparates aus Perubalsam und Formaldehyd.* Ein Teil des gemäß dem Hauptpatent benutzten Alkohols wird durch *Glycerin* ersetzt. Hierdurch werden aus *Perubalsam* und *Formaldehyd* dauernd haltbare Lsgg. erhalten.

Kl. 12o. Nr. 217385 vom 4/2. 1908. [28/12. 1909].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Aminoaldehyden.* Zur Herst. von *Aminoaldehyden* werden *Aminocarbonsäureester*, zweckmäßig in Form von Salzen, der Einw. von nascierendem Wasserstoff in saurer oder neutraler Lsg. ausgesetzt. Das Verf. ist allgemeiner Anwendung fähig, und es ist möglich, mit seiner Hilfe die Aldehyde von primären Amino-, von Imino-, Nitril- und Tetraalkylammoniumverbb. herzustellen, und zwar sowohl die Aldehyde von aliphatischen wie auch die von aromatischen u. heterocyclischen Substanzen, welche den Stickstoff in Form von primärem, sekundärem oder auch polysubstituiertem Amin gebunden enthalten. Auch kann man von solchen Aminocarbonsäureestern ausgehen, welche mehrere Säuregruppen enthalten, also beispielsweise von Aminodicarbonsäureestern sowie den Sulfosäuren u. Aminocarbonsäureestern. Soweit es sich um aromatische u. heterocyclische Verb. handelt, kann die gegebenenfalls substituierte Aminogruppe entweder im Kern oder in der Seitenkette sitzen. Als Reduktionsmittel kommen alle diejenigen im Betracht, welche geeignet sind, in saurer, bezw. neutraler Lsg. Wasserstoff zu entwickeln, in erster Reihe also die Amalgame, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumpulver, Zinkstaub, Eisenfeile, Zinnchlorür etc.

Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Aminoaldehyd* aus *Glykokolläthylesterchlorhydrat* und von *Oxyphenylaminopropionylaldehyd* aus *Oxyphenylaminopropionester* (als Sulfat). Ferner ist erwähnt die Reduktion von *Asparaginsäureäthylester* zu *Asparaginaldehyd*, von *Serinmethylester* zu *Serinaldehyd*, von *Isoserinäthylester* zu *Isoserinaldehyd*, von *Phenylalaninäthylester* zu *Phenyl-α-aminopropionaldehyd*, von *α,β-Diaminopropionsäuremethylester* zu *α,β-Diaminopropionsäuremethylester*, von *Phenylaminoessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, zu *Phenylaminoacetaldehyd*, von *Pyrrolidincarbonsäuremethylester* zu *Pyrroldinaldehyd*. — Aus den Aminoaldehyden lassen sich leicht Kondensationsprodukte herstellen, u. zwar sowohl solche, welche durch Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle des Aminoaldehyds unter sich oder mit fremden Substanzen gebildet sind, als auch solche, welche durch innere Kondensation entstehen. So gelangt man beispielsweise vom Aminoacetaldehyd bekanntlich zu *Piperazinderivaten* und bei Ggw. von Oxydationsmitteln zum *Pyrazin*. Dabei ist es nicht erforderlich, die Aldehyde zuvor in Substanz zu isolieren, ja vielfach tritt die Kondensation bereits ohne weiteres ein. Andererseits ist es auch möglich, die Aminoaldehyde nach den an sich bekannten Verf. auf Oxyaldehyde, Ureide, Pyrimidine, Diazoverbb. etc. zu verarbeiten.

Kl. 16. Nr. 217309 vom 3/5. 1908. [29/12. 1909].

Norsk Hydro-elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Kristiania, *Verfahren zur Herstellung eines festen stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Düngemittels.* Dem

durch Auflösen von *Phosphaten* in *Salpetersäure* erhalten fl. Prod. wird calciniertes Calciumnitrat in der zur Bindung des überschüssigen W. erforderlichen Menge zugefügt.

Kl. 21h. **Nr. 217087** vom 23/7. 1907. [20/12. 1909].

„Diavolo" Elektrische Apparate-Bau-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Elektrischer Heizkörper mit in keramischen Kitt eingebettetem, schraubenförmig gewundenem Widerstand.* Die Schraubenwindungen des Widerstandes haben in der zur beheizten Fläche senkrechten Richtung einen größeren Durchmesser als in der zur Fläche parallelen Richtung, zu dem Zwecke, auf eine gegebene Fläche einen möglichst langen Widerstand zur Wrkg. gelangen zu lassen.

Kl. 21h. **Nr. 217394** vom 3/3. 1909. [28/12. 1909].

Poldihütte Tiegelgußstahlfabrik, Wien, *Elektrischer Induktionsofen.* Der Ofen hat eine die Ausdehnung der Schmelzrinne zulassende (außerhalb und innerhalb oder nur außerhalb oder innerhalb der Schmelzrinne angebrachte) Packung aus feuerfestem Material und ist dadurch gekennzeichnet, daß das Puffermaterial aus Asbestwolle oder ähnlichen leicht zusammendrückbaren, elastischen Stoffen besteht.

Kl. 22a. **Nr. 217266** vom 9/10. 1907. [21/12. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines orangefarbenen Lackfarbstoffs.* Das Verf. besteht darin, daß man die Diazoverb. des *1,2,4-Dinitranilins* (NH_2 in 1) mit *β-Naphthol* in mineralsaurer Lsg. kombiniert. Der Farbstoff kann als solcher oder mit Substraten in der sonst üblichen Weise in der Lackfabrikation Verwendung finden.

Kl. 22a. **Nr. 217277** vom 14/8. 1908. [24/12. 1909].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen.* Das Verf. zur Herst. von besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen besteht darin, daß man die Diazoverbb. aus den *Di-* u. *Trichloranilinen*, den *Mono-Di-* und *Trichloranilinsulfosäuren* mit *2,6-* oder *2,5-Naphthylaminsulfosäure*, bezw. *2,3,6-* oder *2,5,7-Naphthylaminsulfosäure* kombiniert. Die Herstellung der Farbstoffe kann in mineralsaurer oder schwach alkal. Lsg. erfolgen. Selbstverständlich kann die Herst. der Farbstoffe mit ihrer Ausfällung auf Substrat in einer Operation erfolgen. Die Farbstoffe ergeben orangegelbe licht- und säureechte Lacke, deren Nuancen nur wenig nach Gelb oder Rot hin voneinander abweichen.

Kl. 22b. **Nr. 216772** vom 17/11. 1908. [21/12. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminoanthrachinonen und deren Derivaten.* Man gelangt zu Benzoylaminoanthrachinonen und deren Derivaten, wenn man *Benzamid* oder seine Analoge mit Halogenanthrachinonen oder deren Derivaten unter Zusatz eines säurebindenden Mittels zweckmäßig bei Ggw. von Kontaktsubstanzen, wie Kupfersalzen, erhitzt. — *Benzoyl-α-aminoanthrachinon*, aus *α-Bromanthrachinon* und *Benzamid* durch Kochen mit Nitrobenzol, Natriumacetat und Kupferchlorid, krystallisiert in gelben Nadeln, deren Lsg. in konz. Schwefelsäure orange gefärbt ist. Das Prod. färbt ungebeizte Baumwolle in der Küpe in echten gelben Tönen an.

Kl. 22b. **Nr. 217395** vom 14/5. 1907. [28/12. 1909].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man bei der Kon-

densation von *4-Amino-2-methylanthrapyridon* mit *2-Halogen-* oder mit *2,6-* oder *2,7-Dihalogenanthrachinonen* hervorragend echte rote Küpenfarbstoffe erhält. Dieselben sind unl. in W., verd. SS. und Alkalien, wl. in den niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln, wie A., Bzl., Eg. Leichter l. sind sie in den hoch siedenden organischen Lösungsmitteln, z. B. Anilin, Nitrobenzol, Chinolin, aus denen sie sich auch krystallisieren lassen. Mit alkal. Hydrosulfitlsg. liefern sie braunrote Küpen, aus denen Baumwolle in roten Tönen angefärbt wird.

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *4-Amino-2-methylanthrapyridon* mit *2-Chloranthrachinon* oder mit *2,6-Dichloranthrachinon*. — Das *4-Amino-2-methylanthrapyridon* entsteht, wenn man *4-Chlor-2-methylanthrapyridon*, welches durch Erhitzen von *1-Acetamino-2-methyl-4-chloranthrachinon* über seinen F. erhältlich ist (vgl. Pat. 212204; C. **1909**. II. 667), mit wss. oder alkoh. Ammoniak unter Druck erhitzt, oder auch beim Erhitzen von *1-Acetamino-2-methyl-4-chloranthrachinon* mit Ammoniak unter Druck, wobei der Anthrapyridonringschluß und der Ersatz des Chlors durch die Aminogruppe in einer Operation erfolgt.

Kl. 22b. Nr. 217396 vom 29/12. 1907. [28/12. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 217395 vom 14/5. 1907; vorstehend.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen*. Es hat sich gezeigt, daß man zu den nach dem Hauptpatent erhältlichen roten Küpenfarbstoffen auch gelangt, wenn man *4-Halogen-2-methylanthrapyridon* mit *2-Amino-*, bezw. *2·6- oder 2·7-Diaminoanthrachinonen* kondensiert. Die Rk. verläuft hier noch leichter als bei dem Verfahren des Hauptpatents. Es genügt schon, das Gemisch der beiden Komponenten ohne Zuhilfenahme eines Kondensationsmittels in einem hochsiedenden Lösungsmittel, z. B. Chinolin, Methyldiphenylamin etc., auf dessen Kp., oder mit leichter sd. Mitteln, z. B. W., Phenol, Pyridin etc., unter Druck zu erhitzen, um die Farbstoffbildung zu bewirken. Zweckmäßig setzt man, um die sich abspaltende Salzsäure zu binden, der Reaktionsmasse z. B. Natriumacetat, Soda etc. zu. Man kann auch bei Ggw. von Kondensationsmitteln arbeiten. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *4-Chlor-2-methylanthrapyridon* mit *2-Aminoanthrachinon* und mit *2,6-Diaminoanthrachinon* sowie mit *2,7-Diaminoanthrachinon*.

Kl. 22c. Nr. 217397 vom 31/1. 1909. [28/12. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Gallocyaninreihe*. Es wurde gefunden, daß die bekannte Kondensation von *Gallussäure* u. ihren Derivaten, wie z. B. *Gallaminsäure*, *Gallussäureester*, *Gallanilid* etc., mit den Nitrosoverbb. aromatischer Amine wesentlich glatter verläuft, wenn man die Salzsäure in den bisher ausschließlich verwandten salzsauren Nitrosoverbb. durch solche SS. ersetzt, die mit den Nitrosokörpern der Amine oder den sich bildenden Farbstoffen (zweckmäßig mit beiden) swl. Salze bilden. Solche SS. sind z. B. Überschwefelsäure, Rhodanwasserstoffsäure, 1·5- u. 2·6-Naphthalindisulfosäure. Die Salze dieser SS. mit den gebräuchlichsten Nitrosoverbb. sekundärer u. tertiärer Amine, wie z. B. Nitrosodimethylanilin, Nitrosodiäthylanilin, Nitrosomonomethyl-o-toluidin, Nitrosomonomethyl- und -monoäthylanilin, Nitrosodimethyl- und -diäthyl-m-chloranilin etc., bilden fast durchweg prismenförmige Krystalle von gelblicher Farbe. Der große Vorteil des Verf. zeigt sich besonders deutlich in den Fällen, in denen nach den bisherigen Verf. nur Spuren eines Farbstoffes entstehen, z. B. bei der Darstellung des Farbstoffes aus *Nitrosodiäthylanilin* und *Gallussäure*, der hier in guter Ausbeute erhalten wird.

Schluß der Redaktion: den 17. Januar 1910.