Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II. Nr. 6. 11. August.

Apparate.

O. Wendler, *Universalwage „Superior“*. Beschreibung an Hand von Abbildungen der Einrichtung und Handhabung einer den Verhältnissen der Praxis angepaßten Wage zur Best. des W. in Butter, zum Abwägen von Rahm-, Butter- und Käseproben für die volumetrischen Beststt. nach dem Säure- oder Salverf. und zur Best. der D. einer jeden Fl. (Milch-Ztg. **38**. 242—43. 22/5. 269. 5/6. Leipzig. Lab. von Dr. N. GERBERS Co. m. b. H.) RÜHLE.

Heinrich Göckel, *Stativklemme und Bürettenstativ*. Bei der *Klemme* des Vfs. sind beide Backen ganz gleichartig gearbeitet und so gestellt, daß die eine Backe in die andere vollständig hineingeschraubt werden kann. Man kann so mit einer Klemme von großer Maximalspannweite auch Röhren vom kleinsten Durchmesser festklemmen (die kleinere Klemme ist für Gegenstände von 2—25 mm, die größere für solche von 5—65 mm Durchmesser hergestellt). Die Klemme findet Anwendung zu einem *Bürettenstativ*. Bei geteilten Geräten wird die Klemme stets unterhalb der Teilung angebracht. Das Hoch- und Niedrigstellen der Büretten geschieht mittels eines mit der Klemme fest verbundenen Stabes, der in einem dem Tellerstativ ähnlichen Stativ bis 35 cm über Tischhöhe verschoben werden kann. Statt des Dreifußes am Stativ wird auch eine Milchglasplatte geliefert, welche zum Aufschreiben der Ablesungen und zum Ausrechnen dient. — Zu beziehen von Dr. H. GÖCKEL, Berlin, NW. 6, Luisenstr. 21. (Chem.-Ztg. **33**. 574. 29/5.) BLOCH.

Ernst Murmann, *Kippapparat*. Der Vf. feilt oder bohrt, besonders bei Wasserstoffentwicklungsapparaten, einige cm unter der Einschnürung in die Steigröhre ein kleines Loch, durch welches das Gas in kleinen Blasen ruhig entweicht, wenn nach der Schließung des App. der Flüssigkeitsspiegel unter die Einschnürung gesunken ist. — *Porzellantiegel*. Zum besseren Schließen der Deckel schleift er diese mit feinem Carborund ab. Die rauhe Oberfläche neuer unglasierter Tiegel läßt sich leicht durch Abreiben mit Schmirgelpapier beseitigen. — *Rohrtiegel*. Zur rascheren Erhitzung u. *Filtration* ersetzt der Vf. den festen Siebboden durch einen Einlagboden, der auf einem schmalen Wulst allseits aufliegt. Darauf kommt der aufgeschwemmte Asbest u. dann die Deckplatte. — *Dreifuß*. Der Vf. bringt 6, besser 8—12 Stifte von $1^1/_2$—2 cm Länge u. 2—4 mm Dicke auf den Ring; auf sie kommt das Drahtnetz oder die Schale zu liegen, wodurch die Flamme das ganze Gefäß umspülen kann. — *Destillationsapparate*. Statt des Abschleifens der Glasröhren bläst oder feilt der Vf. am ausgezogenen Ableitungsrohr beim Beginn der Verengerung ein Loch ein. — *Leicht schmelzbare Legierung*. Der Vf. ersetzt in der WOODschen Legierung Blei durch äquivalente Mengen *Thallium*. Aus 2,248 Gew.-Tln. Cd, 3,570 Tln. Sn, 4,082 Tln. Tl und 12,510 Tln. Bi erhält man eine spröde Legierung, die bei 95° erweicht und bei 100° unscharf schm. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **12**. 145—46. 1/6. Pilsen.) BLOCH.

C. von Rechenberg, *Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck.* Der Vf. macht auf folgendes aufmerksam: Bei der üblichen Anordnung bei der Siedepunktsbest. unter vermindertem Druck — Siedekölbchen, Thermometer, Ansatzrohr, Vorlage, Manometer, Luftpumpe — wird die Temp. der Dämpfe im Siedekolben, der Druck aber nicht ebenfalls dort, sondern außerhalb des Dampfraumes beobachtet. Man nimmt hierbei an, daß im Siedekolben und am Manometer der gleiche Druck herrschen müsse. Das ist nur bedingt richtig, genau genommen nie. Druck und Temp. des Dampfes im Siedekolben sind in verschiedener Höhe über der Fl. verschieden, besonders bei lebhafter Verdampfung, was praktisch merkbar wird bei der *Destillation* von sehr hochsd. Körpern unter stark vermindertem Druck. Eine Drosselung des Dampfes im Siedekolben findet sehr häufig statt, bei Siedepunktsbestst. unter wenigen mm Druck in der Regel, und es bildet sich dann ein Druckunterschied zwischen Siedekolben und Vorlage heraus. Verbindet man z. B. den Siedekolben außer mit dem in üblicher Weise angebrachten Manometer unmittelbar mit einem zweiten Manometer, so kann der Druck im Kolben einen, auch mehrere mm höher sein, als das erste Manometer angibt. Die Größe dieser Druckdifferenz ist abhängig von der Destillationsstärke. Es zeigt, z. B. bei einem Siedekölbchen von 50—100 ccm und einem Ansatzrohr von 5 mm lichter Weite, wenn alle 2 Sekunden ein Tropfen überdestilliert, Pinen bei einem Destillationsdruck von 5 mm (Temp. 22,3°) einen Überdruck von 3—4 mm, Ölsäure bei einem Destillationsdruck von 4 mm (Temp. 199°) einen Überdruck von 3—4 mm. Bei einem Körper vom normalen Kp. über 200° entspricht aber eine fehlerhafte Beobachtung des Dampfdruckes von 5 statt 6 mm, also um 1 mm, einem Fehler von 3—5° in der Siedepunktsbest.

Es ist also der Siedekolben unmittelbar mit dem Manometer zu verbinden und dort, wo die Temp. des Dampfes beobachtet wird, auch dessen Druck festzustellen. Der Vf. verwendet Siedekolben, bei welchen gegenüber der Stelle des Ansatzrohres ein zweiter Ansatz angebracht ist, an welchen sich direkt das Manometer anschließt.

Die gewöhnlichen Bestst. des Kp. unter wenigen mm Druck dürften um viele Grade zu hoch sein. So geben E. Fischer und Harries (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2158; C. **1902**. II. 256) für *Glycerin bei vermeintlich 0,2 mm Druck den Kp. 143°* an. Nach Ramsay und Young ist aber die Temp. des gesättigten Glycerindampfes bei 0,23 mm Druck 118°. Danach dürfte im Kolben von Fischer und Harries ein Dampfdruck von etwa 3 mm geherrscht haben. Ähnlich verhält es sich mit den *Bestst. des Kp. im „Vakuum des Kathodenlichts"* von Krafft (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2583; **40**. 4779; C. **95**. II. 1031; **1908**. I. 343). So dürfte die Siedetemp. des *n. Heneikosans*, $C_{21}H_{44}$, zu 129° nicht einem Druck von 0 mm, sondern etwa 0,5 mm entsprechen.

Der Vf. wendet sich gegen die Bezeichnung eines Kp. unter keinem Druck, sowie gegen den Ausdruck Vakuumdestillation. Jede Verdampfung vollzieht sich unter dem Druck des eigenen Dampfes. Für den Kp. des *Quecksilbers* im Vakuum des Kathodenlichts zeigt nach Krafft das eben in das sd. Hg eintauchende Thermometer 174° an; ist das Thermometer 195 mm von der Oberfläche des sd. Hg entfernt (an der Übergangsstelle der Dämpfe in die Vorlage), so zeigt es nur 152° an. Nach Hertz hat gesättigter Hg-Dampf von 174° einen Druck von 7,5 mm, ein solcher von 152° einen Druck von 3,2 mm. In Wahrheit geschah die Dest. also unter einem Druck von 3,2—7,5 mm, während nahe der Luftpumpe ein Druck von etwa 0,001 mm angezeigt wurde. Das Temperaturgefälle von 22° der Dunstwolke im Siedekolben entsprach einem Druckgefälle von 4,3 mm. Nach Hansen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 210; C. **1909**. I. 513) ist die *Siedetemp. des Natriums unter vermeintlich 0 mm* Druck 418°; gesättigter Na-Dampf äußert aber bei 418° einen Druck von 1,94 mm.

Dampfdrucke von 0,001 mm und selbst von 0,1 mm, wenn sie wirklich im Siedekolben herrschen, sind für eine Dest. praktisch wertlos, weil der Dampf zu verd. und das Dest. zu minimal ist. Wichtiger ist es, den Siedekolben vor jeder Abkühlung zu schützen, z. B. den Kolben ganz in das Heizbad einzutauchen, so daß eben noch der Stand des Hg am Thermometer abgelesen werden kann. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 475—91. 21/5. Lab. von SCHIMMEL & Co., Leipzig-Miltitz.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Nordmeyer, *Physik und physikalische Chemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. **33**. 710—12. 1/7. 726—28. 6/7. 736—38. 8/6. Aachen.) BLOCH.

Hans Goldschmidt, *Berichtigung zu meiner Notiz: „Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in homogenen, gasförmigen Systemen".* (Vgl. Physikal. Ztschr. **10**. 206; C. **1909**. I. 1375.) Bei der Besprechung der NERNSTschen Theorie des „chemischen Widerstandes" sind dem Vf. zwei Inkorrektheiten untergelaufen, die richtig gestellt werden. Der „chemische Widerstand" wurde von NERNST wegen der aperiodischen Gleichgewichtseinstellung eingeführt; die NERNSTsche Auffassung ist mit der ARRHENIUSschen Vorstellung der „aktiven Molekeln" wohl vereinbar. (Physikalische Ztschr. **10**. 421—22. 15/6. [19/5.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Lehmann, *Die flüssigen Krystalle.* Kurze Darst. der Änderungen, die der Begriff „Krystall" im Laufe der Jahre durchgemacht hat. Ein *Krystall* ist eine Phase ohne Diskontinuität, die mindestens in bezug auf eine Eigenschaft anisotrop ist. Folgen biochemische und metaphysische Spekulationen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **12**. 184—86. 16/5.) W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Bose und **Dietrich Rauert**, *Experimentalbeitrag zur Kenntnis der turbulenten Flüssigkeitsreibung.* Die turbulente Flüssigkeitsreibung ist bisher nur am W. studiert („hydraulische Strömung"). Es ist die Frage, ob zwischen den Materialkonstanten für die POISEUILLEsche Reibung und für die turbulente Reibung Proportionalität besteht. — Beim W. ist der Logarithmus der reziproken Ausflußzeit dem Logarithmus des mittleren Druckgefälles proportional; für die turbulente Strömung gilt die Formel: $\ln \frac{1}{z} = a' + b \ln p$, für den POISEUILLEschen Zustand $\ln \frac{1}{z} = a'' + \ln p$. In der Nähe des Schnittpunktes bei der Geraden kann man schlecht experimentieren, da dort der eine Zustand leicht in den anderen überspringt. Doch kann der Schnittpunkt stets leicht berechnet werden.

Die Vff. stellen Messungen mit einem Reibungsgefäß an, das dem von WILLERS benutzten gleicht (Physikal. Ztschr. **10**. 244; C. **1909**. I. 1450; daselbst weitere Literatur). Untersucht werden *Wasser*, *Quecksilber*, *Äthylalkohol*, *Äthylacetat*, *Benzol*, *Toluol*, *Aceton*, *Chloroform* u. *Bromoform*; die zahlreichen Beststt. werden tabellarisch wiedergegeben, doch konnten sie noch nicht abschließend durchgerechnet werden. Eine strenge Proportionalität zwischen POISEUILLEscher und turbulenter Reibung besteht nicht, nur ein Parallelgehen. Die im POISEUILLEschen Zustand zähere Fl. kann im turbulenten Gebiet die dünnflüssigere erscheinen. (Physikal. Ztschr. **10**. 406—9. 15/6. [11/5.] Danzig-Langfuhr-Lissabon.) W. A. ROTH-Greifswald.

I. Traube, *Über Haftdruck- und Löslichkeitsverminderung von Salzen durch Nichtleiter.* Die osmotische Theorie hat bei der Erklärung der Löslichkeit und

Löslichkeitsbeeinflussung vollständig versagt, während alles einfach wird, wenn man den Haftdruck an die Stelle des osmotischen Druckes setzt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 86; C. **1909**. I. 243). Stoffe von größerem Haftdruck in W. (Salz etc.) vermindern die Löslichkeit von Stoffen mit geringerem Haftdruck (organische Stoffe etc.). Je größer die Haftdruckdifferenz ist, um so größer ist die Löslichkeitsverminderung. — Der Vf. vergleicht die Löslichkeitsverminderung von Salzen durch Nichtelektrolyte (ROTHMUND, Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 532; C. **1908**. II. 1148) mit den von ihm selbst bestimmten Oberflächenspannungen von 0,25-n. Lsgg. desselben Nichtelektrolyts. Er findet eine deutliche Parallelität. Untersucht man die Löslichkeit von CO_2, das einen wesentlich geringeren Haftdruck hat, als die von ROTHMUND untersuchten Salze Li_2CO_3, Ag_2SO_4 und $KBrO_3$, so verschiebt sich die Reihenfolge der Nichtleiter. — Ein gelöster Stoff setzt den *Binnendruck des Lösungsmittels* um so mehr herab, je geringer sein Haftdruck ist. Die Verminderung oder Erhöhung des Binnendruckes ist also bei der Löslichkeitsbeeinflussung das Ausschlaggebende. — Eine gleich konzentrierte Lsg. desselben Salzes zu beiden Seiten einer Membran ist nur dann im osmotischen Gleichgewicht, wenn nicht einseitig Stoffe zugegen sind, welche den Haftdruck des Salzes vermindern, ein Satz, der großes biochemisches Interesse hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2185—88. 26/6. [1/6.].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Billiter, *Über den absoluten Nullpunkt des Potentials.* FREUNDLICH u. MÄKELT haben die beim Fallen kleiner Teilchen durch Lsg. auftretenden elektrischen Strömungen als reibungselektrischen Vorgang aufgefaßt, während der Vf. früher eine elektromotorische Wirksamkeit der herabfallenden Metallteilchen angenommen hat (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 161; C. **1909**. I. 1220). Der Vf. hat die erstere Erklärungsweise ebenfalls früher in Erwägung gezogen, aber auf Grund eigener Verss. als haltlos nachgewiesen (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **113**. 861. 1904). Die Einwände, die FREUNDLICH u. MÄKELT gegen das absolute Nullpotential des Vf. anführen, sind daher nicht stichhaltig, vor allem da die anderen Methoden des Vf. bisher noch nicht widerlegt sind. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 439—40. 1/7. [10/5.].)

SACKUR.

R. Beutner, *Über neue galvanische Elemente.* Der Vf. hat unter Leitung von F. HABER galvanische Ketten untersucht, die aus festen Salzen bestehen, u. deren EMK. an der Berührungsstelle der festen Elektrolyte gelegen ist. Die Theorie u. die allgemeinen Resultate sind bereits von F. HABER mitgeteilt worden (Ann. der Physik [4] **26**. 947; C. **1908**. II. 1226). Es werden nunmehr eine Reihe von Messungen ausführlich veröffentlicht. Zur Messung der EMK. diente ein DOLEZALEKsches Elektrometer, die Salze wurden meist aufeinander gepreßt, so daß die Kette eine einzige feste Pastille darstellte. Die Temp. betrug bei den meisten Verss. 200—400°. Da der Temperaturkoeffizient stets sehr gering ist, so kann die EMK. der Kette nach der THOMSONschen Regel aus der Wärmetönung berechnet werden. In manchen Fällen konnte zwischen abweichenden calorimetrischen Werten der Wärmetönung auf Grund der elektrischen Messung eine Entscheidung getroffen werden. Die untersuchten Ketten sind die folgenden:

$Ag \mid Ag_2SO_4 \mid Na_2SO_4 \mid NaCl \mid AgCl \mid Ag$ . . .	310°	0,556	Volt
$Cd \mid CdSO_4 \mid Li_2SO_4 \mid LiCl \mid CdCl_2 \mid Cd$	235°	0,406	„
$Pb \mid PbCl_2 \mid SrCl_2 \mid SrF_2 \mid PbF_2 \mid Pb$	260°	0,300	„
$Pb \mid PbCl_2 \mid KCl \mid KF \mid PbF_2 \mid Pb$	310°	0,231	„

Das Einschieben von Zwischensalzen, die am stromliefernden Vorgang nicht Teil nehmen, darf nach der Theorie keinen Einfluß auf die EMK. ausüben. Auch dieses Ergebnis wurde durch zahlreiche Versuchsreihen bestätigt. Ferner ergibt

sich, daß an der Grenzfläche festes Salz | Lösung elektromotorische Kräfte bestehen, die ebenso wie die zwischen Elektrode und Lsg. nach der NERNSTschen Theorie von der Ionenkonzentration der Lsg. abhängen. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 433—39. 1/7. Inst. f. physik. u. Elektrochemie. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) SACKUR.

J. M. Schmierer, *Ein neues Verfahren zur Ermittlung der Spannung und des inneren Widerstandes bei galvanischen Elementen.* Die vom Vf. vorgeschlagene Methode, welche die anderen Verff. anhaftenden, durch den inneren Widerstand der Elemente verursachten Fehler vermeidet, beruht darauf, zwei Messungen vorzunehmen und aus den beiden Ausschlägen mittels einfacher Formeln Spannung und Widerstand zu berechnen. Vf. gibt außer der Beschreibung einige Beispiele für die in Fabriken, Laboratorien u. bei Installationsarbeiten brauchbaren Methoden. (Elektrochem. Ztschr. **16**. 67—72. Juni.) LÖB.

Friedrich Kuntze, *Die Elektronentheorie der Brüder Hermann und Robert Graßmann.* Der Vf. zitiert Stellen aus 1862 und 1881 erschienenen Werken von R. GRASSMANN, der die Gedanken zum Teil von seinem Bruder übernommen hat. Die Stellen behandeln Äther, Elektrizität, Licht, Wärme, Konstitution des Atomes u. dergl. in durchaus moderner Weise. (Physikal. Ztschr. **10**. 400—4. 15/6. [10/5.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Siegfried Hilpert, *Genetische und konstitutive Zusammenhänge in den magnetischen Eigenschaften bei Ferriten und Eisenoxyden.* Obwohl die höchsten Grade der Magnetisierbarkeit bei einem Element, beim Eisen, auftreten, braucht es sich hier nicht um eine atomistische Eigenschaft zu handeln, denn die Fe-Salze sind fast unmagnetisch; selbst binäre Verbb. mit anderen Metallen zeigen keine Permeabilität, die nur bei Mischkrystallen in gewissem Grade erhalten bleibt. Umgekehrt lassen sich aus unmagnetischen Elementen magnetische Legierungen herstellen, z. B. Mn-Cu-Al u. andere Mn-Legierungen (HEUSLER, Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 265; C. **1909**. I. 907). Die Existenz solcher Legierungen deutet auf die Möglichkeit hin, daß die Ursachen der magnetischen Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade rein chemischer Natur sein können; doch können auch rein physikalische Einflüsse entscheidend sein. Zur Unters. dieser Frage bilden die Metalle ein ungeeignetes Material, aussichtsreicher erscheinen die ferromagnetischen Oxyde. Hier handelt es sich darum, bestimmte chemische Kombinationen oder Gruppen aufzufinden, an deren Vorhandensein das Auftreten der magnetischen Eigenschaften gebunden ist, und ferner, festzustellen, ob diese Eigenschaften ähnlichen Umwandlungen wie beim Eisen unterworfen sind.

Magnetische Eigenschaften der Ferrite und des Eisenoxyduls. Die bekannten magnetischen Oxyde leiten sich durchweg vom Eisenoxyd her. Obwohl dieses selbst unmagnetisch ist, sind seine Verbb. mit Basen (Ferrite) teilweise stark magnetisch. Bei der Ausarbeitung des Schmelzdiagrammes (gemeinsam mit KOHLMEYER) zwischen *Calciumoxyd* und *Eisenoxyd* zeigte sich, daß 5 Verbb. auftreten: $3CaO, 1Fe_2O_3$; $3CaO, 2Fe_2O_3$; $1CaO, 1Fe_2O_3$; $2CaO, 3Fe_2O_3$ u. $1CaO, 3Fe_2O_3$. Magnetisch sind nur die drei letzten. Bleioxyd verhält sich anders als CaO; aus dem Schmelzdiagramm zwischen PbO u. Bleimetaferrit ist keine Andeutung einer Verb. zu entnehmen. — Im Gegensatz zum Schmelzfluß lassen sich durch Fällen in wss. Lsg. im allgemeinen nur Metaferrite, MeO, Fe_2O_3, herstellen; mit Ausnahme der Ferroverbb. hat sich Vf. lediglich mit diesen beschäftigt.

Kalium- u. Natriumferrite bilden Krystalle, die auch gegen ein starkes elektromagnetisches Feld indifferent sind; durch Schmelzen von Eisenoxyd mit Alkalicarbonaten lassen sich schwach magnetische Körper herstellen, die über 150° ihre Permeabilität verlieren. — Calcium- und Bariumferrite erhält man ent-

weder durch Fällung von Ferrichlorid mit Hydroxydlösungen (LIST) oder durch Erhitzen der Oxydgemische; die nach der ersten Methode gewonnenen Ndd. sind unter W. unmagnetisch; erst gegen 800° tritt Magnetisierbarkeit ein. Bei den nur gemischten Oxyden erfolgt das Magnetischwerden erst nach dem Schmelzen, obwohl die Verb. schon früher eintritt (gemeinsam mit KOHLMEYER). Calciumferrit schm. bei 1200°; erhitzt man über 160°, so verliert es seinen Magnetismus vollständig; beim Erkalten kehrt der ursprüngliche Zustand zurück. — *Magnesiumoxyd* gibt ebenfalls nur unmagnetische Fällungen, die erst beim Glühen magnetisch werden. — Auch *Zinkferrit* wird erst beim Glühen magnetisch. — Aus wss. Lsg. gefälltes *Bleiferrit* wird (wie auch das Oxydgemisch) erst über 700° magnetisch; bei 1000° sintert es zu einer harten M. zusammen, die bei etwa 200° einen magnetischen Umwandlungspunkt besitzt.

Die Darst. des *Manganoferrits* durch Fällung nach LIST gelang nicht; es entsteht augenscheinlich Ferromanganit. — *Cuproferrit*, durch Zusammenschmelzen von Cuprooxyd u. Eisenoxyd bei 1250° im N_2-Strom, bildet eine schön krystallisierte M. von schwach magnetischen Eigenschaften. — Weitaus stärker magnetisch sind die *Verbb. des Cupri-, Kobalto-* und *Ferrooxyds mit Eisenoxyd.* Sie zeichnen sich vor den anderen Ferriten durch die Fähigkeit aus, sofort aus wss. Lsg. in magnetischem Zustand auszufallen. Fällt man Cupro- u. Ferrisalz mit Alkali, so entsteht nach kurzem Kochen das Cuproferrit als schwarze, flockige M., die gegen 900° krystallinisch wird. Massive Stücke erhält man durch Sintern bei 1000° des unter hydraulischem Druck gepreßten Oxydgemisches. Leitfähigkeit u. Permeabilität sind von derselben Größenordnung wie beim Magneteisenstein; Umwandlungspunkt 280°. — *Kobaltferrit*, durch Fällen der wss. Lsg. von $Co(NO_3)_2$ und Eisenchlorid mit n. NaOH; bildet kolloidale Lsgg., wird aber durch NH_3 leicht wieder niedergeschlagen, ohne dadurch merkbar an Magnetisierbarkeit einzubüßen. Nach dem Trocknen bildet das Gel ein amorphes, schwärzliches Pulver, das bei 280—290° seinen Magnetismus vollständig verliert, um ihn beim Abkühlen in der ursprünglichen Stärke wieder zu erhalten. — *Ferroferrit*, aus Ferro- u. Ferrisalzlsg. durch NH_3 u. Aufkochen; feinkörniger, schwarzer Nd.; wird beim Erhitzen an der Luft rot; magnetischer Umwandlungspunkt 525° (WOLOGDINE).

Beim Zusammensintern von *Bleioxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd* in verschiedenen Mengenverhältnissen bei 900—1000°, erhält man ziemlich massive Stücke, die bei raschem Abkühlen mindestens ebenso stark magnetisch sind, wie das reine Cupriferrit, trotzdem dieses durch etwa 60% des schwach magnetischen Bleiferrits verd. ist. Der neugebildete Komplex ist nur bei hoher Temp. beständig; kühlt man innerhalb 5—6 Stunden die M. ab, so zeigt sie sich nur sehr schwach magnetisch; durch abermaliges Erhitzen auf 900° u. darauffolgendes Abschrecken läßt sich der frühere Zustand leicht wieder herstellen. Schmilzt man die M. bei 1300° zusammen, so schwindet die Permeabilität sofort. Trotz der hohen Permeabilität (etwa $^1/_3$ des Fe) ist die Substanz nahezu ein Isolator; ihr Widerstand ist um das 10^9-fache größer als der des Fe. — Aus den Unterss. ist zu schließen, das die Verbb. des Eisenoxyds stets dann magnetische Modifikationen bilden, wenn es in ihnen als Säure auftritt. — Daß das Eisenoxydul nicht der Träger stark magnetischer Eigenschaften ist, wurde durch mehrfache Verss. nachgewiesen.

Magnetisches Eisenoxyd erhält man nach MALAGUTTI durch Calcinieren von gefälltem Eisenoxyduloxyd und von organischen Fe-Salzen an der Luft. Wäre bei der *Entstehung aus Oxalat* oder *Acetat* die salzartige Natur des Ausgangsmaterials von Bedeutung, so hätte das Nitrat durch Calcinieren bei niedriger Temp. gleichfalls ein magnetisches Prod. liefern müssen, doch gab der Vers. ein negatives Resultat; es kommt also nur Oxydation in Frage. — Um festzustellen, welches der Oxyde zum magnetischen Oxyd führt, oxydierte man unter W. mit NH_3-Persulfat-

lsg. bezw. 30%ig. H_2O_2. Der aus $FeSO_4$-Lsg. durch NaOH gefällte weißgraue Nd. ist unmagnetisch; durch Persulfatlsg. wird er rot, bleibt aber unmagnetisch. Wird dagegen durch Schütteln an der Luft langsam oxydiert, so wird der Nd. unter starker Dunkelfärbung schwach magnetisch und ergibt mit Persulfat ein ebenso schwach magnetisches Oxyd. Je weiter man mit Luft oxydiert, desto stärkeren Magnetismus erzielt man. Der stärkste Grad wird erreicht durch Oxydation von frisch gefälltem Oxyduloxyd in sd. W. mit Persulfat; das so gewonnene hochrote Pulver scheint ebenso stark magnetisch zu sein wie das ursprüngliche Oxyduloxyd. Das magnetische Eisenoxyd verdankt dem Fe_3O_4 seine Eigenschaft; es ist ein *Ferriferrit*: $(2FeO)^+(2Fe_2O_3)^- + O = (Fe_2O_3)^+(2Fe_2O_3)^-$. Entsprechend seiner Zwangslagerung geht das Prod. beim Erhitzen in gewöhnliches Oxyd über. In analoger Weise läßt sich das Kobaltoferrit in *Kobaltiferrit* überführen; der Umwandlungspunkt bleibt unverändert 280°.

Gemeinsam mit HAUSER stellte Vf. fest, daß das HAUSERsche *Eisenoxyduloxyd*, $2FeO, Fe_2O_3$, in frischem Zustande ganz unmagnetisch ist. Durch H_2O_2 wird der schwarze Nd. in einen gleichfalls unmagnetischen, gelbroten verwandelt. Bewirkt man jedoch die Oxydation allmählich durch Luft, so wird der Nd. durch B. von Fe_3O_4 immer magnetischer; beim Oxydieren der trocknen Substanz an der Luft wird die Zwischenstufe Fe_3O_4 übersprungen. — Schließlich berichtet Vf. über die Oxydation des Ferrocarbonats, der auch ein großer Teil der magnetischen Eisenoxydlager seine Entstehung verdankt. Man gelangt zu schwarzem, magnetischem Oxyduloxyd, wenn man *Ferrocarbonat* in einem mit Steigrohr versehenen Kolben unter sd. W. erhitzt und bisweilen den Stopfen lüftet; durch fortgesetzte Oxydation entsteht magnetisches Eisenoxyd. Durch die Ggw. des CO_2 wird die Neigung des Oxyduls, mit dem Oxyd zu reagieren, sehr stark herabgedrückt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2248—61. 26/6. [8/6.] Charlottenburg. Metallhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

J. M. Eder, *Über optische Sensibilisierung und über die Lage des Empfindlichkeitsmaximums der Chlorsilbergelatine.* Der Vf. hat früher festgestellt, daß das Empfindlichkeitsmaximum des Chlorsilbers im Spektrum variabel ist, je nachdem man Glasprismen oder Gitterspektrographen verwendet, da Glasprismen im äußersten Violett Absorption zeigen. WENTZEL hatte auf Grund seiner Verss. dieser Ansicht widersprochen (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie **7**. 113; C. **1909**. I. 1456), doch mit Unrecht, da seine Versuchsanordnung zur Entscheidung dieser Frage ungeeignet ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **7**. 253—56. Juni. Wien.) SACKUR.

R. W. Wood, *Die selektive Reflexion monochromatischen Lichtes an Quecksilberdampf.* Quecksilberdampf hat eine starke, schmale Absorptionslinie bei 253,67 $\mu\mu$, der bei 253,93 $\mu\mu$ eine schwächere benachbart ist; in Dampf von größerer D. verschmelzen beide. Natriumdampf mit Natriumlicht beleuchtet, emittiert die absorbierten Wellenlängen diffus, aber unverändert. (Resonanzstrahlung, im Gegensatz zu Fluorescenzstrahlung, bei der eine Wellenlängenänderung auftritt.) Wenn die molekularen Resonatoren eng genug zusammen gedrängt werden, vereinigen sich die emittierten sekundären Wellen zu einer einzigen; das zerstreute Licht verschwindet, an seine Stelle tritt eine regelmäßige Reflexion des absorbierten Lichts. Bei Na-Dampf läßt sich die dazu erforderliche Dichte nicht erhalten, wohl aber bei Quecksilberdampf, der in Quarzgefäßen mit einem Druck von 20—30 Atmosphären erhalten werden kann. Der Vf. schließt einen Hg-Tropfen in eine dickwandige Quarzkugel mit prismatischer Wandung ein; die Kugel wird in einem Stahlrohr erhitzt und seitlich mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. Der Vf. findet, daß die

relative Intensität der Linie 253,67 $\mu\mu$ im Spektrum des reflektierten Lichts mit steigender Temperatur rasch zunimmt. Es wird nachgewiesen, daß diese erhöhte Intensität nicht durch eine diffuse Strahlung hervorgerufen wird.

Das *Bogenspektrum des Eisens* hat in dem untersuchten Gebiet eine Gruppe eng beieinander liegender Linien. Ersetzt man die Quecksilberlampe durch ein Eisenbogenlicht, so hat die metallisch reflektierte Eisenlinie eine um ca. 0,1 $\mu\mu$ kleinere Wellenlänge als die Quecksilberlinie; erst bei höherem Quecksilberdampfdruck wird eine zweite Eisenlinie stark reflektiert, die mit der Absorptionslinie des Quecksilbers fast zusammenfällt. In der Hitze reflektiert der Dampf unpolarisiertes Licht. Diese Tatsachen lassen sich erst erklären, wenn man die Absorption seitens einer sehr dünnen Schicht von Hg-Dampf von großer D. kennt.

Der Vf. glaubt, daß es weniger auf die Flächendichte der Resonatoren als auf die Plötzlichkeit des Aufhaltens der Welle ankommt. (Physikal. Ztschr. **10.** 425—29. 1/7.; Philos. Magazine [6] **18.** 187—93. [15/5.] Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. W. Wood, *Die Dämpfung von Quecksilberwellen.* Der Vf. will ein Reflexionsfernrohr konstruieren, bei dem der Parabolspiegel durch gleichförmige Rotation eines großen, flachen Beckens mit Quecksilber erzeugt wird. Dabei beobachtet er, daß selbst große Wellen im Quecksilber durch Überschichten mit *Glycerin* fast ganz beseitigt werden können. An Stelle des Glycerins kann auch *Kastoröl* verwendet werden. Der Vf. erzeugt Wellen in Quecksilber, indem er an einer Stimmgabel eine in die Fl. tauchende Glasspitze befestigt. Überdecken mit Glycerin läßt nur ganz wenige Wellen entstehen. Eingießen von Glycerin in die Capillardepression zwischen Trogwand und Quecksilber dämpft die von den Gefäßwänden ausgehenden Wellen vollständig. (Physikal. Ztschr. **10.** 429—30. 1/7.; Philos. Magazine [6] **18.** 194—95. [15/5.] Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

Heinrich Behrens, *Über magnetische Zirkularpolarisation in Metallen.* Frühere Verss. über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in dünnen Metallspiegeln hatten zu abweichenden Resultaten geführt. Der Vf. nimmt daher die Unters. dieser Erscheinung mit vollkommeneren Hilfsmitteln auf. Durch elektrische Zerstäubung von *Eisen* und *Kobalt* wurden ganz dünne Metallschichten auf Glas hergestellt, deren Dicke von der Größenordnung 10^{-5} cm betrug. Die Dicke der Schicht wurde durch Messung der Lichtabsorption bestimmt. Diese Spiegel wurden innerhalb eines starken Magnetfeldes in den Strahlengang eines Polarisationsapp. gebracht; als Lichtquelle diente ein enger Spektralbezirk, der aus dem Licht einer NERNSTschen Lampe oder einer Quecksilberlampe ausgeblendet war. Die Maximaldrehung pro Längeneinheit ergab sich für Eisen zu 206 000°, für Kobalt zu 197 000° für grünes Licht. Die Dispersion der Drehung verläuft bei beiden Metallen kontinuierlich, aber anomal, da die roten Strahlen stärker gedreht werden als die violetten. Für die Dispersionskurven ließen sich empirische Gleichungen aufstellen, die die Beobachtungen recht befriedigend wiedergeben. Bei einer gewissen Feldstärke erreicht die Drehung ein Maximum, das allerdings für jeden Spiegel eine andere Lage besitzt. Im Mittel beträgt diese Feldstärke bei Eisen 6000, bei Kobalt 4500 cgs, während frühere Messungen an Spiegeln anderer Herstellungsweise viel höhere Werte ergeben hatten. An Spiegeln von Nickel, Mangan und Chrom ließ sich keine magnetische Drehung nachweisen. Offenbar geht das Nickel bei der Zerstäubung in eine nichtmagnetische Form über. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **7.** 207—19. Mai. 221—45. Juni. Physik. Inst. d. Univ. Münster i. W.) SACKUR.

N. Stoyanow, *Bestimmungen der axialen Feldstärke einer Drahtrolle durch Wägung und ihre Anwendung zur Ableitung von absoluten Werten der Verdetschen Konstanten*

für einige Flüssigkeiten. Mit Bemerkungen von **W. Voigt.** Der erste Teil der Arbeit (Einfluß von Unregelmäßigkeiten der Form und Wicklung einer Drahtrolle auf ihre elektromagnetische Wrkg.) hat nur physikalisches Interesse. Die Rolle wird zur Best. der *elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene* benutzt, wobei das Rohr mit der zu untersuchenden Fl. (*Schwefelkohlenstoff*, *Benzol* u. *Nitrobenzol*) etwas länger ist als die sie umgebende stromdurchflossene, ca. 1 m lange Rolle. Das Rohr wird mit W. gekühlt; es ist am Ende mit Quarzgläsern verschlossen (Rechts- und Linksquarz), um auch mit ultraviolettem Licht arbeiten zu können. Doch benutzt der Vf. nur sichtbares Licht. Für CS_2 ist die VERDETsche Konstante für Na-Licht häufig bestimmt. Für die *Rotationsdispersion* haben VOIGT u. DRUDE Formeln abgeleitet, in die die Lagen der Absorptionsstreifen für die betreffende Substanz eingehen. Bei dem geringen Beobachtungsbereich (0,420—0,687 μ) ist bei allen drei Substanzen eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Formeln nicht möglich. Auch die Einführung einer zweiten Absorption bei unendlich kleinen Wellenlängen verbessert die Übereinstimmung zwischen dem Verf. u. den Formeln nicht wesentlich. (Physikal. Ztschr. **10**. 430—38. 1/7. [Februar.] Sofia-Göttingen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

L. Tschugajew, *Über anomale Rotationsdispersion.* Vf. hat bei einigen gefärbten Verbb., welche selektive Absorption zeigen und zugleich opt.-akt. sind, in recht prägnanter Weise die Erscheinung anomaler Rotationsdispersion feststellen können. Die Anomalie steht in innigem Zusammenhange mit der selektiven Absorption; schon aus theoretischen Gründen läßt sich erwarten, daß die Rotation in anomaler Weise mit der Wellenlänge des verwendeten Lichtes sich ändert, indem sie sehr groß wird, sobald die Wellenlänge in der Nähe einer Eigenwellenlänge der aktiven Substanz liegt. — Die Unters. wurde mit Hilfe eines LIPPICHschen Polarisationsapp. ausgeführt, zu dessen Beleuchtung spektral gereinigtes Licht einer Nernstlampe diente. Mittels einer geeichten Quarzplatte von bekannter Dicke wurde die Wellenlänge des benutzten Lichtstrahles kontrolliert.

Untersucht wurden: *l-Menthyldixanthogenid*, $(C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS)_2S_2$ (strohgelb), das *Thioanhydrid der l-Menthylxanthogensäure*, $(C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS)_2S$ (grünlichgelb) u. *l-Bornyldixanthogenid*, $(C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS)_2S_2$ (hellgelb). Die Resultate der in Toluollsg. bei 20° ausgeführten Messungen werden im Original durch Kurven veranschaulicht. (Abszisse: Wellenlängen; Ordinate: Drehungswinkel.) Es ergaben sich folgende Werte:

l-Menthyldixanthogenid. (9,404 g in 100 ccm Lsg.)

λ	656	589	527	486	478	472	466	461
$[\alpha]$	—182,8	—225,1	—271,0	—293,3	—293,4	—292,0	—288,0	—281,9

Thioanhydrid der l-Menthylxanthogensäure (5,657 g in 100 ccm Lsg.)

λ	684	657	622	603	548	527	516	506	498,5	491
$[\alpha]$	—48,5	—49,8	—49,6	—48,4	—34,3	—21,3	—11,8	—2,2	+5,0	+11,8

l-Bornyldixanthogenid. (4,154 g in 100 ccm Lsg.)

λ	657	589	548	527	498	485,5	478	466	451	446
$[\alpha]$	—36,6	—42,4	—44,1	—43,8	—39,0	—33,7	—29,6	—19,5	+2,7	+11,3.

In allen 3 Fällen steigen zunächst die Drehungsvermögen mit abnehmender Wellenlänge, erreichen ein Maximum und gehen dann wieder zurück; das Sinken der Drehungen erfolgt bedeutend schneller als das ursprüngliche Wachsen; in zwei Fällen findet sogar ein Wechsel der Drehrichtung statt. Die Lage des Maximums wird in hohem Grade durch die chemische Natur beeinflußt; auch ist sie sehr abhängig vom Lösungsmittel, und zwar scheint das Maximum nach dem roten

Ende des Spektrums verschoben zu werden mit dem Anwachsen des Refraktionskoeffizienten des zur Verwendung kommenden Lösungsmittels. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2244—47. 26/6. [14/6.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kais. Univ.) JOST.

B. Straßer, *Über den Einfluß von Verunreinigungen auf den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffes. (Vorläufige Mitteilung).* Die Intensitäten der ruhenden u. der bewegten Linien beim Dopplereffekt im Kanalstrahlenspektrum sind von der Reinheit des Gases abhängig. Der Vf. erhielt mit besonders sorgfältig behandelten Röhren die ruhende Linie kaum sichtbar oder überhaupt nicht. Bei der geringsten Verunreinigung tritt sie auf, und zwar um so stärker, je mehr Verunreinigung vorhanden ist; zugleich nimmt die Intensität der bewegten Linie und ihre Ablenkung ab. Gase von großem At.-Gew. sind von stärkerem Einfluß als solche mit kleinem. 1 Teil Argon auf 1 Teil Wasserstoff macht mehr aus als 20 Teile Helium. Das *Spektrum des Wasserstoff-Heliumgemisches* wird ausführlich beschrieben. — Wie gasförmige Zusätze wirken auch die von den Elektroden zerstäubten Teilchen. Die Zerstäubung nimmt mit der Zeit ab. Geht ein Strom 6 Stdn. durch ein Silberelektroden enthaltendes Rohr, so erhält man fast dasselbe Bild wie mit weit weniger zerstäubenden Aluminiumelektroden. Wegen der Kathodenzerstäubung erhält man den Effekt vor der Kathode schwerer als dahinter. (Physikal. Ztschr. **10**. 404—5. 15/1. [10/5.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Murmann, *Eine Explosion von altem Silberoxyd*, das seit Jahren zur Darst. von O gedient hatte, erfolgte unter rötlichem Lichtschein und Entw. eines grauen Rauches, wahrscheinlich infolge B. von Knallsilber durch NH_3. — Eine *Explosion erfolgte bei der Demonstration der Bildung von H-Gas aus in Papier eingewickeltem Na-Metall und Wasser.* Der Vers. läßt sich gefahrlos mit Magnesiumband in angesäuertem W. ausführen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **12**. 146. 1/6. Pilsen.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer, *Über die Bildung von Ozon durch ultraviolettes Licht.* Mit Rücksicht auf die Versuchsergebnisse von F. FISCHER u. BRAEHMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 940; C. **1906**. I. 1217) wendet sich Vf. gegen BORDIER u. NOGIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 354; C. **1908**. II. 1228), die die Ggw. von Ozon in der die Quarzquecksilberlampe umgebenden Luft bestreiten. In der Tat läßt sich das O_3 nicht nur qualitativ mit Tetramethylbasenpapier (F. FISCHER, MARX, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2555; C. **1906**. II. 846), sondern auch quantitativ durch Titration bestimmen; auch wurde das O_3 mittels fl. Luft kondensiert. Der Nachweis der Ozonbildung ist mithin vollkommen sicher. Wenn der O_3-Geruch auch in N_2- und CO_2-Atmosphäre beobachtet wurde, so spricht dies nicht gegen die Anwesenheit von Ozon; ersterer dürfte nicht frei von O_2 gewesen sein; CO_2 läßt sich sehr leicht unter B. von CO ozonisieren. Daß der Geruch nicht durch Glasröhren, wohl aber durch Metallröhren (die angewendete Erdung ist belanglos) aufgehoben wird, ist gleichfalls verständlich, da nur letztere das Ozon katalytisch zerstören. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2228—30. 26/6. [8/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Yogoro Kato, *Über die elektrische Leitfähigkeit und Dissoziation der Schwefelsäure in wässerigen Lösungen bei höherer Temperatur.* (Vergl. NOYES, MELCHER, COOPER, EASTMAN u. KATO, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 335; Journ. de Chim. physique **6**. 505; C. **1908**. I. 1661; II. 1323.) Bei höheren Tempp. als 25° sind bisher wenige genaue Messungen der elektrischen Leitfähigkeit gemacht worden.

Der Vf. hat auf Anregung von A. A. NOYES diejenige von wss. Legg. der reinen H_2SO_4 bei 18°, 100°, 156° und 218° gemessen. Er benutzte dazu eine Zelle, welche im wesentlichen der von NOYES und COOLIDGE (Ztschr. f. physik. Ch. **46**. 323; Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 134; C. **1904** I. 626. 979) verwendeten glich. Sie enthielt als zweite Elektrode einen am Boden festgemachten platinierten Platiniridiumzylinder; als Bäder wurden verwendet bei 18° und 100° Xylol, bei 156° ein Dampfbad von Brombenzol, bei 218° Naphthalin. Die Vorarbeiten und die Handhabung der Bombe sind im Original beschrieben. Die Endwerte der äquivalenten Leitfähigkeit zeigt nachstehende Tabelle:

Konzentration	18°	100°	156°	218°
0,0	383	891	1,176	1,505
0,5	372,5	707,7	644,5	586
2,0	353,9	571,0	536	563
10,0	(309)	(446)	(481)	533
12,5	301,3	434,9	475	529.

Bei der Berechnung des Ionisationsgrades wurde angenommen, daß die äquivalente Leitfähigkeit von $H^+ + HSO_4^-$, wenn sie vollständig ionisiert waren, gleich der von Essigsäure in unbeschränkter Konzentration sei, und daß der Dissoziationsgrad der S. in $H^+ + HSO_4^-$ gleich dem der HCl sei:

Temp.	Konzentr.	$\frac{100\,C_H}{C}$	$\frac{100\,C_{H_2SO_4}}{C}$	$\frac{100\,C_{HSO_4}}{C}$	$100\,C_{SO_4}$	$\frac{10^6\,C_H C_{SO_4}}{C_{HSO_4}}$
18°	1	185	1	13	86	12 200
	5	164	2	32	66	17 000
100°	1	136	2	60	38	860
	5	112	4	80	16	1 100
156°	1	108	3	88	10	130
	5	97	5	93	2	93
218°	1	97	3	97	0	—
	5	93	6	94	—1	—

Das Resultat wurde geprüft mittels der VANT HOFFschen Gleichung u. thermochemischer Daten. (Mem. Coll. Eng. Kyoto 1. 332—51. [1908].) BLOCH.

Robert C. **Wallace**, *Über die binären Systeme des Natriummetasilicats mit Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumsilicat; des Lithiummetasilicats mit Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariummetasilicat; und über das Dreistoffsystem Na_2O-Al_2O_3-SiO_2.* (Vgl. STEIN, Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 159; C. **1907**. II. 1216.) Vf. untersuchte die Systeme thermisch nach der Methode von TAMMANN u. mkr. mittels Dünnschliffen (von denen einige im Original wiedergegeben sind). Die Silicatschmelzen wurden in Probierröhren aus Kohle im TAMMANNschen Kohlerohrofen hergestellt. Das zur Messung der Temp. dienende Thermoelement (geeicht mit F. des Ni 1451°, des Au 1064°) wurde durch ein Porzellanrohr geschützt, welches mit einer dünnen Schicht aus Graphit und Teer oder mit einer Mischung aus 1 Teil Graphit, 3 Teilen Bleistiftgraphit und Gummi arabicum überzogen war.

System Na_2SiO_3-$CaSiO_3$. Zur Herst. der Schmelzen gab Vf. Na_2CO_3, $CaCO_3$ u. SiO_2 in kleinen Portionen in das zuvor 300° über den F. der Mischung erhitzte Kohlerohr. Die Wärmeeffekte waren gut zu erkennen. Die Krystallisation trat spontan, häufig auch ohne Unterkühlung, ein. Die Unterkühlung überschritt gewöhnlich nicht 12° u. erreichte nur ausnahmsweise 40°. *Natriumsilicat* (F. 1018°; Fasern, scheinbar große Sphärolithe; wahrscheinlich monoklin) und *Calciumsilicat*

(*Pseudowollastonit* (F. 1502°; D.^{18} 2,91) geben zwei Reihen Mischkrystalle, welche durch eine Lücke von 70—80% $CaSiO_3$ (Eutektikum 70% $CaSiO_3$ u. 1140°) getrennt sind. Jedes Konglomerat besteht, abgesehen von den in der Mischungslücke, aus unter sich homogenen Krystallen, deren Habitus sich von 0—70% $CaSiO_3$ sehr ändert (bei 20% $CaSiO_3$ dichtgedrängte Sphärolithe, bei 30—60% feinkörnig mit dendristischen Krystallithen, 65% regelmäßige sechsseitige, schwach doppeltbrechende Krystalle); *natriumhaltiger Pseudowollastonit*, 80—100% $CaSiO_4$ stark doppeltbrechende Prismen mit minimalem Auslöschungswinkel (Zwillingsebene parallel der Längsrichtung der Krystalle u. im Winkel von 2° mit der Auslöschungsrichtung). Die von KULTASCHEW (Ztschr. f. anorg. Ch. **35**. 187; C. **1903**. II. 12) angegebene Verb. $3Na_2SiO_3 \cdot 2CaSiO_3$ ist zu streichen. Ob das Maximum in der Schmelzkurve bei 58,8% $CaSiO_3$ u. 1175° einer Verb. $2Na_2SiO_3 \cdot 3CaSiO_3$ entspricht, bleibt ungewiß. Ferner zeigt die Schmelzkurve noch ein Minimum bei 20% $CaSiO_3$ und 932°.

System Na_2SiO_3-$SrSiO_3$. Lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei ca. 20% $SrSiO_3$ u. 875°. Habitus von 0—35% $SrSiO_3$ fächerförmige Prismen (dem Na_2SiO_3 ähnlich), 40% kleine Krystallithe, 70—100% feine, fächerförmig angeordnete Prismen ($SrSiO_3$-ähnlich) mit glänzendem Bruch. Als Glas (mit wenigen weißen Sphärolithen) wurde nur die Mischung mit 50% $SrSiO_3$ erhalten und auch diese nur bei der ersten Abkühlung. *Strontiumsilicat*, F. 1529°; doppeltbrechende, dem $CaSiO_3$ ähnliche Prismen. — *System Na_2SiO_3-$BaSiO_3$*. Lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei ca. 40% $BaSiO_3$ und 908°. Habitus bis 40% $BaSiO_3$ dem Na_2SiO_3 ähnlich, von 50—70° feinkörnig mit muscheligem Bruch, von 70—100% dem $BaSiO_3$ ähnlich; Auslöschung der Krystalle stets gerade. *Bariumsilicat*, F. 1490°; Vf. konnte im Gegensatz zu STEIN nur eine Krystallart erhalten; D.^{18} 4,44; die Polarisationsfarben schwächer als bei Ca- und $SrSiO_3$. — *System Na_2SiO_3-Li_2SiO_3*. Lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei ca. 45% Li_2SiO_3. Struktur bis 20% Li_2SiO_3 dem Na_2SiO_3, von 30% ab dem Li_2SiO_3 ähnlich. Die Viscosität der Li_2SiO_3-reicheren Schmelzen ist für Silicate ungewöhnlich gering. *Lithiumsilicat*, F. 1168°; glimmerartige Krystalle von hohem Brechungsindex u. sehr hoher Doppelbrechung mit Polarisationsfarben dritter und vierter Ordnung. D.^{18} 2,61.

System Na_2SiO_3-$MgSiO_3$. Mischkrystalle von 0—20 und 80—100% $MgSiO_3$, Gläser von 20—80% $MgSiO_3$ (wahrscheinlich infolge starker Abnahme der Krystallisationsgeschwindigkeit); das Glas enthielt bei 20, 30 und 80% $MgSiO_3$ viele kleine Sphärolithe (Abkühlungsgeschwindigkeit 400—300° in 1 Stde.). *Magnesiumsilicat* (monoklin-pyroxenische Modifikation), F. 1549°. — *System K_2SiO_3-Li_2SiO_3*. Reines Glas von 0—40% Li_2SiO_3, teilweise krystallisiert bei 50%, ganz krystallisiert als Li_2SiO_3-ähnliche Mischkrystalle von 60—100%.

System Li_2SiO_3-$CaSiO_3$. Mischkrystalle mit einer Lücke von 25—84% $CaSiO_3$; Eutektikum (D.^{18} 2,80) 50% $CaSiO_3$ u. 979°. — *System Li_2SiO_3-$MgSiO_3$*. Mischkrystalle mit einer Lücke von 50—75% $MgSiO_3$; Eutektikum 55% $MgSiO_3$ u. 876°. — *System Li_2SiO_3-$BaSiO_3$*. Mischkrystalle mit einer Lücke von 35—92% $BaSiO_3$; Eutektikum 78% $BaSiO_3$ u. 880°. — *System Li_2SiO_3-$SrSiO_3$*. Mischkrystalle mit einer Lücke von 22—92% $SrSiO_3$; Eutektikum 60% $SrSiO_3$ u. 1000°. Die $SrSiO_3$-reicheren Mischkrystalle sind fast alle Zwillingskrystalle; Spur der Zwillingsebene parallel der Längsrichtung der Krystalle; Auslöschungswinkel auf jeder Seite dieser Spur 1—2°. — Die von TAMMANN bei den Metallen gefundene Regel, daß der gesättigte Mischkrystall der Komponente mit höherem F. immer mehr von der andern Komponente enthält als der Mischkrystall der letzteren von der höherschmelzenden Komponente, besitzt bei den Silicaten keine oder nur eine beschränkte Gültigkeit. — Die *Molekularvolumina* der aus homogenen Mischkrystallen bestehenden Mischungen

von Li_2SiO_3 u. $CaSiO_3$, bezw. Li_2SiO_3 u. $BaSiO_3$ zeigen keine lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Die RETGERsche Regel trifft also nicht zu. Nur die aus zwei gesättigten Mischkrystallen bestehenden Konglomerate zeigen eine lineare Abhängigkeit.

System Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. Die Unters., welche nur der ersten Orientierung dienen soll, wurde wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten auf verhältnismäßig wenige Konzentrationen beschränkt, welche den binären *Systemen Na_2SiO_3-SiO_2, $NaAlO_2$-Al_2O_3*, u. *Al_2O_3-SiO_2*, sowie den Schnitten Na_2SiO_3-$NaAlO_2$, $NaAlO_2$-SiO_2, Nephelin-Na_2SiO_3, Sillimannit-Nephellin, Al_2O_3-Nephelin angehörten. Die Regel von MOROZEWICZ (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **18**. 215.) über die Krystallisation von Korund u. Sillimannit gilt für größere Abkühlungsgeschwindigkeiten nicht. Vf. beobachtete folgende Krystallarten: Korund, Sillimannit, Nephelin, Na_2SiO_3. Tridymit wurde nicht beobachtet. Ein großer Teil der Mischungen gab nur Gläser (SiO_2-reichere Schmelzen) oder konnte bis 1950° nicht zum Schmelzen (Al_2O_3-reichere Mischungen und 1 Teil der $NaAlO_2$-Na_2SiO_3-Gemenge) gebracht werden. *Natriumsilicat aus krystallisiertem Natriumsilicathydrat* gibt im Gegensatz zu dem aus *Soda u. Kieselsäure* (vgl. oben) zunächst Glas ohne eine Spur von Krystallisation u. krystallisiert erst nach wiederholtem (ganz nach 7-maligem) Erhitzen und Abkühlen. Na_2SiO_3 bildet mit SiO_2 und wahrscheinlich auch Al_2O_3 Mischkrystalle, deren Existenzgebiet infolge Glasbildung sehr eingeschränkt ist. — *Natriumaluminat*, $NaAlO_2$, bildet sich aus Al_2O_3 u. Na_2CO_3 bei 1100—1200°. Das geschm. Präparat (F. ungefähr 1800°) löst sich nur wenig in W., das nur auf 1200° erhitzte und gepulverte backt mit W. ähnlich wie Zement zusammen, während KAHLBAUMsches $NaAlO_2$ vollständig in W., nach dem Erhitzen auf 1200° (15 Min. lang) langsam, aber ebenfalls vollständig in h. W. l. ist. — *Korund*, Al_2O_3, bildet Mischkrystalle mit Na_2O (durchsichtige, hexagonale Tafeln; D. 3,23; unl. in Säuren, h. H_2SO_4; nach 3-stündigem Schmelzen mit $KHSO_4$ gehen nur Spuren Al_2O_3 in Lsg.) — *Sillimannit*, Al_2SiO_5, bildet mit SiO_2, sowie Al_2O_3 Mischkrystalle. — *Nephelin*, $NaAlSiO_4$, (F. 1260°; D. 2,59) bildet Mischkrystalle mit einem Überschuß an SiO_2, $NaAlO_2$ (bis mindestens 50%; F. ungefähr 1800°), bezw. Al_2O_3. Nephelin u. Sillimannit bilden keine lückenlose Reihe von Mischkrystallen; es muß für diese eine Kurve monovarianten Gleichgewichts existieren. — Schmelzen der Zus. $NaAlSi_2O_6$ (*Natriumleucit*) und $NaAlSi_3O_8$ (*Albit*) gaben nur glasige Prodd.

Über die Wirkung der Mineralisatoren. Bei 950° wurde durch *Natriumwolframat* das Krystallisationsvermögen von Albit- u. Nephelinglas an der Berührungsfläche stark vergrößert, die Krystallisationsgeschwindigkeit im Glase selbst aber wenig verändert. (Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 1—48. 30/6. [24/4.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

F. E. Weston und **H. R. Ellis**, *Über die Wirkung von Aluminiumpulver auf Kieselsäure und Borsäureanhydrid.* Das feinste Al-Pulver reagiert auf B_2O_3: 1. Bei Anwendung von B_2O_3, das durch ein Sieb von 14 400 Maschen pro Quadratzoll gegangen war, in der Kälte bei Zündung mit BaO_2 und Mg-Band, wenn die Mischung im Verhältnis $Al_2 : B_2O_3$ hergestellt war, während für das Verhältnis $Al_2 : 2B_2O_3$ schwache Rotglut erforderlich ist.

2. Bei Anwendung von B_2O_3, das durch ein Sieb von 3600 Maschen ging, fand die Rk. nur nach Erwärmen statt, für $Al_2 : B_2O_3$ bei Mg-Zündung und 300°, für $Al_2 : 2B_2O_3$ nach längerem Erhitzen auf schwache Rotglut. Die Reaktionsprodd. lassen sich schwer isolieren, so daß die Rk. weder zur Gewinnung von B, noch von BCl_3 (aus $2AlCl_3 + B_2O_3$) geeignet ist. Die Arbeit enthält ausführliche Versuchsresultate. (Elektrochem. Ztschr. **16**. 44—47. Mai. 76—77. Juni.) LÖB.

G. Eberhard, *Über das Bogenspektrum des Yttriums.* Der Vf. hat das Bogenspektrum des reinen Yttriums und verschiedener Yttriumfraktionen aufgenommen und seine Resultate in einer ausführlichen Tabelle mit denen von KAYSER und EXNER und HASCHEK verglichen. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung befriedigend, nur in den Intensitäten der einzelnen Linien treten erheblichere Abweichungen auf. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **7**. 245—53. Juni 1909. [16/12. 1908] Potsdam.) SACKUR.

H. Malfatti, *Beiträge zur Kenntnis des Eisensulfids.* III. (II. vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 133; C. **1908**. I. 1029.) Während die Darst. des Kalium- und Ammoniumsulfoferrates Schwierigkeiten bietet, verläuft die B. der Ca-, Ba- u. Na-Salze sehr glatt, die Darst. des Mg-Salzes hingegen gelang dem Vf. nicht. Zur Darst. des *Calciumsulfoferrates*, $CaFe_2S_4$, leitet man in überschüssige Kalkmich H_2S, filtriert und trägt in diese klare Lsg. von CaS eine Lsg. von $FeCl_3$ ein, so zwar, daß die Reaktionsfl. auf Phenolphthalein stets alkal. reagiert (sonst enthält der Nd. Ferroverbb.); man trocknet, preßt und erhält einen Kuchen von blauschwarzer Farbe mit rötlichem Reflex, der neben geringen Mengen Mutterlauge anscheinend noch gebundenes W. enthält, das im H-Strom bei 100° nicht wegzubringen ist. Bei höherer Temp. tritt Zers. ein. Ein lockeres, mit A. gewaschenes und im H-Strom getrocknetes *Kaliumsulfoferrat* verbrannte mit explosiver Heftigkeit. Der Vf. schließt aus diesen Verss., daß allen durch *Fällung von Ferrisalzen mit löslichen Schwefelmetallen* entstandenen Eisensulfiden ein *sulfoeisensaures Salz* der Formel FeS_2Me zugrunde liegt, auch dann, wenn die Fällung in der einfachsten Weise vorgenommen wird. — So leicht sich das Kaliumsulfoferrat aus alkoh. Lsg. darstellen läßt, so wenig gelingt es, dieses in wss. Lsg. zu erhalten; es ist gegen W. zu empfindlich und spaltet damit leicht K_2S ab, welches dann die zurückbleibenden Anteile des Sulfoferrats löst unter B. von grünen Lsgg., welche vermutlich den grünen Körper $Fe(SK)_3$ oder ein Hydrat davon enthalten. Bei einem Überschuß von K_2S tritt aber nicht Lsg. ein, sondern im Gegenteil, grüne Lsgg. werden durch K_2S wieder gefällt unter Ausscheidung von FeS_2K. Es spricht also nur wenig dagegen, daß das *Eisensulfhydrat* eine schwache S. ist und obige Eisensulfide ihre unl. Salze sind. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 352—56. 20/4.) BLOCH.

O. Angelucci, *Über ein Doppelsalz von Thoriumnitrat und -oxalat.* Bei der Elektrolyse des Thoriumnitrats (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 196; C. **1907**. II. 1391) beobachtete Vf. das Auftreten beträchtlicher Mengen von Gas, vorwiegend von N. Da RAMSAY in den sich aus Thoriumnitratlösungen entwickelnden Gasen CO_2 beobachtet hatte, hat Vf. festzustellen gesucht, worauf die B. dieses Gases zurückzuführen wäre. Weil geringere Mengen von Thoriumnitrat keine Gasentw. zeigten, prüfte Vf. eine von etwas gel. Gas durch Erwärmen befreite Lsg. von 5 kg Thoriumnitrat, D. 2,25—2,3 und fing etwa 1 Jahr das sich bildende Gas auf. Die beim Erhitzen der wss. Lsg. der ursprünglichen Verb. ausfallende unl. Verb. erwies sich als *Thoriumoxalat*, $Th(C_2O_4)_2, 2H_2O$. Aus den weiteren Best. von HNO_3, H_2O und ThO_2 ergab es sich, daß es sich um das *Doppelsalz*, $6Th(NO_3)_4, Th(C_2O_4)_2, 48H_2O$, handeln dürfte, und daß das aus konz. Thoriumnitratlsgg. sich entwickelnde CO_2 durch Spaltung des Thoriumoxalats entsteht und nicht radioaktiven Wrkgg. zuzuschreiben ist. Auch weitere Verss. mit den vom Doppelsalz befreiten Mutterlaugen der Lsgg. bestätigten, daß die Gasentw. durch die Ggw. des beschriebenen Doppelsalzes bedingt ist, und daß es sich um keine radioaktive Erscheinung handelt, da ja sonst eine ständige Gasentw. stattfinden müßte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 526—30. 16/5. Organ.-chem. Lab. Turin.) ROTH-Cöthen.

H. Alders und A. Stähler, *Zur Kenntnis der Bleiphosphate.* Anknüpfend an die Beobachtung von STÄHLER und SCHARFENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3869; C. **1906**. I. 197), daß der beim Versetzen von wss. Bleisalzlsgg. mit Natriumphosphat entstehende Nd. von Bleiphosphat anfänglich aus mehreren Arten von Krystallen bestand und erst bei längerem Kochen einheitlich wurde (tertiäres Salz), haben Vff. die Darst. der 3 Bleiphosphate, sowie deren Umwandlungen experimentell studiert.

Tertiäres Bleiphosphat, $Pb_3(PO_4)_2$. Fällt man h., wss. Lsgg. von Bleinitrat oder Bleiacetat mit überschüssigem Na_2HPO_4, so enthält das entstehende amorphe, weiße Pulver Alkali inkludiert. Arbeitet man dagegen (MITSCHERLICH) mit überschüssigem, schwach essigsaurem Bleiacetat, so läßt sich eine Alkaliinklusion nicht mehr beobachten; bei Zimmertemp. bildet sich in diesem Falle fast nur das in Prismen krystallisierende sekundäre Phosphat, in der Siedehitze das reine, tertiäre Salz. Der pulverige Nd. des letzteren zeigt u. Mk. keinerlei krystallinische Form. Durch 5- bis 6-stdg. Kochen mit viel W. läßt sich auch das in der Kälte gefällte sekundäre Salz vollständig in ein tertiäres Phosphat überführen; die ursprünglichen Krystalle erscheinen alsdann u. Mk. zu winzigen Splittern zertrümmert; die Fl. enthält Pb u. Phosphorsäure. — *Sekundäres Bleiphosphat*, $PbHPO_4$. Gießt man zu einer sd., etwas verd. $PbNO_3$-Lsg. h., ca. 25%ig. H_3PO_4 in geringem Überschuß, so scheiden sich Krystalle des sekundären Salzes ab, die u. Mk. die Gestalt rhombischer Blättchen und Prismen zeigen. — *Primäres Bleiphosphat*, $Pb(H_2PO_4)_2$. Kocht man (BERZELIUS) sekundäres Phosphat mit 33%ig. H_3PO_4, bis Lsg. eingetreten ist (Temp. ca. 220°), so bleibt die Fl. beim Erkalten zunächst klar; schließlich bilden sich vereinzelte körnige Krystalle, die zur Analyse nicht ausreichten. Die Reindarst. des primären Salzes gelingt dagegen, wenn man sekundäres Phosphat in 90%ig., h. H_3PO_4 löst und die Lsg. krystallisieren läßt. Nach nochmaligem Umkrystallisieren der abgeschiedenen Nadeln aus konz. H_3PO_4 und wiederholtes Behandeln mit absol. Ä. (der mit konz. H_3PO_4 mischbar ist) erhält man die reine Verb. in feinen, ziemlich luftbeständigen Nadeln; wird durch W. schon in der Kälte zers., leichter beim Kochen, indem es zunächst in das sekundäre, dann in das tertiäre Salz übergeht. In Essigsäure (50%) ist das primäre Salz unl.; ll. in verd. HNO_3; durch konz. HNO_3 wird es vollkommen zers., wobei sich anscheinend Bleinitrat abscheidet. Konz. Salzsäure löst erst beim Kochen vollständig; beim Erkalten scheidet sich ein Doppelsalz von tertiärem Bleiphosphat u. Bleichlorid ab. Auch Kali- und Natronlauge lösen das Salz leicht; Ammoniak verwandelt es bei längerem Digerieren in tertiäres Salz. Aus den Lsgg. in HNO_3 fällt NH_3 stets das tertiäre Salz, eine Eigenschaft, die das primäre Phosphat mit dem sekundären und tertiären teilt. H_2S und Schwefelalkali zers. leicht unter B. von Bleisulfid. Beim Erhitzen auf dunkle Rotglut verliert die Verb. so viel W., als dem Übergang in Bleimetaphosphat entspricht.

Existenzbereich der drei Bleiphosphate bei Gegenwart von H_3PO_4 in steigender Konzentration. Nach 6-stdg. Kochen von 1,1544 g $PbHPO_4$ mit 250 ccm W. erwies sich der Bodenkörper (1,0233 g) als $Pb_3(PO_4)_2$. Der Vers. zeigt, daß tertiäres Bleiphosphat nur bei Phosphorsäure sehr geringer Konzentration bestehen kann, da in 100 ccm des Filtrates nur 0,0318 g P_2O_5 vorhanden waren. Als Gegenprobe kochte man tertiäres Phosphat mit einer verd. Phosphorsäure dieses Gehaltes; die angewandten 0,7465 g $Pb_3(PO_4)_2$ ergaben als Bodenkörper 0,7435 g $Pb_3(PO_4)_2$. Dies beweist, daß das tertiäre Salz bei dieser H_3PO_4-Konzentration noch ziemlich beständig ist. — Analog dem letzteren Verf. wurden weitere Beststt. gemacht, indem das sekundäre Salz mit Phosphorsäure gekocht wurde, die bis zu 15 g H_3PO_4 in 100 ccm Lsg. enthielt. Aus den Unterss. ist ersichtlich, daß sich bis zu dieser Konzentration stets sekundäres Salz bildet, welches innerhalb dieses

Bereiches keinerlei Tendenz zeigt, in tertiäres oder primäres Phosphat überzugehen; die gewonnenen Zahlen sind in einer Tabelle zusammengestellt. — Um bei noch größeren H_3PO_4-Konzentrationen das Verhältnis von Bleioxyd zu H_3PO_4 bestimmen zu können, löste man sekundäres Salz in h. S. bekannten Gehaltes (Temp. nicht über 190°) und analysierte den auskrystallisierenden Bodenkörper, der zuvor mit absol. Ä. behandelt wurde. Es wurden SS. mit 1—90% H_3PO_4 angewendet; aus den erhaltenen Zahlen, die im Original tabellarisch angeordnet sind, geht hervor, daß die B. des primären Phosphats erst beginnt, wenn die Konzentration der S. 70—75% erreicht hat. Vff. veranschaulichen die gewonnenen Ergebnisse durch eine Kurve (Abszisse % H_3PO_4, Ordinate % PbO), aus der deutlich zu ersehen ist, daß das tertiäre Salz nur bei minimalen S.-Konzentrationen bestehen kann; schon bei 0,0469% H_3PO_4 (= 0,0340% P_2O_5) beginnt das sekundäre Salz sich zu bilden, das dann erst in sehr konz. S. (ca. 70% H_3PO_4) in das primäre übergeht. Hieraus ist erklärlich, daß bei gewöhnlichen Fällungen das tertiäre Salz nicht allein entsteht, sondern häufig ein Gemenge von $Pb_3(PO_4)_2$ u. $PbHPO_4$ ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2261—70. 26/6. [11/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

W. Herz und **Alfred Bulla**, *Der Einfluß der Temperatur auf die Hydrolyse der Wismuthaloide* (cf. Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 387; C. **1909**. I. 1084). Bei 50° treten dieselben Bodenkörper wie bei 25° auf. *Wismutchlorid.* Die Gleichgewichtskonstante $[BiCl_3]/[HCl]^2$ steigt auch bei 50° mit der Bi-Konzentration etwas an (0,025—0,039). Die Hydrolyse geht mit steigender Temp. zurück. — *Wismutbromid.* Das Hydrolysengleichgewicht ist von der Temp. so gut wie unabhängig. — *Wismutjodid.* Die Hydrolyse schreitet auch hier so langsam vor, daß Vff. auf die Unters. verzichteten. (Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 59—62. 30/6. [28/4.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Arrigo Mazzucchelli und **Enrico Pantanelli**, *Komplexe Ozosalze des Titans.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 265. 349; C. **1907**. II. 1394. 1484.) Aus einer w. Lsg. von frisch gefälltem TiO_4H_4 in wenig Oxalsäure fällt nach Zusatz von überschüssigem H_2O_2, A. und Ä. ein rotgelbes Öl, das bei mehrtägigem Stehen unter absol. A. fest wurde, sehr hygroskopisch ist und nach dem Aufbewahren über H_2SO_4 der Formel: $(TiO_2)_2(C_2O_3)_2O = O_2Ti<\begin{smallmatrix}C_2O_4\\C_2O_4\end{smallmatrix}>TiO$ entsprach, sich aber leicht zers. und schon mit reinem W. Hydrolyse erleidet. Von weiteren Persalzen konnten Vff. noch das *Salz* $O_2TiC_4H_4O_6, 2KC_4H_5O_6, 10H_2O$, wenig hygroskopisches, leichtes Pulver, in W. langsam l. unter teilweiser Zers., darstellen, indem sie, ähnlich dem Verf. von ROSENHEIM und SCHÜTTE (Ztschr. f. anorg. Ch. **26**. 254; C. **1901**. I. 608), Acidum titanicum von MERCK mit Kaliumditartrat im Verhältnis $TiO_2 : 2KHC_4H_4O_6$ kochten, die beim Einengen gewonnene, gelatinöse M. mit MERCKschem Perhydrol, mehr als dem Verhältnis $TiO_2 : H_2O_2$ entspricht, behandelten und schließlich mit A. fällten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 518—22. 16/5.) ROTH-Cöthen.

Otto Hauser und **L. Finckh**, *Über Plumboniobit.* Vff. berichten über die Unters. eines aus Deutsch-Ostafrika stammenden Minerals. Es ist ein Niobat u. kennzeichnet sich durch seinen beträchtlichen Pb-Gehalt, wie durch seine ganze Zus. als selbständige Spezies. Vff. schlagen die Bezeichnung Plumboniobit vor Das Mineral findet sich zusammen mit großen Glimmertafeln und Uranpecherz, sowie dessen Zersetzungsprodd. in Granitpegmatitgängen; es ist pechglänzend, dunkelbraunschwarz, an den Kanten rötlich durchscheinend, im Dünnschliff braun durchsichtig und u. Mk. amorph, durchzogen von heller bräunlichen Adern schwach

doppelbrechender Neubildungen. Auch erdige Bestandteile machen sich gelegentlich bemerkbar; doch ist die Hauptmenge vollkommen homogen. Die Stücke zeigen Andeutungen von Krystallflächen, manche auch eine etwas hellere Oberflächenfarbe; D.^{16} 4,801—4,813; Härte 5—5,5; Bruch grobmuschelig; Strich lederbraun. Beim Erhitzen erglimmt das Mineral nicht. Es wurden 3 Analysen ausgeführt (eine von KLÜHS): 46,15% Nb_2O_5; 1,18 Ta_2O_5; 1,20 TiO_2; 13,72 UO_3; 0,15 SnO_2; 0,06 ThO_2; Spur ZrO_2; 14,26 Y_2O_3; 0,28 Al_2O_3; 7,62 PbO; Spur CuO; 5,70 FeO; 0,11 MnO; 3,05 CaO; 6,38 H_2O; 0,22 N_2, He; 0,19 CO_2. Die Analysenmethode wird eingehend beschrieben. Helium ist anscheinend nur in spärlicher Menge vorhanden, was bei einer so uranreichen Substanz einigermaßen auffallend ist.

Aus der Berechnung der Analysen geht hervor, daß ein Pyroniobat vorliegt; die vierwertigen Basen sind dabei in Form der zweiwertigen Radikale UO^{II} usw. in Rechnung zu setzen, wogegen kein zwingender chemischer Grund vorliegt. Die geringe Menge Titansäure ist zweifellos als isomorphe Beimischung in Form von Metatitanat enthalten. Für die Grundmasse des Minerals ergibt sich die Formel: $\left\{\begin{matrix} R_2^{II}Nb_2O_7 \\ R_4^{III}(Nb_2O_7)_3 \end{matrix}\right\}$, worin $\begin{matrix} R^{II} = Fe, Pb, Ca, UO \\ R^{III} = Y, Yb, Gd, Al \end{matrix}$. Auch bei dieser Berechnung verbleibt ein Rest von ca. 1% ungesättigter S.; dies erklärt sich dadurch, daß das Mineral u. Mk. Anzeichen einer geringfügigen Zersetzung trägt. Zwischen den Molekülen $R_2^{II}Nb_2O_7$ und $R_4^{III}(Nb_2O_7)_3$ besteht kein deutliches stöchiometrisches Verhältnis; beide können sich, wie im Samarskit u. Yttrotantalit, offenbar isomorph vertreten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2270—74. 26/6. [8/6.] Berlin. Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch. u. Geol. Landesanst.) JOST.

A. Gutbier und **L. v. Müller**, *Studien über Rhodium.* Anschließend an GUTBIER, RIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1437; C. **1909**. I. 1798) teilen Vff. Unterss. über die *Trennung des Rhodiums von den Halogenen mittels Hydrazin* mit. Um die Ggw. von NaOH oder KOH zu vermeiden, benutzte man statt des Sulfats Hydrazinhydrat, das die Rh-Verb. glatt zu Metall reduziert; als Analysensubstanzen wurden Chloropentamminrhodiumchlorid, $Rh(NH_3)_5Cl_3$, u. das entsprechende Bromobromid, $Rh(NH_3)_5Br_3$, verwendet. Durch Arbeiten mit nicht zu stark konz. Lsgg. läßt es sich leicht erreichen, daß das Metall sich während der Reduktion nicht als tief schwarzes, amorphes Pulver, sondern in Form der prächtig glänzenden Metallflitter (l. c.) abscheidet. Am besten wird die Best. folgendermaßen ausgeführt: Man löst die Substanz in viel h. W. (für die Cl-Verb. auf 0,1—0,2 g 150—200 ccm, für die Br-Verb. mehr), setzt 10%ige Hydrazinhydratlsg. in geringem Überschuß hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade. Nun beginnt die Reduktion unter Gasentw., die bald an Geschwindigkeit zunimmt, und plötzlich scheidet sich das Rh als Metallspiegel ab, während intensiver Geruch nach NH_3 auftritt. Bei fortgesetztem Erhitzen löst sich der Spiegel in kleinen, metallglänzenden Flittern los; die Gasentw. hört allmählich ganz auf. Man erhitzt alsdann im bedeckten Becherglas auf einem Asbestteller noch längere Zeit zum Sieden, filtriert u. wäscht mit h. W. aus. Der Nd. wird erst kurze Zeit an der Luft, dann in H_2-Atmosphäre geglüht und im O_2-freien CO_2-Strom erkalten gelassen. In dem mit den Waschwässern vereinigten Filtrat fällt man das Halogen in der üblichen Weise als Halogensilber. Vff. führen viele Analysenzahlen an, welche die Brauchbarkeit der Methode dartun. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2205—7. 26/6. [3/6.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Organische Chemie.

C. Paal und **Wilhelm Hartmann**, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe.* VII. *Die Reduktion des Äthylens.* Anschließend an PAAL, GERUM, ROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2273. 2282; **C. 1908. II.** 677. 678) haben Vff. das Äthylen der katalytischen Reduktion mittels H_2 u. *flüssigem Palladiumhydrosol* unterworfen. Werden gleiche Volumina Äthylen u. H_2 in einer Hg als Sperrfl. enthaltenden Gasbürette mit einer wss. Lsg. des PAAL-AMBERGERschen kolloidalen Pd zusammengebracht, so tritt schon bei gewöhnlicher Temp. rasch Volumenverminderung ein, und der Prozeß ist beendigt, wenn das ursprüngliche Gasvolumen auf die Hälfte zurückgegangen ist:

$$C_2H_4 \text{ (1 Vol.)} + H_2 \text{ (1 Vol.)} = C_2H_6 \text{ (1 Vol.)}.$$

Die beobachtete Volumenabnahme ist demnach gleich der Menge des entstandenen *Äthans.* Noch rascher erfolgt die Reduktion in dem mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelrohr; erst wenn C_2H_4 und H_2 verbraucht sind, gelangt die Rk. zum Stillstand. — Für die Verss. diente als H_2-Überträger ein Präparat von kolloidalem Pd, in welchem in trocknem Zustand 67,0% Pd enthalten waren. Das C_2H_4 wurde aus A. und H_2SO_4 gewonnen und mit verd. NaOH u. W. gewaschen; es enthielt ca. 98 Vol.-% Äthylen (bestimmt durch Absorption in Bromwasser).

Zur Ausführung des Verf. leitete man 25 ccm C_2H_4 in die mit Hg gefüllte Bürette u. saugte eine Lsg. von 0,0746 g kolloidalem Pd (0,05 g Pd) in 10 ccm W. ein. Wegen der Löslichkeit des C_2H_4 in W. fand innerhalb 10—12 Min. eine Abnahme bis auf 23,8 ccm statt. Als hierauf 25 ccm H_2 hinzugelassen wurden, begann sofort die Hydrogenisation. Um die adsorbierende Oberfläche der Pd-Lsg. zu vergrößern, wurde die Bürette annähernd horizontal gelegt und während der ersten 10 Min. mit der Hand geschüttelt. Nach 2 Min. waren 2,4, nach 8 Min. 13,4, nach 45 Min. 24 und nach 70 Min. 24,4 ccm H_2 verbraucht; eine weitere Abnahme erfolgte nicht. Da die eingeführten 25 ccm Äthylen 24,5 ccm reines C_2H_4 enthalten, so entspricht die Volumenabnahme genau der angewandten Äthylenmenge. — Der zweite Vers. wurde mit Hilfe eines Schüttelrohrs von 79 ccm Inhalt ausgeführt; bei gleicher Menge des Katalysators (0,05 g Pd) unterwarf man 150 ccm eines Gemisches gleicher Raumteile C_2H_4 und H_2 der Rk. Die Menge des absorbierten H_2 betrug nach 6 Min. 10,4, nach 119 : 37, nach 224 : 57,4, nach 279 : 73,3 und nach 314 Min. 73,6 ccm. Es entstanden 65,9 ccm Äthan (Theorie 66,15).

Bei einem dritten Vers. wurde derselbe App. und dieselbe Pd-Lsg. benutzt, nachdem sie 2 Tage an der Luft gestanden hatte; auch in diesem Fall verlief die Hydrogenisation des Äthylens zu Äthan quantitativ. — Um zu prüfen, ob die Wirksamkeit des für diese beiden Verss. verwendeten fl. Pd-Hydrosols bei längerem Stehen an der Luft eine Veränderung erfährt, wurde ein weiterer Vers. mit diesem Hydrosol ausgeführt, nachdem es 17 Tage im locker verschlossenen Proberöhrchen aufbewahrt worden war; das Volumen der wss. Pd-Lsg. betrug 15 ccm. Unter fortwährendem Schütteln waren nach 2 Stdn. ca. 50 ccm verbraucht; über Nacht erfolgte in dem in Ruhe befindlichen App. eine Volumenabnahme von ca. 23 ccm, u. während des folgenden, 5-stdg. Schüttelns eine solche von 5,3 ccm; mehr wurde nicht aufgenommen. Auch bei diesem Vers. ließ sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen gefundenem und berechnetem Wert feststellen. — Der Verlauf der Äthanbildung während der ersten 60—70 Min. bei den Verss. 1, 3 u. 4 ist im Original durch abgebildete Kurven veranschaulicht (Abszisse : Zeit in Minuten, Ordinate : absorbierter H_2 in ccm). Man sieht hier den Einfluß des Schüttelns im

steilen Ansteigen der Kurve. In Vers. 4 zeigt sich besonders der Einfluß des Alterns der kolloidalen Pd-Lsg., deren schwächere katalytische Wrkg. sich durch allmählicheres Ansteigen der Kurve ausdrückt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2239 bis 2244. 26/6. [6/8.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Motooki Matsui, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Iminoäther.* Der Vf. prüfte, ob H_2S auf Iminoäther in ähnlicher Weise wirkt wie W., nämlich unter B. von *β-Thiosäureestern.* In der Tat verläuft die Rk. nach I.

$$\text{I.}\quad R\cdot C(:NH)\cdot OR' + H_2S = R\cdot CS\cdot OR' + NH_3,$$
$$\text{II.}\quad R\cdot CS\cdot OR' + NH_3 = R\cdot CS\cdot NH_2 + R'OH,$$

also entsprechend der Einw. von H_2S auf substituierte Amidine. Läßt man die äth. Lsg. bei der Einw. von H_2S auf den Iminoäther längere Zeit stehen, so verschwinden die den β-Thiosäureester charakterisierende gelbe Färbung und der unangenehme Geruch allmählich und es krystallisieren *Thioamide* aus. Diese entstehen auch aus den β-Thiosäureestern selbst mit alkoh. NH_3. Die Rk. I. ist also nur Zwischenrk., die Endrk. ist II. Mit W., Alkalien oder SS. tauschen die β-Thioester den S gegen O aus und gehen in die gewöhnlichen *Ester* über; deshalb war dem Vf. eine Verseifung der Thioester nicht möglich. — *β-Thioessigsäureester*, $CH_3CS\cdot OC_2H_5$; man leitet in eine äth. Lsg. des Iminoessigäthers trockenen H_2S, bis der Iminoäther vollständig verschwunden ist u. wäscht aus der gelblichen Lsg. den H_2S mit W. aus; gelbliche, flüchtige, sehr unangenehm riechende Fl., Kp. 105 bis 110°; unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln; reagiert mit konz. HNO_3 sehr heftig unter B. von Essigsäureäthylester; gibt mit $AgNO_3$ Ag_2S u. Essigester; Bleinitrat reagiert erst in der Wärme stärker. Zur S-Best. wurde die Substanz im HOFMANNschen Fläschchen unter konz. $AgNO_3$ zers. Die äth. Lsg. gibt bei längerem Stehen Thioacetamid. — *β-Thiopropionsäureäthylester*, $CH_3CH_2CS\cdot OC_2H_5$; aus Iminopropionsäureäther und H_2S; gelbe, sehr unangenehm riechende Fl., Kp. 128—130°; gibt mit alkoh. NH_3 nicht Thiopropionamid. — *β-Thiobenzoesäureäthylester*, $C_6H_5CS\cdot OC_2H_5$; aus Iminobenzoeäther u. H_2S; gelbe, unangenehm riechende Fl.; gibt mit alkoh. NH_3 Thiobenzamid. (Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**. 285—89. [1908].) BLOCH.

F. Bodroux und **F. Taboury**, *Einwirkung einiger Organomagnesiumverbindungen auf das Methyl-2-pentanon-4.* Das Methyl-2-pentanon-4 greift die Organomagnesiumverbb. energisch an. Die Rk. ist bei den Äthyl-, Propyl- u. Isobutylmagnesiumverbb. von einer regelmäßigen Entw. von Äthan, Propan u. Isobutan, bei der Phenylmagnesiumverb. von einer B. von Bzl. begleitet. Nach der Zers. des Reaktionsprod. mit verd. HCl erhält man neben unverändertem Ausgangsmaterial den zu erwartenden tertiären A. in einer Ausbeute von 40—60%, den diesem A. entsprechenden Äthylen-KW-stoff und geringe Mengen höher sd. Prodd. Die Äthylen-KW-stoffe konnten, ausgenommen beim Phenylmagnesiumbromid, nicht in reiner Form isoliert werden, da ihre Kpp. demjenigen des Methylpentanons zu nahe lagen. — *Dimethyl-2,4-hexanol-4*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$, aus Äthylmagnesiumjodid, farblose Fl., $Kp._{750}$ 151—153°, $D.^{15}$ 0,830, $n_D^{18} = 1,4286$. — *Dimethyl-2,4-heptanol-4*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, aus Propylmagnesiumbromid, farblose Fl., $Kp._{750}$ 170—171°, $D.^{20}$ 0,826, $n_D^{18} = 1,4318$. — *Trimethyl-2,4,6-heptanol-4*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, aus Isobutylmagnesiumbromid, farblose Fl., $Kp._{758}$ 180—182°, $D.^{21}$ 0,823, $n_D^{18} = 1,4334$. — *Methyl-2-phenyl-4-pentanol-4*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_3$, aus Phenylmagnesiumbromid, farblose Fl., $Kp._{18}$ 125—128°, $D.^{18}$ 0,952, $n_D^{16} = 1,5157$. — *Methyl-2-phenyl-4-penten*, $(CH_3)_2CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH_3$, farblose Fl., $Kp._{738}$ 216—220°, $Kp._{18}$ 111—115°, $D.^{16}$ 0,909, $n_D^{16} = 1,5231$. — *Dimethyl-2,4-hepten-6-ol-4*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot$

$CH:CH_2$, aus Allylmagnesiumbromid, farblose Fl., $Kp._{753}$ 180—182°, $D.^{21}$ 0,823, $n_D^{19} = 1,4443$. Die Rk. ist von einer Entw. von Propylen begleitet. Allylmagnesiumjodid gibt schlechte Resultate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1675—77. [21/6.*].)

DÜSTERBEHN.

Alexander Findlay und **Evelin Marion Hickmans**, *Der Einfluß von Oxy- und Alkoxygruppen auf die Verseifungsgeschwindigkeit.* Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London **87**. 747; C. **1905**. II. 236). In Fortsetzung der früheren Unters. wurden folgende Werte bei 25° in W. (K_W) und in 30%ig. A. (K_A) bestimmt:

	K_W	K_A
Glykolsäureäthylester	75	54
Milchsäureäthylester	63,5	38
α-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester	40,1	27
γ-Oxy-γ-phenylbuttersäureäthylester	[16,5]	11,0
Phenylpropionsäureäthylester	[6,9]	3,05
Propionsäureäthylester	5,3	2,4
β-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester	[4,9]	3,3
Phenylessigsäuremethylester	27,4	11,2.

Die in [ ] stehenden Werte konnten wegen zu geringer Löslichkeit der Ester in W. nicht gemessen werden, sondern wurden durch Rechnung aus den Werten der anderen Reihe abgeleitet. Wegen der großen Geschwindigkeiten wurden die Messungen durch Best. der Leitfähigkeiten nach dem Verf. von WALKER (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 157; C. **1906**. II. 996) ausgeführt. Aus den gefundenen *Verseifungskonstanten* folgt die Beschleunigung der Verseifungsgeschwindigkeit durch den Eintritt einer Phenylgruppe; enthält aber die Stammverb. ein Hydroxyl, so vermindert ein eintretendes Phenyl die Geschwindigkeit. Auf der anderen Seite wird die Konstante durch Einführung eines HO· fast auf das Zwölffache gesteigert, wenn nicht durch anwesendes C_6H_5· der fördernde Einfluß vermindert wird. Es besteht also ein deutlicher Antagonismus zwischen HO· u. C_6H_5·, wenn diese in die gleiche Molekel eingeführt werden. Ein Zusammenhang zwischen den Verseifungskonstanten der Äthylester u. den Affinitätskonstanten der entsprechenden SS. ist nicht zu erkennen.

α-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester, aus der S. bei 9—10-stdg. Erhitzen mit absol. alkoh. HCl, $Kp._{20}$ 156°. — *β-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester*, $Kp._{9-10}$ 135°. — *γ-Oxy-γ-phenylbuttersäurelacton*, $C_{10}H_{10}O_2$, aus Benzoylpropionsäure bei der Reduktion mit Na-Amalgam, F. 35—36°, liefert beim Erhitzen mit absol. alkoh. HCl *γ-Oxy-γ-phenylbuttersäureäthylester*, farblose Fl., $Kp._{12}$ 152—153°. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1004—11. Mai. Birmingham. Univ. Chem. Departm.) FRANZ.

C. F. Cross und **E. J. Bevan**, *Das Molekular- und das Lösungsvolumen von kolloidalen Kohlenhydraten.* I. TRAUBE hat gezeigt (LIEBIGS Ann. **290**. 43; C. **96**. I. 638), wie man durch Verwendung der Dichtezahlen einen Einblick in die molekulare Konstitution von Verbindungen bekommen kann. Die Vff. wenden diese Methode auf kolloidale *Kohlenhydrate* an. *Feste wasserfreie Stärke* hat die D. 1,654; hieraus ergibt sich das Grammolekularvolumen zu 98,5. Für *lösliche Stärke* erhält man aus den Zahlen von BROWN und MORRIS und von MILLAR 92,6—93,3 als molekulares Lösungsvermögen. Berechnet man mit Hilfe der von TRAUBE ermittelten Konstanten das molekulare Lösungsvolumen für die Formel $C_6H_{10}O_5$, so ergibt sich nach Addition der Konstante für das Kovolumen (12,4) der Wert 115. (Hierbei ist angenommen, daß in der Formel 3 Sauerstoffatome in Hydroxylgruppen, ein Atom als Carbonyl-O und das letzte ätherartig gebunden vorkommen.) Dieser Wert weicht sehr von den tatsächlich beobachteten Werten

ab. TRAUBE nimmt an, daß in Lsgg. von Monosen und Biosen, die sonst mit der Aldehyd-Carbonylgruppe formuliert werden, die CHO-Gruppe nicht mehr in gewöhnlicher Form, sondern hydratisiert in der Form $\cdot CH(OH)_2$ vorhanden ist; dadurch reduziert sich dann das Volumen auf $5,5 - 2 \times 0,4 = 4,7$. Wenn man in der Stärke dies Minimalvolumen von 0,4 für die 5 O-Atome annimmt, erhält man den Wert 111, also immer noch eine starke Abweichung vom mittleren beobachteten Wert 93. Feste wasserfreie Stärke mit der D. 1,650 hat ein Molekularvolumen 98,2, ebenfalls ein abnorm hoher Wert. Man kann annehmen, daß die Stärke, wenn sie als „lösliche Stärke" vorliegt, durch Ringbildungen in hohem Grade verändert wird und eine sehr komplizierte Konstitution erlangt.

Bei der *Cellulose* sind die experimentellen Schwierigkeiten bei der Ermittlung des Lösungsvolumens bedeutend. Die strukturlosen amorphen Formen aus Lsgg. von Cellulosederivaten entsprechen noch am meisten dem Zustand, in dem sich die gel. Cellulose befindet. Die Beststt. der D. führten zu Zahlen, die den bei der Stärke erhaltenen ähnlich sind. Das Volumen der Cellulose ist in diesem Falle erheblich kleiner, als eine polymerisierte Dextrose oder ein Hexoseanhydrid erwarten ließe. Die Vff. sind der Ansicht, daß die gewöhnlichen Anschauungen über die Konstitution dieser natürlichen strukturlosen Kolloide nicht haltbar sind. Sie stellen eine cyclische Formel mit C_6 als „typische Einheit" auf; diese „Einheitsmoleküle" sollen sich bei der Cellulose zu Gruppen C_6—C_6 zusammengeschlossen haben. Die Anomalien bezüglich des Volumens stehen hiermit im Einklang. DE MOSENTHAL hat (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 443; C. **1907**. II. 687) Dichtebeststt. von Lsgg. von Cellulosederivaten vorgenommen. Die Vff. finden unter Benutzung seiner Resultate, daß ein *Dinitrat* in Acetonlsg. 8,1 ccm pro Grammolekül des Nitrats, und ein Nitrat mit 13,2% N 10,2 ccm pro Grammolekül einbüßt. Die nacheinander in das Molekül eingeführten NO_3-Gruppen nehmen ein gleiches Molekularvolumen ein, das 26,8 ccm beträgt; bei Nitraten von anderen Verbb. mit Alkoholcharakter dagegen wird das Volumen der NO_3-Gruppe von der 1. bis zur 3. kleiner. Vielleicht findet auch hier Öffnung und Schließung von C-Ringen statt. — Die Vff. beabsichtigen, das Vol. der Cellulose in Cu-Ammoniaklsg. und die DD. der mercerisierten Cellulosen zu bestimmen; auch sollen Hydrocellulosen, Lignocellulosen und andere Stoffe untersucht werden.

I. **Traube** gibt eine Besprechung der Methoden zur Best. der *Atomvolumina* und Kovolumina und schließt sich im allgemeinen den obenstehenden Ausführungen von CROSS und BEVAN an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2198—2204. 26/6. [3/5.].)

BUGGE.

K. A. Hofmann und **H. Wagner**, *Anwendung der Theorie der Komplexionen auf die Reaktionsfähigkeit von Quecksilbercyanid gegen Silbersalze und gegen Alkalihydroxyde.* Die Vff. haben früher gezeigt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 317. 1628; C. **1908**. I. 817; II. 43), daß sich Quecksilbercyanid mit Silbersalzen unter B. von Silbercyanid umsetzt. Diese Umsetzung ist nicht vollständig, es entsteht in der Lsg. ein Komplexsalz, dessen Anion die Formel $Hg(CN)_2X'$ besitzt. Die Dissoziation dieses Anions hängt von der Natur der Gruppe X' ab. Ist X ein starker Ionenbildner, wie NO_3, so ist das Komplexion beständiger, als wenn X ein schwacher Ionenbildner wie NO_2 oder Acetat ist. Daher erhält man beim Vermischen von Quecksilbercyanid mit Silberacetat oder Nitrit viel mehr Silbercyanid als beim Umsatz mit Silbernitrat. Die Komplexkonstante: $k = \frac{Ag^{\cdot} \cdot CH_3CO_2' \cdot Hg(CN)_2}{Hg(CN)(CO_2CH_3)}$ wird bei 15° zu 0,0005 gefunden. Infolge der starken Komplexbildung mit NO_3-Ionen ist Quecksilbercyanid in KNO_3-Lsgg. weit löslicher als in W. Auch mit den Anionen OH' bildet das Quecksilbercyanid Komplexe. Aus Löslichkeitsbeststt. von $Hg(CN)_2$ in Alkalihydroxyden, aus Gefrierpunktsbeststt. und Leitfähigkeitsmessungen wird

übereinstimmend geschlossen, daß die Konsante: $k = \frac{Hg(CN)_2OH'}{Hg(CN)_2 \cdot OH'}$ etwa den Zahlenwert 1,5 besitzt. Sodalsg. löst infolge ihrer Hydrolyse ebenfalls merkliche Mengen von $Hg(CN)_2$.

Die komplexen Cyanionen stehen auch mit freien Cyanionen in einem Dissoziationsgleichgewicht, sie lassen sich daher in den komplexen Lsgg. durch alle Stoffe, die mit CN' reagieren, z. B. Silberionen, nachweisen. Es tritt in diesen Lsgg. z. B. B. von Isopurpurat, Benzoin etc. ein, während diese in den reinen $Hg(CN)_2$-Lsgg. ausbleibt. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 441—47. 1/7. [18/5.] Chem. Lab. der Kgl. Akad. der Wissenschaften. München.) SACKUR.

John Kerfoot Wood und **Emma Alexander Anderson**, *Die Konstitution der Salze der Barbitursäure.* Wenngleich es von vornherein als sehr wenig wahrscheinlich angesehen werden mußte, daß die stark saure Natur der Barbitursäure (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1831; C. **1907**. I. 539) etwa auf die B. von Ureidomalonsäure zurückzuführen sei — hiergegen spricht schon die Zus. der Salze —, wurden doch Verss. gemacht, die Ureidomalonsäure zu Vergleichszwecken herzustellen. Als Ausgangsmaterial wurde hierzu zunächst Cyanacetylharnstoff ausgewählt; da dieser aber durch HCl in Cyanessigsäure und Harnstoff gespalten wird und beim Erhitzen mit W. wie bei der Einw. von Alkali (TRAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1381; C. **1900**. I. 1272) in 4-Amino-2,6-dioxypyrimidin übergeht, so wurden *Harnstoff* mit *Malonsäure* u. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt. Das hierbei entstehende Gemisch von Prodd. kann durch Krystallisation aus W. in drei Teile zerlegt werden: die am leichtesten l. Fraktion ist *Barbitursäure*, die am wenigsten l. *Ureidomalonamid*; die mittlere Fraktion konnte nicht identifiziert werden. Ureidomalonamid, $C_4H_7O_3N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, bildet feine Nadeln aus W., fast unl. in sd. W. und liefert beim Kochen mit 2-n. NaOH NH_3 und das Na-Salz der Barbitursäure; es verhält sich demnach wie der Ureidomalonsäureäthylester (DRP. 193447; C. **1908**. I. 1000). Die B. der Barbitursäure aus diesen Derivaten der Ureidomalonsäure ist ein Beweis dafür, daß das Na-Salz der Barbitursäure die nebenstehende Konstitution haben muß. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 979—84. Mai. Dundee. Univ. College.) FRANZ.

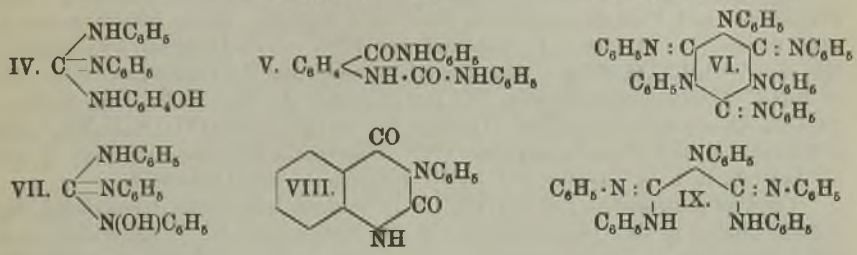
$$NH<\begin{matrix}C(ONa):CH\\CO\text{———}NH\end{matrix}>CO$$

M. Busch, **Gustav Blume** und **Ernst Pungs**, *Zur Kenntnis der Carbodiimide.* Das *Carbodiphenylimid* (I.) addiert Phenole unter B. von *Isodiphenylharnstoffphenyläther* (II.). Besonders leicht wird Thiophenol, schwieriger Mononitrophenol addiert. 2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure reagieren ebenfalls sehr leicht und glatt, jedoch in ganz anderem Sinne, indem die Hydroxylgruppe an den Kohlenstoff, der Phenylrest aber an den Stickstoff angelagert wird, so daß ein *Di-* oder *Trinitrotriphenylharnstoff* (III.) entsteht. Zur Konstitutionsaufklärung dieser Verb. wurde versucht, dieselbe durch Addition von *2,4,6-Trinitrodiphenylamin* an Phenylcyanat zu gewinnen, doch findet zwischen diesen beiden Körpern keine Rk. statt; während *p-Nitrodiphenylamin* mit Phenylcyanat reagiert. — *p-Nitrophenol* reagiert mit Phenylcyanat, *Di-* und *Trinitrophenol* dagegen nicht.

Analog der Pikrinsäure reagieren auch *Carbonsäuren* mit Carbodiphenylimid. Mit Eg. entsteht zuerst Acetyldiphenylharnstoff, der in Phenylisocyanat und Acetanilid zerfällt, worauf das Phenylisocyanat mit überschüssigem Eg. Essigsäureanhydrid und Carbanilid liefert. — *o-Aminophenol* reagiert mit seiner Aminogruppe mit Carbodiphenylimid und gibt *Oxytriphenylguanidin* (IV.), während Aminobenzoesäuren mit der Carboxylgruppe reagieren. Bei der *m-* und *p-Aminobenzoesäure*

entstehen *Ureidobenzoesäureanilide* (V.). Bei der *o-Aminobenzoesäure* verläuft die Rk. ebenso, doch zerfällt das o-Ureidobenzanilid weiter in Anilin u. *Phenyldiketotetrahydrochinazolin* (VIII.).

Bei der Einw. der verschiedenen Phenole auf Carbodiphenylimid entsteht als Nebenprod. ein *trimolekulares Carbodiphenylimid* (*γ-Carbodiphenylimid*). Die Konstitution desselben ist wahrscheinlich die eines *sym. Hexaphenylmelamins* (VI.).



Experimenteller Teil. Erhitzt man molekulare Mengen Carbodiphenylimid und Phenol auf 150—160° (1 Stde.), so entsteht *O-Phenylisodiphenylharnstoff*, $C_{19}H_{16}ON_2$ (II.), Nadeln aus A. F. 104°; ll. in A., Ä., Bzl., zwl. in Lg., unl. in W., l. in verd. Salzsäure; beim Erwärmen tritt Spaltung in Phenol u. Diphenylharnstoff ein. — Oxalat, $(C_{19}H_{16}ON_2)_2C_2H_2O_4$. Nadeln aus A. F. 149° unter Zers. — Pikrat. Gelbe Nädelchen. F. unscharf 204°; l. in A., unl. in W. Analog entsteht mit p-Kresol *p-Tolylisodiphenylharnstoff*, $C_{20}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4OC(NHC_6H_5){=}NC_6H_5$. Nadeln aus A. F. 111°; ll. in A., Ä., Bzl. — *α-Naphthylisodiphenylharnstoff*, $C_{23}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7OC(NHC_6H_5){=}NC_6H_5$. Aus Carbodiphenylimid u. α-Naphthol bei 160°. Gelbe Nadeln aus Aceton oder Chlf. + A. F. 205°; ll. in sd. Bzl. und Chlf., wl. in A. — *β-Naphthylisodiphenylharnstoff*, $C_{23}H_{18}ON_2$ Analog aus β-Naphthol. Weiße, verfilzte Nädelchen aus Benzol + A. F. 201°. Löslichkeit wie bei der α-Naphthylverb. — *Phenylisothiocarbanilid*, $C_{19}H_{16}N_2S = C_6H_5SC(NHC_6H_5){=}NC_6H_5$. Aus Carbodiphenylimid u. Thiophenol in sd. Bzl. Farblose Spieße aus A. F. 82°. — *m-Oxyphenylisodiphenylharnstoff*, $C_{19}H_{16}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4OC(NHC_6H_5){=}NC_6H_5$. Aus Carbodiphenylimid und Resorcin bei 120° (4 Stdn.). Als Nebenprod. entsteht das weiter unten beschriebene γ-Carbodiphenylimid. Farblose Nadeln aus A. F. 147°; ll. in h. A., zwl. in Bzl., Ä. und Chlf., ll. in verd. Salzsäure. In Natronlauge nur bei Ggw. von A. l.

Aus Carbodiphenylimid und p-Nitrophenol in sd. Bzl. entsteht wahrscheinlich *p-Nitrophenylisodiphenylharnstoff*, $NO_2 \cdot C_6H_4OC(NHC_6H_5){=}NC_6H_5$ (gelbliches Pulver, F. unscharf 100°). Erhitzt man Carbodiphenylimid und p-Nitrophenol auf 140°, so entsteht anscheinend *p-Nitrotriphenylharnstoff*, $C_{19}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot (C_6H_4NO_2)$, der sich aber auf diesem Wege nicht isolieren ließ. Dargestellt wird derselbe aus Phenylcyanat und p-Nitrodiphenylamin im Wasserbad. Hellgelbe Nadeln aus Bzl. oder A. F. 152°; ll. in Bzl., zwl. in k. A. Die alkoh. Lsg. wird auf Zusatz von NaOH dunkelrot, bei Wasserzusatz färbt sich die Fl. gelb unter Abscheidung von p-Nitrodiphenylamin. — *2,4-Dinitrotriphenylharnstoff*, $C_{19}H_{14}O_5N_4 = C_6H_5NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)C_6H_3(NO_2)_2$. Aus 2,4-Dinitrophenol u. Carbodiphenylimid beim Kochen in Bzl.-Lsg. (3 Stdn.). Citronengelbe Nadeln. F. 134—135°, nach dem Umkrystallisieren niedriger; ll. in Bzl., zwl. in A., swl. in W. Die alkoh. Lsg.

färbt sich mit NaOH blutrot u. scheidet beim Verdünnen 2,4-Dinitrodiphenylamin ab. — *2,4,6-Trinitrotriphenylharnstoff*, $C_{19}H_{13}O_7N_5$ (III.). Aus Carbodiphenylimid in Bzl. u. äth. Pikrinsäurelsg bei gewöhnlicher Temp. Gelbe Krystalle. Erweicht gegen 210°. F. 213—214°; ll. in h. Bzl., zwl. in A. und Ä. Der F. sinkt beim Umkrystallisieren. — *a-Trinitrophenyl-ab-di-o-tolylharnstoff*, $C_{21}H_{17}O_7N_5 = C_7H_7NH \cdot CO \cdot N(C_7H_7)C_6H_2(NO_2)_3$. Analog aus Carbodi-o-tolylimid und Pikrinsäure beim Aufkochen in Bzl.-Lsg. Gelbe Nadeln aus A. F. unscharf 210°. — *Trinitrophenyldi-p-tolylharnstoff*, $C_{21}H_{17}O_7N_5$. Aus Carbodi-p-tolylimid und Pikrinsäure. Orangefarbene Nadeln aus A. F. 210—211°; ll. in Bzl., zwl. in A., wl. in Ä. Liefert bei der Spaltung p-Tolyltrinitroanilin in zwei Formen (s. folgendes Ref.).

as-Trinitrodiphenylharnstoff, $C_{13}H_9O_7N_5 = NH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)C_6H_2(NO_2)_3$. Aus Pikrinsäure und Phenylcyanamid in Bzl. beim Kochen. Gelbe Blättchen aus A. oder Säulen aus Aceton. F. unscharf bei 220°. — *as-Dinitrodiphenylharnstoff*, $NH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)C_6H_3(NO_2)_2$. Aus Phenylcyanamid und 2,4-Dinitrophenol bei 100° (2 Stdn.). Citronengelbe Nadeln. F. 149°; ll. in h. A., zwl. in Bzl., wl. in Ä. — *Phenylurethan-p-nitrophenyläther*, $C_{13}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_6H_4NO_2$. Aus p-Nitrophenol und Phenylcyanat bei 100°. Wasserhelle Blättchen aus Bzl. F. 147 bis 148°; ll. in h. A. Liefert mit NaOH Nitrophenol und Carbanilid.

Oxytriphenylguanidin, $C_{19}H_{17}ON_3$ (IV.), entsteht aus Carbodiphenylimid und o-Aminophenol in Bzl. beim Kochen. Weiße Nadeln aus A. F. 132—133°; ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln; l. in Alkalien u. SS. — *Triphenyloxyguanidin*, $C_{19}H_{17}ON_3$ (VII.). Aus Carbodiphenylimid in Bzl. mit Phenylhydroxylamin. Hellbraune Nadeln aus A. F. 154°; ll. in h. Bzl., zwl. in A. u. Ä., unl. in W. Liefert bei der Reduktion mit aktiviertem Aluminium Triphenylguanidin.

Carbodiphenylimid liefert in Lg. mit genau molekularen Mengen Eg. *Monoacetyldiphenylharnstoff*, der beim Erwärmen in Phenylcyanat u. Acetanilid zerfällt; mit überschüssigem Eg. entsteht in Bzl. Diphenylharnstoff, ohne Bzl. Essigsäureanhydrid, Carbanilid u. Acetanilid. — *Diphenylguanidin* liefert nicht wie CREATH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**. 1187) angibt, mit Essigsäureanhydrid *Monoacetyldiphenylharnstoff*, sondern nur Acetylmonophenylharnstoff u. Acetanilid. Auch die Angabe von KÜHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2882), daß derselbe aus Acetanilid und Phenylcyanat bei 150° entstehe, ist irrtümlich. Bei 100° entsteht derselbe aus diesen Komponenten, jedoch nur in geringer Menge. Aus Carbodiphenylimid und Phthalsäure konnte nur Carbanilid und Phthalsäureanhydrid erhalten werden. — *Phenyldiketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (VIII.), entsteht aus Carbodiphenylimid und Anthranilsäure in sd. Bzl. Farblose Nädelchen. F. 272°. Mit p-Aminobenzoesäure liefert Carbodiphenylimid beim Erhitzen in Bzl. *p-Phenylureidobenzanilid*, $C_{20}H_{17}O_2N_3$ (V.). Weiße Nädelchen aus Pyridin + A. F. über 300°; swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Analog liefert m-Aminobenzoesäure *m-Phenylureidobenzanilid*, $C_{20}H_{17}O_2N_3$ (V.). Blättchen aus Pyridin + A. F. 250—254°; swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Sym. Hexaphenylmelamin (*γ-Carbodiphenylimid*), $C_{39}H_{30}N_6$ (VI.). Eine Lsg. von je 20 g Carbodiphenylimid und Phenol in 500 ccm Bzl. wird unter Kühlung mit HCl gesättigt. Nach dem Abdestillieren des Bzl. wird Natronlauge, A. und W. zugesetzt. Nadeln oder Säulen aus Bzl. + A. F. 196°; ll. in Bzl., Chlf., h. Eg., zwl. in Ä. und h. A. Als Nebenprod. entsteht *Pentaphenylbiguanid*. Chlorhydrat des Hexaphenylmelamins, $C_{39}H_{30}N_6$, HCl. Nadeln aus A. + Ä. Erweicht gegen 200°. F. 207°. Wird von W. zers. Auch beim Erhitzen entweicht HCl. — $C_{39}H_{30}N_6$, $HAuCl_4$. Bräunliche Nadeln mit 3 Mol. C_2H_5OH aus A. — Pikrat. F. 157°. Beim Erhitzen mit A. und konz. Salzsäure liefert das Hexaphenylmelamin *Pentaphenylbiguanid*, $C_{32}H_{27}N_5$ (IX.). Wasserhelle, monokline Prismen aus Chlf. + A. F. 161°; ll. in Chlf. und h. Bzl., zwl. in Ä., wl. in A. Bei langem Kochen mit A.

und Salzsäure liefert es Triphenylguanidin. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 513—46. 10/6. Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Busch und **Ernst Pungs**, *Über isomere verschiedenfarbige Pikrylamine.* Im Anschluß an die im vorsteh. Referat mitgeteilte Beobachtung, daß *Pikryl-p-toluidin* in einer gelben und einer dunkelroten Modifikation existiert, haben die Vff. untersucht, ob diese Isomerie auch bei anderen *Pikrylaminen* auftritt. Es wurde gefunden, daß mehrere 2·4·6-Trinitraniline in verschiedenfarbigen Formen existieren. Manchmal sind die gelben Formen so labil, daß sie sich vorläufig nicht isolieren ließen. Auch verschiedenfarbige Alkalisalze liefern die Pikrylamine, doch sind diese nicht isomer, sondern verschieden zusammengesetzt. Die Untersuchung hierüber ist noch nicht abgeschlossen.

Experimenteller Teil. *Pikryl-p-toluidin,* $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NHC_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}$. Aus Pikrylchlorid u. p-Toluidin. Gelbe Form. Wird durch Fällung mit HCl aus alkal.-alkoh. Lsg. erhalten. Gelbe monokline Nadeln vom F. 163° aus HCl-haltigem A., ll. in Chlf., Bzl., zwl. in A. Rote Form. Durch Umkrystallisieren der gelben Form aus Bzl.- oder NH_3-haltigem A. dunkelrote, rhombische Nadeln. F. 165°. Löslichkeit wie bei der gelben Form. *Pikryl-o-toluidin.* Nur die schon bekannte orangerote Form ist beständig. Die gelbe Form, die beim Ansäuern der alkal.-alkoh. Lsg. ausfällt, verwandelt sich schnell in erstere. *Pikryl-m-toluidin.* Gelbe Prismen aus HCl-haltigem, orangerote Nadeln aus NH_3-haltigem A. Gelbe Form. F. 130°. Rote Form. F. 129,5°, ll. in Bzl., zwl. in A., wl. in Ä. Aus A. krystallisiert ein Gemenge beider Formen. *Pikryl-p-xylidin,* $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_2^{2,5}C_6H_3NHC_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}$. Gelbe Form. Beim Ansäuern der alkoh.-alkal. Lsg. Sehr labil. Geht schnell über in die rote Form. Dunkelrote Nadeln aus A. F. 163°, ll. in Bzl., wl. in A. u. Ä. *Pikryl-1·3·4-xylidin,* $C_{14}H_{12}O_6N_4$. Orangerote Form. Derbe, monokline Nadeln aus A. oder Prismen aus Aceton. F. 158°, ll. in Aceton u. Benzol, wl. in A. u. Ä. Bei 190° entsteht daraus eine orangebraune Form. Trikline Nadeln oder Säulen aus A. F. 159°. Liefert durch Lösen in alkoh. KOH u. Ansäuern wieder erstere Form. *Pikryl-1·3·2-xylidin,* $C_{14}H_{12}O_6N_4$. Aus Pikrylchlorid und vic. m-Xylidin. Scheint nur in einer Form zu existieren. Citronengelbe Blätter. F. 212°, ll. in Bzl., zwl. in A. *Pikryl-ps-cumidin,* $(CH_3)_3^{3,4,5}C_6H_2NHC_6H_2(NO_2)_3$. Dunkelblutrote, dichroitische Nadeln aus Aceton, etwas hellere aus HCl-haltigem A. F. 160°, ll. in Bzl., zll. in h. A., wl. in Ä. *Pikryl-o-anisidin,* $C_{13}H_{10}O_7N_4(CH_3O)^2C_6H_4NHC_6H_2(NO_2)_3$. Orangerote rhombische Nadeln. F. 142°, ll. in Bzl., wl. in A. *Pikryl-p-anisidin,* $C_{13}H_{10}O_7N_4 = (CH_3O)^4C_6H_4NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Orangerote rhombische Nadeln. F. 138°, ll. in Bzl. und A., zll. in Ä. *Pikryl-o-phenetidin,* $C_{14}H_{12}O_7N_4 = C_2H_5OC_6H_4NHC_6H_2(NO_2)_3$. Scharlachrote Nadeln. F. 136 bis 137°. *Pikryl-p-phenetidin,* $C_{14}H_{12}O_7N_4$. Rote Nadeln. F. 123—124°, ll. in Bzl. und A., zwl. in Ä. *Pikrylmethylanilin,* $(C_6H_5)(CH_3)NC_6H_2(NO_2)_3$. Existiert in zwei Formen. Rötlichbraune, vierseitige Blätter aus verd. (2%ig.) Lsg. in A. F. 108°. Granatrote, rhomboederähnliche Prismen aus konz. (4%ig.) Lsg. in A. F. 129°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 546—54. 10/6. Erlangen. Chem. Institut der Univ.) POSNER.

R. Pummerer, *Notiz zur Darstellung von Benzolsulfochlorid.* Bei der Darst. von Chlorbenzolsulfochlorid aus Chlorbenzol u. Chlorsulfosäure ist die vom Vf. angegebene Temp. von 25° vorteilhafter als die von ULLMANN und KORSELT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 642; C. **1907**. I. 956) angegebene Verwendung der Kältemischung. Andererseits ist beim Benzol die ULLMANNsche Vorschrift (vgl. S. 275), nach welcher man bei +5° arbeitet, vorzuziehen. Doch liegt nach neueren Verss. des Vf. beim Benzol eine ähnliche Temperaturwrkg. vor wie beim Chlorbenzol: bei 100 g Bzl. und 250 g Chlorsulfosäure (Eintropfdauer 1½—2 Stdn.) erhält man

nach 20stdg. Dauer des Vers. bei 15—20° 70,22% der Theorie an Benzolsulfochlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2274—75. 26/10. [1/10.].) BLOCH.

Rudolf Pummerer, *Über Bromadditionsprodukte von Arylthioglykolsäuren. Phenylthioglykolsäure* addiert Br zu einem Dibromid (I.). Dieses ist eine gut krystallisierende aber unbeständige Verb., welche das Halogen sehr locker gebunden enthält. Sie bläut feuchtes Jodkaliumstärkepapier, A. u. Xylol wirken zum großen Teil bromentziehend; daneben tritt Kernwanderung des Br ein. Die gelbe Verb. verblaßt schon in der Kälte allmählich unter HBr-Entw., besonders rasch bei Zutritt von Feuchtigkeit. Durch W. werden die beiden Br-Atome hydrolysiert, es entsteht Phenylsulfoxyessigsäure (vgl. das folgende Referat). Die auf verschiedene Weise aus dem Dibromid entstehende p-Bromphenylthioglykolsäure wurde mittels Chlorsulfosäure in den entsprechenden Thioindigofarbstoff übergeführt, aus dessen Leukoverb. sich das Halogen leicht eliminieren läßt zu Thioindigo, dessen direkte B. aus Phenylthioglykolsäure kaum gelingt. — *p-Tolylthioglykolsäure* gibt auch mit überschüssigem Brom ein rotes Monobromderivat, während nur unter gewissen Bedingungen das der Phenylverb. entsprechende gelbe Dibromid (II.) gefaßt werden kann. Das Monobromid verhält sich wie eine Doppelverb. des Dibromids mit Tolylthioglykolsäure (III.). Seine Zus., die dem Verbindungstypus S_2O_3 entspricht,

I. $C_6H_5 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

II. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{Br}{S} \cdot \underset{Br}{CH_2} \cdot CO_2H$

III. $\left(\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{Br}{S} \cdot \underset{Br}{CH_2} \cdot CO_2H \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix} \right)$

sowie die tiefere Färbung gegenüber dem Dibromid erinnern an das Verhältnis von Chinhydron zu Chinon, die „halboxydierte" Verb. zeigt die tiefere Farbe. Die rote Verb. kann auch halbchinoid, das gelbe Dibromid chinolartig formuliert werden. Tolylthioglykolsäuredibromid addiert in ähnlicher Weise Tolylthioglykolsäure, wie sich Metallhalogenide mit organischen Sulfiden verbinden. — Beim Eintragen von Tolylthioglykolsäure in eine Mischung von Br und CS_2 erhält man ein sehr bromreiches (65%) rötlichgelbes Prod. — Von anderen Arylthioglykolsäuren addieren p-Chlor-, p-Brom- u. o-Chlorphenylthioglykolsäure Brom; das Prod. aus der letzteren S. verwandelt sich schon bei kurzem Liegen an der Luft in das Ausgangsmaterial zurück. Die p-Tolylthioglykolsäure scheint bezüglich der Haftfestigkeit des Br zwischen Phenyl- u. o-Chlorphenylthioglykolsäure zu stehen. Bei p-Nitrophenylthioglykolsäure wurde Addition von Br nicht beobachtet.

Experimentelles. *Phenylthioglykolsäuredibromid*, $C_8H_8O_2Br_2S$ (I.); aus 16,8 g Phenylthioglykolsäure, gel. in 60 ccm CS_2, mit 16 g Br in 20 ccm CS_2 unter 20° unter Ausschluß von Feuchtigkeit; büschelförmig vereinigte, gold- bis orangegelbe Prismen (aus CS_2), sll. in k. Essigester, Bzl. und Chlf., zwl. in h. PAe.; gibt mit konz. Bisulfitlsg. ein Gemisch von Phenylthioglykolsäure und bromierten Prodd.; mit A. entsteht hauptsächlich Phenylthioglykolsäureester. In 2 ccm W. können bis 3 g Dibromid unter zeitweiser Kühlung rasch aufgelöst werden. Das Dibromid löst sich in HBr mit gelber Farbe, die Lsg. entfärbt sich bald u. scheidet kernbromierte S. ab. — *p-Bromphenylthioglykolsäure*, $C_8H_7O_2BrS$; entsteht durch Erhitzen des Dibromids zum Schm., auch in Benzollsg. oder bei Bromierung von Phenylthioglykolsäure in Eg.; Krystalle (aus Bzl.), F. 118—119°; gibt mit Chlorsulfosäure das *p-Bromoxythionaphthen*, langgestreckte Prismen (aus Bzl.), F. 116°; geht durch Oxydation in den *p-Bromthioindigo* über; der Farbstoff entsteht direkt, wenn man 25 g Bromphenylthioglykolsäure bei 15° unter Rühren in 60 ccm Chlorsulfosäure einträgt u. nach $1^1/_2$ Stdn. auf Eis gießt. Die Nuance ist blauer als die des Thioindigos. Die Bromverb. gibt mit KOH und Zinkstaub *Thioindigo*.

p-Tolylthioglykolsäure; aus den Na-Salzen des Thiokresols und der Chloressigsäure; gibt (9,1 g) in 30 ccm Chlf. mit 4,5 g Br das *p-Tolylthioglykolsäuremonobromid,* $C_9H_{10}O_2BrS$ (III.); derbe Platten oder Prismen (aus CS_2 oder Chlf.), F. 82°; erscheint im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden Licht ziegel- bis scharlachrot mit bläulichrotem, zinnoberähnlichem Flächenreflex; riecht nach Br und verblaßt allmählich an der Luft unter Hinterlassung eines Gemisches von Tolylthioglykolsäure u. ihren Bromierungsprodd.; gibt mit W. Tolylthioglykolsäure, gemischt mit wenig Tolylsulfooxyessigsäure, die sich in Thiokresol u. Glyoxylsäure spaltet. — *p-Tolylthioglykolsäuredibromid,* $C_9H_{10}O_2Br_2S$ (II.); man läßt eine Lsg. von Tolylthioglykolsäure in Chlf. oder CS_2 in eine Bromlsg. eintropfen, filtriert und konz. die Lauge stark; goldgelbe, dünne Täfelchen, die sich über 70° unter lebhafter HBr-Entw. zers. W. löst unter Abscheidung eines Öls farblos und unter B. von Tolylsulfoxyessigsäure; geht leicht, schon beim Umkrystallisieren aus CS_2, in die rote Verb. über. — *Brom-p-tolylthioglykolsäure,* $C_9H_9O_2BrS$; entsteht bei der Zers. der Tolylthioglykolsäurebromide für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln; farblose Prismen (aus Bzl. oder Chlf.), F. 120°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2275—82. 26/6. [9/6.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

R. Pummerer, *Über Phenylsulfoxyessigsäure.* Phenylthioglykolsäuredibromid gibt durch Hydrolyse eine bromwasserstoffsaure Lsg. von Phenylsulfoxyessigsäure (vgl. vorstehendes Referat), aus welcher letztere durch Abstumpfen des HBr gewonnen werden kann. Bequemer erhält man sie durch direkte Oxydation von Phenylthioglykolsäure mit H_2O_2. Sie wird durch h. verd. Mineralsäuren glatt gespalten in *Thiophenol* und *Glyoxylsäure* (letztere charakterisiert mittels des Phenylhydrazons) nach $C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_6H_5 \cdot SH + O : CH \cdot CO_2H$. Der gleiche Zerfall erfolgt beim Abdampfen konz. wss. Lsgg. der S. auf dem Wasserbad und beim Erhitzen der Substanz auf 130—150°. Eigentümlich ist hier die Wanderung des O vom S an den C unter Hinterlassung des so sauerstoffempfindlichen Thiophenols. Gegen die B. eines Zwischenprod. von oxydierenden Eigenschaften, etwa mit der Gruppe $\cdot S \cdot OH$, spricht die Tatsache, daß die Spaltung auch in Ggw. von verd. HJ ohne Abscheidung von Jod vor sich geht. Nur starke Mineralsäuren, nicht aber Phosphorsäure oder Oxalsäure, führen die Thiophenolspaltung in verd. Lsg. herbei. Phenylsulfoxyessigsäure färbt sich mit HBr-Gas oder in Lsg. mit starker HBr sofort gelb unter Rückbildung des Phenylthioglykolsäuredibromids, dann tritt Entfärbung und B. von kernbromierter Bromphenylthioglykolsäure ein. Ganz anders wirkt HCl-Gas, es bewirkt zunächst Verflüssigung, dann Krystallisation zum Hauptprod. *α-Chlorphenylthioglykolsäure,* in welcher das Halogen sehr locker gebunden ist; sie gibt mit W. Thiophenol und Glyoxylsäure, offenbar über zunächst gebildetes α-Oxysulfid. Mit alkoh. HCl entsteht in guter Ausbeute der Ester der α-Chlorphenylthioglykolsäure. Vielleicht bildet sich vor der Wanderung des Cl in α-Stellung ein Phenylthioglykolsäuredichlorid. Von *Sulfoxyden* wurde noch untersucht *Phenyl-* und *Benzylsulfoxyd.* Beide geben mit HCl-Gas ein Öl wie bei Phenylsulfoxyessigsäure; beim Phenylsulfoxyd konnte daraus das Ausgangsmaterial durch W. regeneriert werden, in den anderen Fällen scheint sofort Zers. unter B. Cl-haltiger Prodd. einzutreten. Benzylsulfoxyd nimmt ziemlich genau 1 Mol. HCl an Gewicht zu. Man darf deshalb die *B. sehr labiler Chlorhydrate* annehmen. In indifferenten Lösungsmitteln geben die Sulfoxyde mit äth. HCl keine Fällung.

Die Thiophenolspaltung der Phenylsulfoxyessigsäure, welche in der Hitze fast ausschließlich eintritt, scheint sich unter Annahme eines hypothetischen Zwischenprod. [ ] so formulieren zu lassen:

$$C_6H_5\cdot SO\cdot CH_2\cdot CO_2H \longrightarrow C_6H_5\cdot \overset{Cl}{\underset{}{S}}(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H \longrightarrow \left[C_6H_5\cdot \overset{Cl}{S} : CH\cdot CO_2H\right] \longrightarrow C_6H_5\cdot S\cdot CHCl\cdot CO_2H;$$

man kann in Anlehnung an die Erfahrungen bei Ketonen auch eine direkte Umwandlung des Sulfoxyds in die hypothetische ungesättigte Sulfoniumverb. $C_6H_5\cdot S(X) : CH\cdot CO_2H$ annehmen, in welcher X Hydroxyl oder Säurerest bedeutet, worauf X sofort in die α-Stellung abwandert. Auch eine direkte Hydrolyse der hypothetischen S-C-Bindung unter B. der Endprodd. Thiophenol und Glyoxylsäure ist denkbar. (Man kann auf diesem Wege Chloressigsäure mit Hilfe von Thiophenol, das regeneriert wird, in Glyoxylsäure verwandeln.)

Der Vf. kritisiert die Schlüsse von SMYTHE (Journ. Chem. Soc. London **95**. 349; C. **1909**. I. 1650) über die *dynamische Isomerie des Benzylsulfoxyds* bei Einw. von HCl-Gas. Die Umkehrbarkeit der Rk.:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$$

müßte überraschen, denn sie wäre entgegen der Tendenz des Schwefels, aus dem vierwertigen Zustand in den zweiwertigen überzugehen. Es dürfte auch hier die Annahme eines sofort in verschiedener Weise zerfallenden Monochlorhydrats nicht von der Hand zu weisen sein.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. *Phenylsulfoxyessigsäure*, $C_8H_8O_3S$; man neutralisiert die Lsgg. des Phenylthioglykolsäuredibromids in W. mit Ag_2O oder K_2CO_3; besser aus 4,2 g Phenylthioglykolsäure, gel. in 10 ccm Eg., mit 3 g 30%ig. H_2O_2 unter Kühlung auf 40—60°; man läßt 1 Tag stehen; derbe, lichtbrechende Prismen (aus Essigester), F. 116°; wl. in Bzl. und Ä., ll. in Chlf., sll. in h. W.; bläut Jodkaliumstärkepapier auch bei Ggw. von $FeSO_4$ in saurer Lsg. nicht; dagegen färbt sich KJ in starker Schwefelsäure oder Salzsäure schon in der Kälte braun auf Zusatz des Sulfoxyds; gibt beim Erhitzen für sich Dithiodiphenylessigsäure, entstanden durch Mercaptalbildung von 2 Mol. Thiophenol mit 1 Mol. Glyoxylsäure. — *α-Chlorphenylthioglykolsäure*, $C_8H_7O_2ClS$; treppenförmig gestreifte, quadratische und sechseckige Tafeln (aus Bzl. + PAe.), F. 69—72°; sll. in organischen Lösungsmitteln; zieht an der Luft Feuchtigkeit an und riecht nach Thiophenol; gibt mit konz. H_2SO_4 HCl-Gas. — *Äthylester*, $C_{10}H_{11}O_2ClS$; man trägt 5 g Phenylsulfoxyessigsäure bei 0° in 25 ccm gesättigte alkoh. HCl ein und läßt 2 Tage im Eisschrank stehen; farblose, etwas aggressiv riechende Fl., $Kp._{14,5}$ 158 bis 160°; l. in PAe.; gibt mit $AgNO_3$-Lsg. AgCl und Thiophenolsilber. — *Aromatische Sulfoxyde* (Phenyl-, Tolylsulfoxyd, Phenylsulfoxyessigsäure) färben sich mit gekühlter rauch. H_2SO_4 (20%) blau; flüss. SO_2 löst sie farblos auf. Phenylsulfoxyessigsäure färbt sich mit einer Chlf.-Lsg. von $SOCl_2$-$AlCl_3$ rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2282—91. 26/6. [9/6.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

L. Rosenthaler, *Künstliche Darstellung und natürliche Entstehung optisch-aktiver Körper.* Überblick über das bisher Erreichte auf dem Gebiete der *asymmetrischen Synthese* mit besonderer Berücksichtigung des Aufbaus optisch-aktiver *Mandelsäurecyanhydrine* mit Hilfe des Emulsins (vgl. Biochem. Ztschr. **14**. 238; **17**. 257; C. **1909**. I. 375. 1994). (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **47**. 209—11. 1/5. Straßburg. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

Alwin S. Wheeler, *Neue Darstellungsweise der 5-Brom-2-aminobenzoesäure.* Bei Verss., durch Einw. von Br auf Trichloräthyliden-o-aminobenzoesäure, $CCl_3CH : NC_6H_4CO_2H$ (vgl. WHEELER, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 139; C. **1908**. I. 935), zu einer ein asymm. N-Atom enthaltenden Verb. zu gelangen, fand Vf., daß der Chloralrest abgespalten wird. Die entstehende Verb. ist nicht, wie zu erwarten wäre, eine am N bromierte Verb., sondern das *Hydrobromid der 5-Brom-2-amino-*

benzoesäure, $C_6H_3(CO_2H)^1(NH_2HBr)^2Br^5$. Später zeigte sich, daß dieses Säurebromid in annähernd gleich guter Ausbeute auch bei der direkten Bromierung von Anthranilsäure in Eg. entsteht. 5-Brom-2-aminobenzoesäure kann auf diese Weise bedeutend schneller dargestellt werden als nach der von ALT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1645; vgl. auch BOGERT, HAND, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1476; C. **1906**. I. 465) angegebenen Methoden.

1. Methode zur schnellen Darstellung von 5-Brom-2-aminobenzoesäure unter Anwendung von Chloral. 25 g im Mörser gepulverter Anthranilsäure versetzt man mit 27,5 g Chloral, verreibt 5 Minuten lang, löst sofort in 350 ccm Eg., kühlt auf 16° ab, setzt unter Kühlung mit W. allmählich 29,4 g Br hinzu, filtriert das ausgeschiedene Hydrobromid ab u. wäscht mit Bzl. F. 239—240°, Ausbeute 94% der Theorie. Zur Überführung in die freie S. und Reinigung kocht man 5 g des Hydrobromids 3 mal mit je 250 ccm W. und kühlt das Filtrat mit Eiswasser. Aus dem eisessigsauren Filtrat vom Hydrobromid wird durch W. etwas Tribromaminobenzoesäure ausgefällt.

2. Methode. Direkte Bromierung der Anthranilsäure. Eine Lsg. von 25 g Anthranilsäure in 250 ccm Eg. versetzt man bei 15—16° nicht übersteigender Temp. mit 29,4 g Br und behandelt weiter in der oben angegebenen Weise. Ausbeute an Hydrobromid 95,3% der Theorie. Das Hydrobromid enthält eine kleine Menge einer Dibromaminobenzoesäure (in h. W. unl.). Dagegen wird keine Tribromaminobenzoesäure gebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 565—69. Mai. [25/2.] Chapel Hill, N. C. Chem. Lab. of the Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

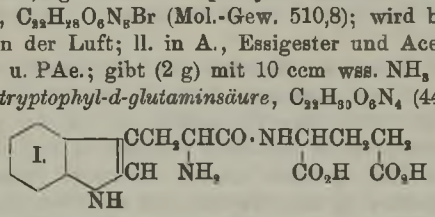
Emil Abderhalden, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis von l-Tryptophan enthaltenden Polypeptiden.* (3. Mitteilung; 2. vgl. ABDERHALDEN, BAUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2857; C. **1908**. II. 1735.) Der Vf. suchte das bei der partiellen Hydrolyse von Edestin aus Baumwollsamen erhaltene Präparat II (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 386; C. **1909**. I. 1247) dadurch als das vermutete *Tripeptid aus Tryptophan, Leucin und Glutaminsäure* zu identifizieren, daß er es mit synthetisch aus diesen Aminosäuren dargestellten Tripeptiden verglich. Von den möglichen Kombinationen zeigt die vorläufig dargestellte, die *l-Leucyl-l-tryptophyl-d-glutaminsäure*, manche Eigenschaften, die mit der durch partielle Hydrolyse des Edestins gewonnenen völlig übereinstimmen. Doch gibt, während das analytisch gewonnene Prod. mit wss. Tanninlsg. einen dichten, im Überschuß des Fällungsmittels unl. Nd. liefert, die wss. Lsg. des synthetisch dargestellten Tripeptids keine Fällung. Ersteres ist ll. in k. W., das synthetisch gewonnene wl., ein Unterschied, der wohl auf den amorphen Zustand des ersteren und den krystallinischen des letzteren zurückzuführen ist. Das durch partielle Hydrolyse erhaltene Präparat hat $[\alpha]_D^{20} = +8,2°$, das synthetisch erhaltene $+17,4°$. Es ist also nicht gelungen, das durch partielle Hydrolyse erhaltene Präparat mit der l-Leucyl-l-tryptophyl-d-glutaminsäure zu identifizieren. Möglicherweise ist das analytisch gewonnene Präparat nicht einheitlich, möglicherweise folgen sich die drei Aminosäuren in anderer Reihe.

Für das bei der partiellen Hydrolyse des Edestins noch erhaltene Präparat I, vermutlich ein *Dipeptid aus Tryptophan und Glutaminsäure*, kommen die Kombinationen d-Glutaminyl-l-tryptophan und l-Tryptophyl-d-glutaminsäure in Betracht. Der Vf. hat die letztere dargestellt. Es besteht in vielen Beziehungen eine große Ähnlichkeit in den Eigenschaften beider Präparate. Die Unterschiede im Zersetzungspunkt und im Drehungsvermögen machen es jedoch auch hier sehr wahrscheinlich, daß die beim partiellen Abbau von Edestin gewonnene Substanz nicht ganz einheitlich ist. Das synthetische Dipeptid sintert gegen 170° u. ist bei 173° geschm.; es zeigt $[\alpha]_D^{20} = +34,35°$; das durch Abbau erhaltene Präparat sintert gegen 150° u. zers. sich bei 162°; $[\alpha]_D^{20} = +19,8°$. Vielleicht liegt bei letzterem

ein Gemisch von Isomeren vor, vielleicht andere Verunreinigungen. Der Vf. schlägt vor, in Zukunft nur dann Abbauprodd. von Proteinen als Polypeptide zu bezeichnen, wenn es geglückt ist, sie mit bestimmten, synthetisch dargestellten Polypeptiden zu identifizieren.

Die Darst. der l-Leucyl-l-tryptophyl-d-glutaminsäure versuchte der Vf. auf 2 Arten: Er verwandelte l-Leucyl-l-tryptophan in das Chlorid und kuppelte dieses mit d-Glutaminsäure; er erhielt es so amorph. Die zweite Art bestand darin, daß er aus l-Tryptophylchlorid und d-Glutaminsäure das noch unbekannte Dipeptid l-Tryptophyl-d-glutaminsäure darstellte, dieses mit d-Bromisocapronylchlorid kuppelte und den Bromkörper aminierte. Das Tripeptid entstand so krystallisiert.

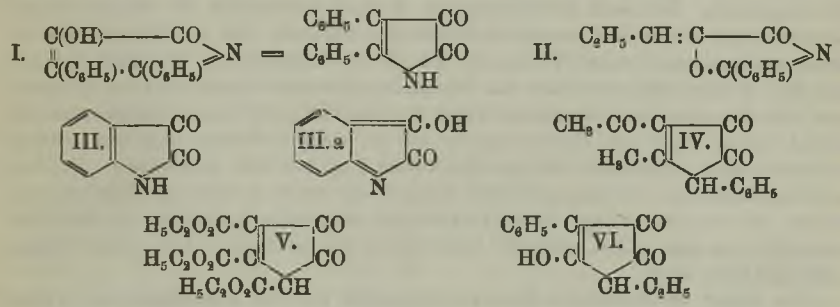
Experimentelles. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *l-Tryptophan;* gewann der Vf. durch Verdauung von Casein mit Pankreatin und zerlegte die Quecksilbersulfatfällung durch Eintragen von Bariumsulfid. Ausbeute 0,75—0,85%; gibt (7,2 g) mit 10 g PCl_5 u. 85 ccm Acetylchlorid nach Kombination mit 15 g Glutaminsäurediäthylester, gel. in 60 ccm Chlf., *l-Tryptophyl-d-glutaminsäure*, $C_{16}H_{19}O_5N_3$ (Mol.-Gew. 333,3) = I.; Nädelchen (aus W. + A.); zll. in W., wl. in A., wird mit Phosphorwolframsäure als amorphe M. gefällt; der Nd. färbt sich braun und ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich. Ammoniumsulfatlsg. fällt nicht. $AgNO_3$ bewirkt flockige Fällung, $CuSO_4$ und NaOH geben blauviolette Färbung. MILLONs Reagens erzeugt weiße Fällung, die sich rasch löst; gibt (4 g), gel. in 18 ccm $^1/_1$-n. NaOH, mit 3,1 g d-Bromisocapronylchlorid *d-α-Bromisocapronyl-l-tryptophyl-d-glutaminsäure*, $C_{22}H_{28}O_6N_3Br$ (Mol.-Gew. 510,8); wird beim Erhitzen allmählich weich; zerfließt an der Luft; ll. in A., Essigester und Aceton, l. in Ä., Bzl. und Toluol, wl. in W. u. PAe.; gibt (2 g) mit 10 ccm wss. NH_3 von 25% bei 37° nach 4 Tagen *l-Leucyl-l-tryptophyl-d-glutaminsäure*, $C_{22}H_{30}O_6N_4$ (446,40) (II.); Nädelchen oder zu Drusen vereinigte, derbe Blättchen (aus h. W.); sintert gegen 224°, schm. bei 230° (korr.) unter Aufschäumen. $HgSO_4$-Lsg. fällt die wss. Lsg., Phosphorwolframsäure (1 : 10) erzeugt eine im Überschuß des Lösungsmittels l. Fällung; gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. bewirkt Fällung; $AgNO_3$ bewirkt nach Neutralisation mit NH_3 Fällung. Glyoxylsäurerk. positiv; Biuretrk. violettrot; $[\alpha]_D^{20}$ (0,2015 g gel. in 5 ccm $^1/_1$-n. HCl) = +17,4°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2331—36. 26/6. [10/6.] Physiolog. Inst. der tierärztl. Hochschule Berlin.) BLOCH.



Siegfried Ruhemann, *Die Kondensation von Amiden mit Acetylencarbonsäureestern.* Bei einem Vers., durch Kondensation von Phenylpropiolylchlorid mit Natriumbenzamid eine dem Kondensationsprod. von Phenylpropiolylchlorid mit Natriumacetylaceton (RUHEMANN, MERRIMAN, Journ. Chem. Soc. London **87**. 1383; C. **1905**. II. 1541) analoge N-haltige Substanz darzustellen, wurde nur Diphenylpropiolylbenzamid, $(C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$, erhalten. Dagegen entsteht aus Phenylpropiolsäureäthylester und Natriumbenzamid Diketodiphenylpyrrolin (I.), das höchst wahrscheinlich das Umwandlungsprod. des primär gebildeten Oxazolons (II.) ist; als Nebenprod. der Kondensation tritt das Benzamidderivat der β-Benzoylaminozimtsäure, $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, auf. Die Konstitution des Diketodiphenylpyrrolins folgt aus seiner Spaltung durch sd. Alkali in Desoxybenzoin, NH_3 und Oxalsäure. Beim Auflösen in verd. Alkali zeigt das tiefrote Diketodiphenylpyrrolin eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Isatin, indem es eine

blaue, schnell gelb werdende Lsg. bildet, aus welcher SS. wieder das rote Pyrrolinderivat ausfällen; es bildet auch wie dieses ein in SS. oder Basen unl. Phenylhydrazon. Bei der Reduktion entsteht Diketodiphenylpyrrolidin.

Außer dem Isatin III. u. Diketodiphenylpyrrolin zeigt auch das Umwandlungsprod. des oben erwähnten Kondensationsprod. von Phenylpropiolylchlorid und Natriumacetylaceton die Fähigkeit, ein blaues Alkalisalz zu bilden, was eine weitere Stütze der ihm früher (l. c.) gegebenen Konstitution (IV.) ist; hierher gehören ferner der Oxalylaconitsäuretriäthylester (V.) (RUHEMANN, HEMMY, Journ. Chem. Soc. London **71**. 34; C. **97**. I. 635) und das Oxalyldibenzylketon (VI.) (CLAISEN, EWAN, LIEBIGs Ann. **284**. 245). Nun kann keine der bisher angenommenen Konstitutionsformeln der von diesen Verbb. abzuleitenden blauen oder violetten Alkalisalze richtig sein; denn nachdem v. BAEYER gezeigt hat, daß beim *Isatin* die Fähigkeit zu dieser Salzbildung nur verloren geht, wenn die β-Ketogruppe der ψ-Form zweiwertig substituiert wird, nicht aber bei Umformung der α-Ketogruppe, so muß die Salzbildung beim Isatin auf ein Zusammenwirken von Imin- und β-Ketogruppe zurückgeführt werden, womit weiterhin die Annahme einer o-chinoiden Konstitution (III. a) nötig wird. Nach demselben Schema würden die Formeln der anderen Analogen bei der B. der gefärbten Salze umgestaltet werden, was sich wahrscheinlich auch auf andere Fälle, wie z. B. Violursäure (vgl. hierzu HANTZSCH, ISHERWOOD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 986; C. **1909**. I. 1393) übertragen läßt.



Experimentelles. *Diphenylpropiolylbenzamid*, $C_{25}H_{15}O_3N$, aus 7,1 g trocknem *Natriumbenzamid*, in Bzl. suspendiert, beim $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit 8,2 g *Phenylpropiolylchlorid*, fast farblose Nadeln aus A., F. 242°, wl. in A., unl. in Ä. — 7,1 g Natriumbenzamid, in Bzl. suspendiert, reagiert mit 8,7 g *Phenylpropiolsäureäthylester* unter Auftreten einer tiefblauen Färbung; nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade verdampft man das Bzl., behandelt das Prod. mit W., zieht mit Ä. aus, säuert die wss. Lsg. mit verd. HCl an, löst das abgeschiedene, bald erstarrende Öl in verd. KOH oder Na_2CO_3 und sättigt die alkal. Lsg. mit CO_2; hierbei scheidet sich das *Benzamid der β-Benzoylaminozimtsäure*, $C_{22}H_{18}O_3N_2$, ab, farblose Nadeln aus verd. A., F. 188°, unl. in W., ll. in Eg., Essigester, Ä., h. A., aus dessen Filtrat durch HCl *Diketodiphenylpyrrolin* gefällt wird; $C_{16}H_{11}O_2N$ bildet tiefrote Nadeln aus A., F. 184° (Zers.), swl. in sd. W., ll. in Ä., Aceton, A.; die anfangs blaue, dann schnell gelb werdende Lsg. in verd. KOH muß das Salz der Aminostilbenoxalsäure, $NH_2 \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$, enthalten, das beim Ansäuern sofort das Pyrrolin zurückbildet. — *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{17}ON_3$, aus den Komponenten in A., rote Nadeln aus A., F. 231° (Zers.), l. in h. Bzl., wl. in h. A., fast unl. in k. A. — Beim Eintragen von Zinkstaub in die h. Lsg. des Diketodiphenylpyrrolins in Eg. ritt Entfärbung ein, worauf W. *Diketodiphenylpyrrolidin* fällt; $C_{16}H_{13}O_2N$ bildet gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 233—234° (nach dem Braunwerden bei ca. 165°); $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. blaugrün.

Diketophenyl-o-tolylpyrrolin, $C_{17}H_{13}O_2N$, entsteht wie die Diphenylverb. aus *Natrium-o-toluylamid* u. Phenylpropiolsäureester neben nicht isoliertem $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; es bildet rote Prismen aus A., F. 165—166°, ll. in Ä., A.; die blaue Lsg. in verd. Alkali wird schnell gelb. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{19}ON_3$, rote Prismen aus A., F. 201—202°, swl. in k. A. — *Natriumphenylacetamid* liefert mit Phenylpropiolsäureester nur *Phenylpropiolylphenylacetamid*, $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, gelbe Prismen aus A., F. 209 bis 210°. — Natriumacetamid verhält sich analog. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 984—92. Mai. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

J. Bredt, *Untersuchungen über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate.* Zehnte und elfte Abhandlung. *Borneolcarbonsäuren. Bornylencarbonsäure. Camphylglykole.* Zehnte Abhandlung. *Über die Elektroreduktion der Camphocarbonsäure zu cis- und cis-trans-Borneolcarbonsäure und über Bornylencarbonsäure. Darstellung von reinem Bornylen.* Mitbearbeitet von **Hermann Sandkuhl.** Vff. haben die Verss. zur Reduktion der Camphocarbonsäure (vgl. LIEBIGS Ann. **348**. 200; C. **1906**. II. 785) fortgeführt; die dazu nötige Camphocarbonsäure wurde von ihnen nach dem etwas abgeänderten, bewährten Verf. von BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 3384) dargestellt, besonders wurde der zur Beseitigung des unverändert gebliebenen Na vorgeschriebene Zusatz von Eis und W. vermieden. Der nach Entfernung des Ä. nach vollendeter Rk. hinterbleibende Salzrückstand wurde mit soviel Methylalkohol versetzt, daß ein dünner Brei entstand, alsdann wurde nach Verbrauch des Na die Hauptmenge des Methylalkohols auf dem Wasserbade, der Rest im Wasserdampfstrome abdestilliert; nach Zusatz von viel W. schieden sich Borneol und unverändert gebliebener Campher ab, das Filtrat davon ward zur Entfernung der letzten Mengen Borneol mit Wasserdampf behandelt und schließlich die gut abgekühlte Lsg. mit HCl angesäuert. Die ausfallende, bezw. mit Ä. ausgeschüttelte Camphocarbonsäure wird zur Reinigung am besten aus neutraler Lsg. unter Eiskühlung sukzessive ausgefällt, da beim Umkrystallisieren aus w. Bzl. oder W. leicht durch Abspaltung von CO_2 etwas Campher zurückgebildet wird.

Die bisher zur Reduktion benutzte Apparatur hat eine wesentliche, im Original durch Zeichnung veranschaulichte Vervollkommnung und Verbesserung dadurch erfahren, daß sie mit einem Diaphragma in Gestalt einer Tonzelle versehen wurde; dadurch lassen sich einmal Oxydationsvorgänge vermeiden, und zweitens ist es ermöglicht, durch eine zur Zellenwand konzentrisch im Innern angebrachte Röhre, die in den Boden der Zelle eingesetzt und nach beiden Seiten hin offen ist, durch die Zelle einen Rührer in die Kathodenflüssigkeit zu führen. Durch eine besondere Zuflußvorrichtung mit selbsttätiger Regelung wurde die Flüssigkeitsmenge im Anodenraum konstant erhalten, so daß der App. Tag und Nacht ohne Beaufsichtigung im Betriebe sein konnte.

Zur Reduktion wurde eine Lsg. von 100 g Camphocarbonsäure und 150 g K_2CO_3 in $1^1/_2$ l W. in den von außen zu kühlenden App. gegeben; zur Füllung der Tonzelle diente eine wss. K_2CO_3-Lsg., die etwa 450 g Salz im Liter enthielt. Die Stromstärke betrug durchschnittlich 9 Ampère, entsprechend einer Stromdichte an der Kathode von 2 Ampère pro qdcm; die Spannung betrug 16 Volt. Die Badflüssigkeit, deren Temp. am besten nicht über 18° steigt — die Anodenflüssigkeit wurde mittels eines kleinen Glaskühlers mit innerer Kühlung auf einer Temp. von etwa 24—25° gehalten —, wird durch den Rührer am besten von einem kleinen Elektromotor stark in Bewegung gehalten. Unter diesen Bedingungen ist der Reduktionsprozeß nach nicht ganz 24 Stdn. beendet. Die Beendigung der Reduktion läßt sich sehr scharf durch die CLAISENsche $FeCl_3$-Rk. — man prüft die ent-

wässerte äth. Lsg. des Reduktionsprod. mit alkoh. $FeCl_3$-Lsg. — nachweisen; bei Ggw. von nicht reduzierter Camphocarbonsäure entsteht sofort eine blaugrüne, im Colorimeter auch bei Ggw. von Spuren festzustellende Färbung.

Für die Reindarst. und Trennung der Borneolcarbonsäuren ist es von besonderer Wichtigkeit, daß die Reduktionsflüssigkeit frei von Camphocarbonsäure ist; man hebert sie ab, schüttelt zunächst zur Entfernung neutraler Prodd. — auf 100 g Ketonsäure nur etwa 0,5 g — mit Äther aus und nimmt nach dem Ansäuern mit HCl die sich ölförmig ausscheidenden Reduktionsprodd. mit dem gleichen Lösungsmittel auf. Die Ausbeute an Borneolcarbonsäuren beläuft sich durchschnittlich auf 88% der theoretischen.

Bei der Reduktion werden (vgl. LIEBIGs Ann. **348**. 204; C. **1906**. II. 785) zwei stereoisomere Borneolcarbonsäuren — statt der zu erwartenden vier aus jeder der beiden optisch-aktiven Modifikationen der Camphocarbonsäure — erhalten. Die Trennung der beiden SS. gelingt in der Weise, daß man das mit Ä. aufgenommene Reduktionsprod. unter Anwendung eines Vakuums zunächst vollständig von diesem Lösungsmittel befreit; den erstarrten Rückstand löst man in dem 1—1½-fachen Volumen Toluol unter Erwärmen, läßt die Lsg. 24 Stdn. lang bei Zimmertemp. stehen — wobei sich der größte Teil der S. vom F. 171° in feinen Blättchen ausscheidet —, saugt ab und stellt die Mutterlauge in eine Kältemischung. Bei kräftigem Schütteln erhält man nun eine neue Krystallisation, jedoch nicht den Rest der S. vom F. 171°, sondern eine isomere S. vom F. 101°. Die von dieser getrennte Mutterlauge gibt nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temp. abermals eine Abscheidung der höherschm. Isomeren und aus der davon abgesaugten Lsg. bei starker Abkühlung wiederum die niedrigschm. S., beide natürlich in geringerer Ausbeute als vorher; ebenso erhält man Krystallisationen von den angegebenen FF. aus der eingeengten Mutterlauge. Die schließlich bleibenden Rückstände können gesammelt und mittels Acetylchlorid auf Bornylencarbonsäure verarbeitet werden. 100 g Camphocarbonsäure, bezw. 90 g rohes Reduktionsprod. ergeben etwa 35 g der höherschm. und 40—50 g der isomeren Borneolcarbonsäure.

Beide SS. gehen bei der Oxydation mit HNO_3 in Camphersäure über, die niedrigschm. läßt sich durch einfache Rk. in die höherschm. isomere umwandeln, bei der H_2O-Entziehung liefern beide — wenn auch verschieden leicht — die ungesättigte Bornylencarbonsäure: sie sind also stereoisomer; dennoch verhalten sie sich verschieden gegen alkal. $KMnO_4$-Lsg. Vff. bezeichnen die höherschm. Borneolcarbonsäure als cis-trans-Form, diejenige vom F. 101° dagegen als cis-Form.

cis-Borneolcarbonsäure. Krystallisiert aus heiß gesättigter Lsg. in Toluol nach Zusatz des halben Volumens Toluol in wasserklaren, Krystalltoluol (etwa 35,5%) enthaltenden Krystallen, die an der Luft schnell undurchsichtig werden und verwittern; F. (toluolfrei) 101—102°; wl. in h. W., scheidet sich aus heiß gesättigter wss. Lsg. beim Abkühlen auf 50° und Impfen in schönen säulenförmigen Krystallen ab. Das lufttrockene Ca-Salz $(C_{11}H_{17}O_3)_2Ca + 2H_2O$ verliert bei 100° ein Mol. Krystallwasser und ist in h. W. schwerer l. als in k. W.; die bei 17° gesättigte wss. Lsg. enthält 2,254%, die bei 98° gesättigte dagegen nur 1,71% Salz. — *cis-trans-Borneolcarbonsäure.* Ist in Toluol, obwohl leichter l. in wenig dieses Lösungsmittels, um so schwerer l., je reiner sie ist. Das beim Eindampfen der wss. Lsg. sich wasserfrei abscheidende Ca-Salz löst sich bei 17° in W. zu 0,325%, bei 98° zu etwa 0,250%. Merkwürdigerweise ist das Verhalten der beiden Borneolcarbonsäuren gegen alkal., stark verd. $KMnO_4$-Lsg. (etwa 1%ige) ganz verschieden: während aus der niedrigschm. cis-Säure Camphersäure in etwa 90% der theoretisch möglichen Menge entsteht, bleibt die höherschm. cis-trans-Säure dabei im wesentlichen unverändert; auch in neutraler oder schwach schwefelsaurer Lsg. wird die S. vom F. 171° durch $KMnO_4$ nicht zu Camphersäure oxydiert. Bei der Oxydation mit

HNO_3 (D. 1,27) beim Erwärmen verhalten sich dagegen beide SS. gleich und werden zu Camphersäure oxydiert.

Die Einw. von Acetylchlorid auf beide Borneolcarbonsäuren führt zu denselben Prodd.; die cis-trans-Säure wird jedoch erst in der Wärme acetyliert, während die niedrigschm. cis-Verb. schon bei gewöhnlicher Temp. lebhaft mit Acetylchlorid reagiert. Erwärmt man einen Teil cis-Borneolcarbonsäure 6—8 Stdn. lang mit 2 Teilen Acetylchlorid auf dem Wasserbade, so resultiert nach Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids und nach entsprechender Reinigung die *Acetyl-cis-trans-borneolcarbonsäure* (I.), Krystalle (aus Lg. vom Kp. 35—70°), F. 122—123°, die man auch aus cis-trans-Borneolcarbonsäure vom F. 171° nach gleichem Verf. erhält. Beide Acetate liefern beim Verseifen cis-trans-Borneolcarbonsäure zurück; beim Acetylieren der cis-Borneolcarbonsäure muß also eine Verschiebung des acetylierten Hydroxyls in trans-Stellung erfolgt sein. Bei der Dest. im Vakuum spaltet das Acetat glatt 1 Mol. Essigsäure ab und geht in *Bornylencarbonsäure* (V.) über.

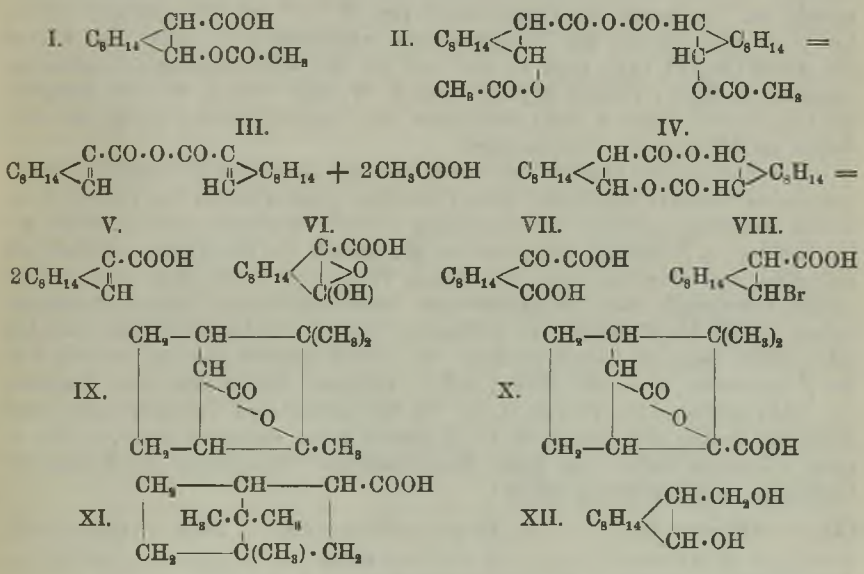
Beim Acetylieren der Borneolcarbonsäuren mit der vierfachen Menge Acetylchlorid bildet sich vorwiegend ein bisher nicht krystallisiert erhaltenes, indifferentes Prod., ein Gemisch des *Anhydrids der Acetyl-cis-trans-borneolcarbonsäure* (II.) und des lactidartigen *Anhydrids der cis-trans-Borneolcarbonsäure* (IV.); bei der Dest. im Vakuum zerfällt II. in Essigsäure u. *Bornylencarbonsäureanhydrid* (III.), F. 93—94°, IV. dagegen in 2 Mol. *Bornylencarbonsäure* (V.).

Die nach der Indicatorenmethode von Friedenthal und Salm (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 4) ausgeführte Best. der Affinitätskonstanten ergab für die cis-Borneolcarbonsäure $K = 0{,}0105$ und für die cis-trans-Säure $K = 0{,}00255$.

In den beim Umkrystallisieren der Borneolcarbonsäuren vom F. 171° und 101° erhaltenen toluolischen Mutterlaugen, die deutlich fluorescieren, scheint noch eine dritte isomere S. vom F. 126° enthalten zu sein; die ursprüngliche Mutterlauge, aus der die beiden Borneolcarbonsäuren abgeschieden worden sind, liefert dagegen die S. vom F. 126° nicht. Beim Umkrystallisieren der S. aus Toluol oder W. ändert sich der F. nur wenig, er schwankt zwischen 126 und 129° und steigt in einzelnen Fällen bis 132° an; beim oftmaligen Umkrystallisieren oder auch bei fraktionierter Fällung der S. aus dem Ca-Salze lassen sich jedoch stets geringe Mengen der Borneolcarbonsäure vom F. 171° herausarbeiten, der Rest liefert wieder die S. vom F. 126°. Wenn hier also eine dritte isomere S. vorliegt, so muß man annehmen, daß diese schon beim Umkrystallisieren zum Teil in die höherschm. Modifikation übergeht oder sich nur sehr schwer davon befreien läßt; es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß es sich nur um ein gut krystallisierendes eutektisches Gemisch der cis- und der cis-trans-Säure handelt.

Bei der trockenen Dest. liefern beide Borneolcarbonsäuren unter H_2O-Abspaltung dieselbe *Bornylencarbonsäure* (V.) — in der vorläufigen Mitteilung (Liebigs Ann. **348**. 206; C. **1906**. II. 785) als *Camphencarbonsäure* bezeichnet —, wenn auch verschieden leicht, aber gerade diejenige (F. 101—102°) leichter, welche durch $KMnO_4$ zu Camphersäure oxydiert wird und daher sicherlich kein durch tertiäre Kohlenstoffbindung die H_2O-Abspaltung begünstigendes Hydroxyl haben kann. Destilliert man dagegen die Borneolcarbonsäure vom F. 171° bei 13 mm Druck schnell über, so sd. sie im Gegensatz zu ihrer Isomeren fast unzers. bei 190—195°. Die Trennung der Bornylencarbonsäure von unveränderter Borneolcarbonsäure gelingt wohl durch Dest. im Wasserdampfstrom, aber doch nicht vollständig, da die Borneolcarbonsäuren auch spurenweise flüchtig sind. Ein Weg, der schneller und sicherer zu reiner Bornylencarbonsäure führt, ist die Dest. der durch Einw. von Acetylchlorid auf die Borneolcarbonsäuren entstandenen Prodd. im Vakuum; da beide Oxysäuren das gleiche Endprod. liefern, so ist die vorhergehende Trennung und Isolierung der Oxysäuren überhaupt nicht erforderlich. Bei der Acetylierung

der Borneolcarbonsäuren mittels Acetylchlorid (oder Acetanhydrid) entsteht außer der vorher schon erwähnten Acetyl-cis-trans-borneolcarbonsäure vom F. 123° noch ein Gemenge von Anhydriden, die in kryst. Zustande zu erhalten bisher nicht gelungen ist; wird dies Gemenge im Vakuum destilliert, so entsteht aus dem einen Anhydrid das *Anhydrid der Bornylencarbonsäure* (III.), F. 93—94°, Kp.$_{15}$ 220—225°, das beim Verseifen mit alkoh. KOH glatt Bornylencarbonsäure liefert, während das andere unmittelbar die S. gibt. Die durch Dest. der Acetyl-cis-trans-borneolcarbonsäure oder der bei der Acetylierung der Borneolcarbonsäuren entstehenden Anhydride gewonnene *Bornylencarbonsäure*, farblose, plattenförmige Krystalle oder Nadeln (aus Aceton), F. 112—113°, Kp.$_{13}$ 158°, ll. in Aceton, wl. in h. W., ist durchaus einheitlich, sie sublimiert unter gewöhnlichem Drucke bei einer etwas oberhalb des F. liegenden Temp. und hat schwach zimtsäureartigen Geruch; ihr Ca-Salz ist in der Hitze schwerer l. als in der Kälte. Daß in ihr tatsächlich eine Bornylen- und keine Camphencarbonsäure vorliegt, ergibt sich daraus, daß sie bei der Oxydation mit $2^1/_2$ %ig. $KMnO_4$-Lsg. neben der einbasischen *Hydroxyoxydcamphancarbonsäure* (VI.), $C_{11}H_{16}O_4$, weiße Blättchen (aus W.), F. 208—209°; Calciumsalz, $(C_{11}H_{15}O_4)_2Ca + 4H_2O$, Nadeln (aus W.), und anderen nicht näher untersuchten SS. hauptsächlich Camphersäure liefert; vielleicht tritt bei der Oxydation als Zwischenprod. die Ketonsäure (VII.) auf. Auch die Oxydation der Bornylencarbonsäure mit HNO_3 (D. 1,27) führt lediglich zu Camphersäure.

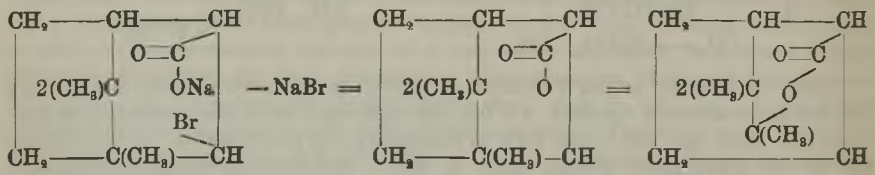


Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Bornylencarbonsäure bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff insofern, als das Lösungsmittel dabei von wesentlichem Einflusse ist. Läßt man HBr (oder HCl) in Eisessiglsg. auf sie einwirken, so verläuft die Rk. in der Hauptsache normal unter B. von β-Halogencamphancarbonsäure; mit wss. HBr vereinigt sich dagegen Bornylencarbonsäure in der Hauptmenge zu einem anderen Hydrobromid, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. *β-Bromhydrobornylencarbonsäure* (*β-Bromcamphancarbonsäure*) (VIII.), $C_{11}H_{17}O_2Br$. B. durch mehrtägige Einw. von (120 ccm) gesättigter Eg.-HBr auf (10 g) Bornylencarbonsäure; nadelförmige Krystalle (aus Eg. + W.), F. 90—91°. Gibt ein in Sodalsg. (450 g $Na_2CO_3 + 10H_2O$ im Liter) wl., in W. ll. Na-Salz. Nimmt man die Brom-

camphancarbonsäure zur Reinigung in Sodalsg. auf, so enthält die von dem ausgeschiedenen Na-Salz abgesaugte Mutterlauge das Na-Salz einer in geringer Menge gebildeten *Oxysäure*, $C_{11}H_{18}O_3$, Nadeln (aus Lg., Kp. 35—70°, Bzl. oder Toluol), F. 169°, wl. in Lg., die sehr leicht, schon bei längerem Kochen in wss. Lsg., H_2O abspaltet und in eine mit der Bornylencarbonsäure isomere ungesättigte Verb. übergeht, die *Dehydrosäure* $C_{11}H_{16}O_2$; diese, Nadeln (aus h. W.), F. 55°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und l. in h. W. Ihre alkal. Lsg. entfärbt $KMnO_4$-Lsg. Analog, wenn auch vielleicht etwas langsamer, verläuft die Einw. von Eg.-HCl auf Bornylencarbonsäure, es entsteht dabei neben der eben beschriebenen Oxysäure, $C_{11}H_{18}O_3$, vom F. 169° die *β-Chlorhydrobornylencarbonsäure* (*β-Chlorcamphancarbonsäure*), $C_{11}H_{17}O_2Cl$, F. 84—85°, die ebenso wie das HBr-Additionsprod. ein in k. Sodalsg. fast unl., in W. dagegen leichter l. Na-Salz gibt.

Trägt man dagegen (15 g) fein gepulverte Bornylencarbonsäure in (etwa 250 ccm) gesättigte, wässerige HBr unter Umrühren schnell ein, so erfolgt bald vollständige Lsg., aber das nach einiger Zeit sich ölig abscheidende, bei kräftigem Schütteln krystallinisch erstarrende Additionsprodukt ist nicht einheitlich, es hat sich neben einem in der Hauptmenge entstandenen Hydrobromid der Bornylencarbonsäure, der *α(?)-Bromhydrobornylen-* oder *α-Bromcamphancarbonsäure*, $C_{11}H_{17}O_2Br$, körnige Krystalle (aus Bzl.), F. 157°, gleichzeitig die schon erwähnte β-Bromcamphancarbonsäure, F. 90—91°, gebildet; das Gemisch beider SS. läßt sich durch Auskochen mit niedrig sd. Lg., worin das Hydrobromid vom F. 157° wl. ist, getrennt werden. Letzteres zeigt insofern das Verhalten einer α-bromierten S., als es beim Kochen mit Alkali (Na_2CO_3-Lsg.) glatt in eine von den Borneolcarbonsäuren verschiedene *Oxysäure* $C_{11}H_{18}O_3$, körnige Krystalle (aus h. W. oder Toluol), F. 176°, übergeht; die Konstitution dieser S. steht noch nicht fest, jedenfalls liefert sie bei der Oxydation mit HNO_3 keine Camphersäure.

Das eingehendere Studium der aus Eisessiglsg. erhaltenen β-Chlor- u. β-Bromcamphancarbonsäure hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Alkalien hat zu bemerkenswerten Resultaten geführt; die Umsetzung verläuft einerseits normal u. führt, wie bei anderen in β-Stellung halogenierten SS., zurück zur Bornylencarbonsäure und außerdem zum Bornylen, das auf diesem Wege zum ersten Male rein erhalten wurde, andererseits unter intramolekularer Atomverschiebung, ähnlich derjenigen, welche gemäß der WAGNERschen Auffassung von Pinenhydrochlorid zum Camphen führt, wobei dann ein Lacton entsteht. Vf. erklärt dessen B. aus dem Na-Salz, z. B. der β-bromierten S., in der Weise, daß er annimmt, daß in dem beim Abspalten von NaBr entstehenden Zwischenprod. die frei gewordenen Valenzen nach einem Ausgleich streben und diesen, da ein β-Lacton nicht entstehen kann, in der B. eines γ-Lactons finden, die unter pinakolinartiger Umlagerung der Kohlenstoffbindungen im Campherring erfolgt:



Für diese Annahme sprechen auch die näheren Umstände, unter denen die Rk. verläuft, denn beim Kochen der Halogenverbb. mit Alkalien entsteht vorwiegend Bornylencarbonsäure, wenn Alkali im Überschusse angewandt wird, und hauptsächlich Lacton, wenn die neutrale Salzlsg. in der Hitze zers. wird; andererseits wird die Ausbeute an Bornylen gesteigert, wenn man die wss. Lsg. des Na-Salzes im geschlossenen Rohre schnell auf 140—150° erhitzt, so daß also eher CO_2-Ab-

spaltung stattfindet als Atomverschiebung unter Lactonbildung. Die Zers. geht beim Hydrobromid weit schneller und leichter vor sich, als beim Hydrochlorid; die Zersetzungsprodd. aus beiden sind aber schließlich dieselben, und zwar Bornylen, Bornylencarbonsäure und das γ-Oxycarbohydrocamphensäurelacton. Die Mengen dieser Prodd. sind verschieden, je nachdem man die Zers. in neutraler oder stark alkal. Lsg. vor sich gehen läßt; die Ausbeute an *Bornylen* ist stets am geringsten. Für diesen außerordentlich flüchtigen KW-stoff, der aus der alkal. Lsg. der Bornylencarbonsäure u. der γ-Oxycarbohydrocamphensäure mit Ä. aufgenommen oder durch Wasserdampf abgetrieben werden kann und sich aus Methylalkohol umkrystallisieren läßt, beobachteten die Vff. F. 113° (sowohl für dest., als auch für sublimierten KW-stoff), Kp.$_{740}$ 146°, $[\alpha]_D = -26{,}96°$ (in Methylalkohol; $t = 18°$, $c = 4{,}42\,\%$) und $-21{,}69°$ (in Toluol; $t = 18°$, $c = 10{,}45\,\%$). Da die Angaben WAGNERs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2123) und TSCHUGAEFFs (C. **1905**. I. 94) beträchtlich von den von Vff. gefundenen Werten abweichen, so ist wohl anzunehmen, daß die Genannten den KW-stoff nicht in reinem Zustande in Händen gehabt haben. Bornylen verbindet sich, wie schon WAGNER und BRYKNER feststellten, mit Eg. bei Ggw. von H_2SO_4, kann also auf diesem Wege nicht von Camphen getrennt werden, wenn auch bei letzterem die Addition schneller erfolgt. Bemerkenswert ist, daß das aus d-Campher dargestellte Bornylen linksdrehend ist, es liefert aber bei der Oxydation mit $KMnO_4$ rechtsdrehende Camphersäure.

Säuert man die bei der Zers. der β-Bromhydrobornylencarbonsäure nach Abtrennung des Bornylens hinterbleibende stark alkal. Lsg. mit HCl an u. erwärmt, so fällt das *γ-Oxycarbohydrocamphensäurelacton*, $C_{11}H_{16}O_2$ (IX.), zugleich mit Bornylencarbonsäure aus u. kann, nach dem Aufnehmen mit Ä., durch Ausschütteln der äth. Lsg. mit Sodalsg. von letzterer getrennt werden; Krystalle (aus niedrig sd. Lg.), F. 183°, Kp.$_{12}$ 145—147°, ll. in h. W., zl. in k. W. Kocht man das Lacton längere Zeit mit Kalkmilch, so entsteht das Ca-Salz der γ-Oxycarbohydrocamphensäure, das aus h. W. mit Krystallwasser krystallisiert und an der Luft verwittert; oxydiert man das Lacton durch 6-stünd. Erwärmen mit HNO_3 (D. 1,27) auf dem Wasserbade, so geht es in das *Camphenilol-γ-dicarbonsäurelacton*, $C_{11}H_{14}O_4$ (X.), federartige Krystalle (aus W.), F. 230°, über. Dieses Lacton erweist sich nach den Ergebnissen der direkten Titration tatsächlich als einbasische Lactoncarbonsäure; die durch längeres Kochen mit Alkalien unter Aufspaltung des Lactonringes daraus entstehenden Salze der zweibasischen Oxysäure sind aber sehr unbeständig und werden schon durch CO_2 unter Abspaltung von Carbonat vollständig in die einbasischen Salze der Lactoncarbonsäure zurückverwandelt.

Die β-Bromhydrobornylencarbonsäure wird durch Natrium- oder elektrolytisch gewonnenes Kaliumamalgam zur *ortho-Camphancarbonsäure*, $C_{11}H_{18}O_3$ (XI.), Krystalle (aus viel W. unter Zusatz von Methylalkohol), F. 90—91°, Kp.$_{18}$ 153°, reduziert, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die α-Bromhydrobornylencarbonsäure liefert bei der Reduktion mit Kaliumamalgam dieselbe Oxysäure, die auch durch Kochen mit Alkali entsteht, dagegen bei Einw. von Zn-staub und HCl auf die in Eg. gel. S. eine aus Lg. krystallisierende, bromfreie S. vom F. 209°, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist und die gesuchte Hydrosäure zu sein scheint.

Elfte Abhandlung. *Über die Beziehungen der Camphylglykole zu den Borneolcarbonsäuren* von **J. Bredt** und **H. Sandkuhl**. J. BREDT hat schon früher darauf hingewiesen, daß der trans-Camphylglykol vom F. 117—118°, der nach dem DRP. 123909 (C. **1901**. II. 796) der Höchster Farbwerke durch Reduktion des CLAISENschen Oxymethylencamphers entsteht, zu der bei 171° schm. Borneolcarbonsäure im Verhältnis eines Alkohols (oder Glykols) zur Säure (oder Oxysäure) stehen müsse; es ist den Vff. gelungen, dies experimentell zu bestätigen durch Oxydation des hochschm. Glykols mittels $KMnO_4$ u. ebenso konnten sie den bisher noch nicht

isolierten, den ungesättigten Alkohol Dehydrocamphylcarbinol liefernden, stereoisomeren Glykol von seinem Antipoden durch Lösungsmittel trennen. Der neue Glykol schm. bei 87° und entspricht der Borneolcarbonsäure vom F. 102—103°, die ebenfalls leicht H_2O abspaltet. Die stereochemische Bezeichnung der Camphylglykole (XII.), die inzwischen schon in die Literatur übergegangen ist, wurde, obwohl ein zwingender Beweis für ihre Richtigkeit nicht vorliegt, von Vff. der Übereinstimmung wegen auch auf die Borneolcarbonsäuren übertragen.

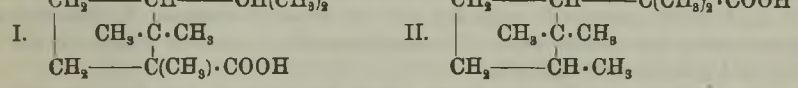
Will man größere Mengen des zur Reduktion nötigen *Oxymethylencamphers* (z. B. aus 400 g Campher) darstellen, so empfiehlt es sich, das Reaktionsgemisch während der Operation durch ein Rührwerk in guter Bewegung zu erhalten. Um möglichst wenig unveränderten Oxymethylencampher zurückzuerhalten, läßt man die Reduktion möglichst schnell und heftig verlaufen und trägt daher von Anfang an das Natrium in die sd. alkoh. Lsg. des Oxymethylencamphers ein. Das Verf., nach dem es gelingt, auch den zweiten Glykol zu erhalten, ist das folgende: Man löst je 30 g Oxymethylencampher in 300 g absol. A. bei Siedehitze u. trägt möglichst schnell und unter Benutzung eines Rückflußkühlers etwa 30 g Na ein; nach beendeter Reaktion setzt man 60 ccm W. zu, treibt den A. mit Wasserdampf ab und setzt die Dest. so lange fort, bis kein Campher oder Borneol mehr übergeht. Der wss. Rückstand wird mit Ä. ausgeschüttelt, wobei ein feines, gelbweißes Pulver in ihm suspendiert bleibt, wahrscheinlich ein pinakonartiges Kondensationsprodukt oder ein Zwischenprod. der Reduktion in Form des Ketonalkohols; der Rückstand, der mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrockneten äth. Ausschüttelung wird im Vakuum destilliert (Kp_{13} hauptsächlich 164—168°) und das durch wiederholte Dest. im Vakuum vorgereinigte Produkt in h. Essigester gelöst. Bei mehrtägigem Stehen scheiden sich dann zunächst klare Nadeln des *cis-Camphylglykols*, F. 87°, ab. Die Abtrennung des *cis-trans-Camphylglykols* gelingt, wenn man das beim Eindunsten der Essigäthermutterlauge zurückbleibende Gemisch beider Glykole nach den Angaben der Patentschrift 127855 (C. **1902**. I. 385) in benzolischer Lsg. bei Wasserbadwärme mit HCl behandelt; aus dem unter fortgesetztem Einleiten von HCl von Bzl. befreitem Reaktionsprod. treibt man nach erfolgter Neutralisation mit Sodalsg. das gebildete *Dehydrocamphylcarbinol* — das wegen seiner Verwandtschaft mit der Bornylencarbonsäure von den Vff. als *Bornylencarbinol* bezeichnet wird —, $Kp._{13}$ 119—121°, das sich durch Ausfrieren aus niedrig sd. Lg. in Nadeln vom F. 67—68° erhalten läßt, ab, nimmt den Rückstand mit Ä. auf und schüttelt auch die wss. Fl. damit aus u. destilliert den Rückstand der vereinigten, getrockneten, äth. Auszüge im Vakuum. Das alsbald krystallinisch erstarrende Destillat wird erst aus Bzl. und dann aus h. W. umkrystallisiert; seideglänzende Blättchen, F. 118°.

Wie vorher schon erwähnt, gibt der cis-trans-Glykol bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. cis-trans-Borneolcarbonsäure vom F. 171°, aus dem anderen Glykol entsteht dagegen Camphersäure, aber auch in geringer Menge die Borneolcarbonsäure vom F. 171°, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß sich der zur Oxydation verwendete cis-Camphylglykol schwer ganz rein erhalten läßt. (LIEBIGs Ann. **366**. 1—70. 1/6. [6/3.] Aachen. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) HELLE.

A. Haller und **Ed. Bauer**, *Über den Dimethylcampher und die Dimethylcampholsäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 127; C. **1909**. I. 912.) Die beiden H-Atome des der CO-Gruppe v. CH_2-Restes des Camphermoleküls lassen sich auf die l. c. angegebene Weise durch Alkylreste ersetzen; der so gewonnene Dimethylcampher geht beim Erhitzen mit Na-Amid in Ggw. von Bzl. in Dimethylcampholsäureamid über. Zur Darst. des Dimethylcamphers behandelt man Campher in Ggw. von wasserfreiem Ä. oder Bzl. mit der äquimolekularen Menge Na-Amid und CH_3J und wiederholt die gleiche Behandlung bei dem sich ergebenden Reak-

tionsprod. Man erhält auf diese Weise ein Gemisch von Dimethylcampher mit etwa 25% Monomethylcampher, welches man dadurch trennen kann, daß man das Gemisch tagelang nach dem Verf. von CRISMER mit Hydroxylamin behandelt. Hierbei bildet nur der Monomethylcampher ein Oxim, der Dimethylcampher aber nicht. *Dimethylcampher*, $C_{12}H_{20}O$, ziemlich bewegliche, nach Campher u. Fenchon riechende Fl., Kp.$_{11}$ 106°, D.$^{25}_{4}$ 0,94708, Mol.-Refr. = 53,21, ber. 53,31, $M_\gamma - M_\alpha$ = 1,30, ber. 1,27, $[\alpha]_D^{24}$ = +92° 7′, in alkoh. Lsg. = +92° 5′. *Monomethylcampheroxim*, Kp.$_{11}$ 134—135°.

Der Dimethylcampher bildet ebenfalls kein Semicarbazon. Bei der Reduktion mittels Na in absol.-alkoh. Lsg. geht er in *Dimethylborneol*, dickliche, stark nach Borneol riechende Fl., Kp.$_{18}$ 109—111°, erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse, schm. teils bei 18—20°, teils bei 28—30°, $[\alpha]_D^{23}$ = +32° 4′, über. Da hier anscheinend ein Gemisch von zwei stereoisomeren Dimethylborneolen vorliegt, so wurde das *Phenylurethan*, Nadeln, F. 111,5—112°, zl. in A., l. in Ä., fast unl. in PAe., $[\alpha]_D$ = +29° 5′, dargestellt u. dieses wiederholt aus A. umkrystallisiert, ohne daß es jedoch gelang, den Körper in 2 Stereoisomere zu zerlegen. — Erhitzt man den Dimethylcampher in Ggw. von Bzl. 7—8 Stdn. mit 1,25 Mol. Na-Amid am Rückflußkühler und zers. das Reaktionsprod. langsam mit W., so erhält man *Dimethylcampholamid*, $NH_2CO \cdot C_8H_{14} \cdot CH(CH_3)_2$, weiße Krystallmasse, F. 72—73°, Kp.$_{14}$ 179—180°, sll. in allen organischen Lösungsmitteln, $[\alpha]_D$ = +70° 8′ (in A.). Die zugehörige *Dimethylcampholsäure* (I. oder II.), Nadeln aus verd. A., F. 73—74°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +47° 4′, ll. in allen organischen Lösungsmitteln, erhält man durch Behandeln des in k. konz. H_2SO_4 gel. Amids mit $NaNO_2$ und Erwärmen des Gemisches auf 50—60°.



Die Frage, ob Formel I. oder II. die Konstitution der Dimethylcampholsäure wiedergibt, läßt sich durch eine Oxydation der S. mittels $KMnO_4$ entscheiden, da nur Formel I. als Endprod. Camphersäure liefern kann. Erhalten wurde bei der Oxydation eine geringe Menge einer von der Camphersäure verschiedenen S. die beim Schmelzen CO_2 verliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1643—48. [21/6.*].)

DÜSTERBEHN.

George B. Frankforter, *Mitteilungen zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.* I. *Das Harz von Pinus resinosa* (*Norway Pine*). Aus den Ergebnissen der früheren Unterss. von amerikanischem Kolophonium schließt Vf., daß jedes besondere *Fichtenharz* wenigstens eine bestimmte und charakteristische S. enthält, auf deren Ggw. die verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Harze zurückzuführen sind. Neben dieser die charakteristischen Eigenschaften bedingenden S. scheint Abietinsäure oder eine ihrer isomeren Formen einen Teil der meisten Fichtenharze zu bilden. Die Ergebnisse der vorliegenden Unters. des Vfs. scheinen diese Annahme zu bestätigen.

Experimentelles. Das zur Unters. benutzte Terpentin wurde von Pinus resinosa im Frühjahr in der üblichen Weise gesammelt. Es ist im frischen Zustande nahezu farblos und fast so leicht beweglich wie W. Es hat einen besonderen aromatischen Geruch, der von dem des Terpentins aus südlicheren Gegenden verschieden ist. Mit Ä., Chlf., absol. A. ist es klar mischbar. D.$^{20}_{4}$ 0,8137, $[\alpha]_D^{20}$ = +4°. Brechungsindex bei 20° 1,4788. Es enthält eine sehr geringe Menge anorganischer Substanz. Beim Stehen an der Luft und am Sonnenlicht wird es dicker und etwas dunkler. Das Terpentinöl, das ca. 20% vom Gesamtgewicht beträgt,

wurde durch gelindes Erwärmen im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Harz bildet eine fast weiße, leicht pulverisierbare M., ll. in absol. A., Ä., Chlf., Eg., Aceton, Bzl., wl. in 70%ig., ganz unl. in 60%ig. A. Aus dieser Harzmasse konnte nur dadurch eine krystallinische Substanz erhalten werden, daß eine möglichst konz. Lsg. in Ä. oder absol. A. in 80%ig. A. eingegossen und dieser Prozeß mehrfach wiederholt wurde. Die so gewonnene Substanz ist bedeutend C-ärmer als Abietinsäure. Durch Einleiten von trockenem NH_3 in eine durch eine Kältemischung gekühlte absol. äth. Lsg. konnte sie in 2 Verbb. zerlegt werden. Die beim Sättigen mit NH_3 sich ausscheidende Substanz wurde schnell abfiltriert und mit trockenem Ä. gewaschen. Man erhält so als fast weißes Pulver ein unbeständiges NH_4-Salz, das im frischen Zustande in W. und absol. A. l. ist, nach einigem Stehen aber in W. unl., in Ä. dagegen l. wird. Durch Ausfällen einer wss. Lsg. dieses NH_4-Salzes mit HCl wurde eine *Resinsäure* von der Zus. $C_{25}H_{38}O_5$ (gereinigt durch Eingießen einer absol. alkoh. Lsg. in 80%ig. A.) erhalten. Mikrokrystallinisches Pulver, F. 97—98°. Die Verb. ist nur sehr schwach sauer. Das frisch bereitete NH_4-Salz, $(NH_4)_2 \cdot C_{25}H_{36}O_5$ (F. 98—112°, nach längerem Stehen ziemlich scharf 114—116°) gibt allmählich NH_3 ab. Nach einjährigem Stehen entsprach die Zus. dem sauren Salze $NH_4 \cdot C_{25}H_{37}O_5$. Das durch $BaCl_2$ aus einer wss. Lsg. des Na-Salzes ausgefällte Ba-Salz, $Ba \cdot C_{25}H_{36}O_5$, ist so unbeständig, daß es schon durch CO_2 zers. wird.

Die vom unl. NH_4-Salz abfiltrierte äth. Lsg. hinterließ beim Eindampfen einen schwach gefärbten Rückstand, der ca. 30% vom Gesamtharz ausmachte, nach wiederholtem Umlösen aus trockenem, NH_3-haltigem Ä. ziemlich scharf bei 89° schm. und die Zus. von abietinsaurem Ammonium, $NH_4 \cdot C_{19}H_{27}O_2$, zeigte. Dieses NH_4-Salz gibt an der Luft allmählich alles NH_3 ab. Die aus dem NH_4-Salz durch HCl in Freiheit gesetzte S. zeigt bis auf den etwas niedrigeren F. 129—130° alle Eigenschaften der *Abietinsäure*. Die Analysenzahlen stimmen gleich gut auf die Formeln $C_{19}H_{26}O_2$ und $C_{20}H_{30}O_2$.

Die im Harz von Pinus resinosa neben Abietinsäure enthaltene neue Resinsäure gleicht in gewissem Grade der von TSCHIRCH und KORITSCHONER (Arch. der Pharm. **240**. 568) auf ähnliche Weise aus dem Harze von Pinus palustris isolierten Palabiensäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 561—65. Mai. Minneapolis. Univ. of Minnesota.) ALEXANDER.

Robert Howson Pickard und **Joseph Yates**, *Optisch-aktive reduzierte Naphthoesäuren.* Teil IV. *Vergleich der Rotationsvermögen der Di- und Tetrahydronaphthoesäuren mit denen der Phenylallylessigsäure, α-Phenylvaleriansäure, β-Phenyl-α-äthyl- und β-Phenyl-α-methylpropionsäure.* (Teil III: Journ. Chem. Soc. London **89**. 1484; C. **1906**. II. 1650.) Die vorliegende Arbeit handelt von der Zerlegung der Δ^3-Dihydro-2-naphthoesäure u. der den aktiven Naphthoesäuren entsprechenden Säuren, die an Stelle des hydrierten Kernes eine offene Kette analoger Konstitution enthalten, in ihre aktiven Komponenten, die in jedem Falle durch Krystallisation der l-Menthylaminsalze gelang. Ein Vergleich der Rotationswerte dieser SS. miteinander fördert die Kenntnis des *Zusammenhanges zwischen Konstitution und Rotation* nur wenig; man kann nur sagen, daß ungesättigte Gruppen die Rotation erhöhen, u. daß im allgemeinen die bicyclischen Verbb. eine höhere Rotation als die monocyclischen haben. — *Δ^3-Dihydro-2-naphthoesäure*, dargestellt nach dem etwas modifizierten Verf. von BAEYER, SCHODER und BESEMFELDER (LIEBIGS Ann. **206**. 169), stabile Form, F. 152°, labile Form, Nadeln aus W., F. 103°, wird in der berechneten Menge einer Lsg. von $KHCO_3$ gel. u. mit der Lsg. von 1 Mol. l-Menthylaminchlorhydrat versetzt; der entstehende Nd. wird wiederholt aus verd. A., absol. A. u. Aceton umkrystallisiert, wobei man *d-Δ^3-dihydro-2-naphthoesaures l-Menthyl-*

amin, F. 143—144°, $[\alpha]_D = +76,48°$ (0,3138 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.), erhält, das beim Zers. mit verd. HCl *d-Δ³-dihydro-2-naphthoesäure* $C_{11}H_{10}O_2$ liefert, Krystalle aus W., F. 101°, $[\alpha]_D = +158,71°$ (0,3604 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D = +182,21°$ (0,3194 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.), $Na \cdot C_{11}H_9O_2$, Krystallschuppen, $[\alpha]_D = +157,63°$ (0,3248 g in 20 ccm der wss. Lsg.) racemisiert sich in ca. 2 Tagen.

Phenylallylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO_2H$, F. 31°, $Kp._{16}$ 172—178°, entsteht bei der Hydrolyse des *Phenylallylmalonsäureäthylesters*, $Kp._{19-18}$ 160—170°, mit alkoh. Natriumäthylat, der selbst durch Kondensation von Natriumphenylmalonsäurediäthylester mit Allyljodid erhalten wurde; der *Phenylmalonsäurediäthylester*, Kp_{9-10} 150—153° entsteht bei der Dest. des Phenyloxalessigesters unter vermindertem Druck, der durch Kondensation von Phenylessigester mit Oxalester dargestellt wird (WISLICENUS, LIEBIGS Ann. **296**. 361) — *d-phenylallylessigsaures l-Menthylamin*, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 145°, $[\alpha]_D = -0,82°$ (0,3138 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.) gibt bei der Zers. mit verd. HCl *d-Phenylallylessigsäure*, nicht erstarrendes Öl, $[\alpha]_D = +84,59°$ (0,4835 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D = +103,19°$ (0,4884 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.); $Na \cdot C_{11}H_{11}O_2$, Blättchen aus A., $[\alpha]_D = +20,28°$ (0,3353 g in 20 ccm wss. Lsg.). — Die l-Säure konnte nicht rein erhalten werden.

Phenylpropylessigsäure (α-Phenylvaleriansäure), $C_3H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$, F. 52°, $Kp._{10}$ 161—163°, entsteht bei 8—9-stdg. Kochen des aus Phenylacetonitril u. Propyljodid in Ggw. von gepulvertem NaOH dargestellten *α-Phenylvaleronitrils*, Kp. 255 bis 261°, mit starker H_2SO_4 (3 : 2). — *d-Phenylpropylessigsaures l-Menthylamin*, Krystalle aus A., F. 141°, $[\alpha]_D = -17,54°$ (1,0372 g in 20 ccm der alkoh. Lsg. — *d-Phenylpropylessigsäure*, Öl, Kp_{14} 165°, $D.^{20}_4$ 1,047, $[\alpha]_D = +72,10°$, $[\alpha]_D = +58,81°$ (0,8094 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D = +79,05°$ (0,5870 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.); Na-Salz, $[\alpha]_D = +2,50°$ (0,3198 g neutralisierter S. in 20 ccm der wss. Lsg.). — *Benzyläthylessigsäure* (β-Phenyl-α-äthylpropionsäure) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$, farbloses Ö, Kp_{80} 193°, aus Phenylangelicasäure bei der Reduktion mit Na-Amalgam. — *d-Benzyläthylessigsaures l-Menthylamin*, Prismen aus Methylalkohol, F. 137°, $[\alpha]_D = -6,70°$ (0,5366 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — *d-Benzyläthylessigsäure*, Öl, $[\alpha]_D = +40,99°$ (0,4927 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.), $[\alpha]_D = +38,36°$ (0,4979 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.); $Na \cdot C_{11}H_{13}O_2$, Blättchen aus Methylalkohol, sll. in Methylalkohol, $[\alpha]_D = +50,38°$ (0,3811 g in 20 ccm der wss. Lsg.). — *d-Benzylmethylessigsaures l-Menthylamin*, Nadeln aus Aceton, F. 143°, $[\alpha]_D = +17,10°$ (1,0467 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — *d-Benzylmethylessigsäure* (β-Phenyl-α-methylpropionsäure), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, farbloses Öl, $Kp._{13}$ 160°, $D.^{20}_4$ 1,065, $[\alpha]_D = +22,65°$, $[\alpha]_D = +27,06°$ (0,7465 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl., $[\alpha]_D = +27,72°$ (0,6565 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.); Na-Salz, Tafeln aus einem Gemisch von Methylalkohol u. Ä., $[\alpha]_D = +35,93°$ (0,4453 g in 20 ccm der wss. Lsg.) (vgl. KIPPING, HUNTER, Journ. Chem. Soc. London **83**. 1005; C. **1903**. II. 663). — *d-Benzylmethylacetylchlorid*, aus der d-Säure beim Destillieren mit Thionylchlorid, farblose Fl., $Kp._{11}$ 111°, $D.^{20}_4$ 1,102, $[\alpha]_D = +26,28°$. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1011—20. Mai. Blackburn. Municipal Technical School.) FRANZ.

O. Fischer, *Über das β-Methylanthracen aus Ditolylmethan, bezw. Ditolyläthan.* Vf. weist nach, daß die verschiedenen Präparate von *Methylanthracen*, nämlich aus Ditolylmethan (O. FISCHER, WEILER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**. 1185. 1195; **8**. 675), aus Rohanthracen, aus p-Toluylbenzoesäure und aus Chrysarobin identisch sind u. mit Sicherheit *β-Methylanthracen* darstellen. — Experimenteller Teil. *Ditolylmethan.* Darst. Aus 100 g Methylal, bezw. Paraformaldehyd und 250 g Toluol mit 1 kg 73%ig. H_2SO_4 bei 10—15° durch Schütteln. *Ditolyläthan.* Darst. Nach dem früher (l. c.) angegebenen Verf., aber besser mit H_2SO_4 von 60° Bé. *β-Methylanthracen.* Beim Durchleiten von Ditolylmethan oder Ditolyläthan mittels eines

Luftstromes durch ein mit Bimsstein gefülltes, rotglühendes Verbrennungsrohr. Weiße, grünlichblau fluorescierende Blättchen. F. 207° (korr.) *Mesobibrom-β-methylanthracen*, $C_{15}H_{10}Br_2$. Aus β-Methylanthracen in CS_2 mit 2 Mol. Brom. Hellgelbe Nadeln aus A. oder Eg. F. 142—143°. Liefert in h. A. mit konz. HNO_3 β-Methylanthrachinon. *β-Methylanthrachinon.* Aus β-Methylanthracen mit CrO_3 in Eg. F. 175°. Hellgelb l. in konz. H_2SO_4, färbt sich beim Erwärmen nicht violett, wie RÖMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 696) angibt. *Bibrom-β-methylanthrachinon*, $C_{15}H_8O_2Br_2$. Aus Methylanthrachinon mit etwas mehr als 2 Mol. Brom ohne Lösungsmittel bei 130—140° unter Druck. Farblose Blättchen aus Bzl. oder Essigäther. Enthält das Brom anscheinend in der Seitenkette gebunden. (Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**. 555—62. 10/6. Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

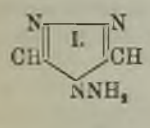
L. Rosenthaler, *Glucosidchemie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. **33**. 569—70. 29/5.) BLOCH.

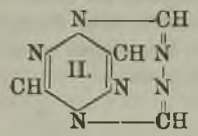
Em. Bourquelot, *Über die cyanwasserstoffhaltigen Glucoside, welche bei der Spaltung Benzaldehyd oder Aceton liefern.* Vortrag über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis auf diesem Gebiet, gehalten auf dem 7. Kongreß für angewandte Chemie zu London am 1/6. 1909. (Journ. Pharm et Chim. [6] **29**. 576—81. 16/6.) DÜSTERBEHN.

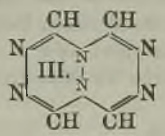
A. Berg, *Über die Elaterinsäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 566; C. **1909**. I. 1239.) Elaterin zerfällt unter dem Einfluß von alkoh. Kali- oder Natronlauge in Essigsäure und Elateridin, welch letzteres sodann in Elaterinsäure (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 435; C. **1906**. II. 610) übergeht. Man kocht das Elaterin entweder ½ Stde. mit einer Lsg. von 10% seines Gewichts an Na in 80%ig. A. im H-Strom oder überläßt das Gemisch mehrere Tage im Rohr bei gewöhnlicher Temp. sich selbst und trennt die gebildete S. vom eventuell noch vorhandenen Elateridin in üblicher Weise durch $NaHCO_3$. Weißes, amorphes Pulver von der Zus. des Elateridins, $C_{23}H_{38}O_7$, F. 73—75°, hält über H_2SO_4 etwas W. zurück, welches erst bei 130° entweicht, ll. in. A., Ä., Eg., Chlf., wl. in PAe., l. in W. von 17° zu 0,86%, wird durch $FeCl_3$ nicht, durch konz. H_2SO_4 mit oder ohne Zusatz von Phenol nur gelb bis rötlichgelb gefärbt. Die Salze der Elaterinsäure sind amorph. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind in W. und A. sll.; die Alkalisalze werden aus ihren Lsgg. durch überschüssiges Ätzalkali oder Alkalicarbonat gefällt. Das Cd-Salz ist in h. W. weniger l., als in k. W. Das Cu-Salz ist unl. in W., ll. in A. und vor allem in Essigester und bildet einen dunkelgrünen Firnis. Das Ag-Salz fällt in Form einer der Kieselsäure ähnlichen, lichtempfindlichen Gallerte aus, die beim Waschen mit W. farblos in Lsg. geht, um auf erneuten Zusatz von $AgNO_3$ wieder zu erscheinen. — Im Gegensatz zu HEMMELMAYR erklärt Vf. die B. der Elaterinsäure durch die Verschiebung eines Mol. W. in dem Mol. des Elaterins u. Einw. dieses W. auf eine Lactongruppe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1679—81. [21/6.*].) DÜSTERBEHN.

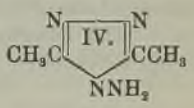
G. Pellizzari, *Über das N-Aminotriazol-1,3,4* (*Tetrazolin*). *Diformylhydrazid* in der früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **8** I. 327; C. **99**. I. 1240) angegebenen Weise aus 50 g Hydrazinsulfat und 52 g trocknem Natriumformiat bei 100° bereitet (Ausbeute 77% der Theorie), Nadeln, F. 161°, liefert beim 7-stdg. Erhitzen auf 160° im H_2SO_4-Bade unter Abspaltung von W. und Ameisensäure, wie bereits ebenfalls kurz mitgeteilt, neben geringen Mengen von *Diazodimethintetrazol* in das *N-Aminotriazol* (Formel I.), das aus dem Chlorhydrat, $C_2H_4N_4$, HCl, farblose Blättchen, F. 150°, sll. in W., wl. in A., durch 4—5-stdg. Kochen mit etwas überschüssigem, trocknem Natriumcarbonat und starkem A. am Rückflußkühler, ab-

geschieden wird. Von dieser Verb., Nädelchen, F. 82°, früher auch Trimethintriazimid, Dihydrotetrazin u. Tetrazolin genannt, beschreibt Vf. die Pt- u. Au-Salze, die die ANDERSONsche Rk. zeigen, d. h. beim Kochen mit W. 2 Mol. HCl verlieren, die sie aber, wie das vom Vf. schon beim Tetrachlorplatotriazol (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **11.** I. 20; C. **1902.** I. 668) beobachtet worden, beim Behandeln mit konz. HCl wieder aufnehmen. Eine Tautomerie des Chlorhydrats ist entgegen RUHEMANN u. MERRIMAN (Proceedings Chem. Soc. **21.** 258; C. **1906.** I. 243) nicht anzunehmen. Pt-Salze: 1. $(C_2H_4N_4)2HCl, PtCl_4$, aus der Lsg. des Triazols in konz. HCl durch konz. $PtCl_4$-Lsg., Krystalle (aus konz. HCl), F. 230° unter Zers. 2. *Tetrachlorplatoaminotriazol*, $(C_2H_4N_4)_2PtCl_4$. Aus der wss. Lsg. des n-Salzes. Amorpher, gelber Nd., unl. in k., wl. in sd. W., l. in k., konz. HCl unter Rückbildung des n-Salzes, sich bei etwa 260° zers. — Au-Salze: 1. $C_2H_4N_4, HCl, AuCl_3, H_2O$, aus einer konz. Lsg. des Chlorhydrats durch $AuCl_3$. Gelbe Nadeln, F. 120°, wasserfrei 170°, ll. in HCl; aus der wss. Lsg. scheidet sich besonders beim Kochen 2. das *Trichlorauroaminotriazol*, $C_2H_4N_4, AuCl_3$, aus, amorphe, gelbe M., unl. in W., explosionsartig beim Erhitzen sich zers., ebenfalls in das n-Salz zurückverwandelbar. — Das als Nebenprod. erhaltene *Diazodimethintetrazolin* (?) (Formel II. oder III.) (Aus-







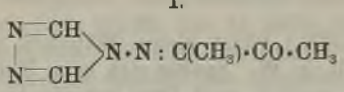


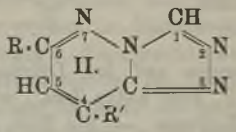
beute bezogen auf das Diformhydrazid 12%) bildet kleine Blättchen (aus A.). $C_4H_4N_6$, F. 263° unter Zers., wl. in A., ll. in W. Spaltet sich beim Kochen mit HCl in *Hydrazin* — die Best. desselben geschah nach STRACKE (Ztschr. f. anal. Ch. **31.** 579), aber in dem TIEMANN-SCHULTZEschen App. für Best. von Nitraten in W. —, in *Ameisensäure* u. *N-Aminotriazol*, identifiziert durch sein Chlorhydrat, F. 150° und sein Pt-Salz, F. 228°.

N-Amino-2,5-dimethyltriazol (Formel IV.): a) in unbefriedigender Ausbeute beim 7-stdg. Erhitzen von 15 g Monoacethydrazid im H_2SO_4-Bade auf 180°; b) aus *Diacethydrazid*, $(CH_3CO)_2N_2H_2, H_2O$, Blättchen (aus W. oder wss. A.), bei 80° erweichend und bei 100° bereits geschm., wasserfreie Krystalle (aus starkem A.), F. 140°, das entweder nach STOLLÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32.** 796; C. **99.** I. 1036) oder aber besser aus 20 g Hydrazinsulfat, 25,2 g trocknem Natriumacetat und 31,4 g Acetanhydrid bei 100° gewonnen wurde und bei 10-stdg. Erhitzen auf 180—190° das Triazol, zunächst in Form der *Acetylverb.* (s. u.), ergab. Farblose Prismen (aus A.). $C_4H_8N_4$, F. 196°. Chlorhydrat, $C_4H_8N_4, HCl$. Nadeln, F. 228°; sll. in W. und A. [SILBERRAD (Journ. Chem. Soc. London **77.** 1189; C. **1900.** II. 983) F. 232°]. Sulfat, $(C_4H_8N_4)_2H_2SO_4$, Krystalle (aus W.), F. 230°, ll. in W., wl. in A. Pt-Salz, $(C_4H_8N_4HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$. Krystalle bei 240° erweichend und bei 255—257° sich zers., nach dem Trocknen bei 100° bei 260° schm. — *Tetrachlorplatoaminodimethyltriazol*, $(C_4H_8N_4)_2PtCl_4$, gelbes, amorphes oder krystallinisches Pulver, mit HCl das n-Salz zurückbildend. — *N-Acetylderivat:* a) direkt bei der Herst. der Base (s. o.) und b) beim Kochen der Base mit Acetanhydrid. Prismatische Krystalle (aus Aceton), F., nach dem Trocknen bei 100°, 163°; nimmt an der Luft W. auf und schm. dann bei 80—120°. — *N-m-Nitrobenzalderivat*, $C_4H_6N_4 : C_7H_5NO_2$. B. aus 1 g Base u. 1,4 g m-Nitrobenzaldehyd in 6 ccm A. unter Zusatz von 2 Tropfen Piperidin. Gelbe Krystalle, F. 175°, wasserfreie Krystalle (aus Bzl.), F. 183°, zl. in sd. W. (Gaz. chim. ital. **39.** I. 520—40. 31/5. 1909. [10/12. 1908.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Carl Bülow, *Über die Einwirkung von N-1-Amino-3,4-triazol auf Diketone.* (Mit **Fritz Weber.**) Das Verhalten des N-1-Amino-3,4-triazols gegen 1,2- und 1,3-Diketone ist untersucht worden. Das Triazol reagiert mit 1 Mol. Diacetyl unter B. der Verb. I. Mit 1,3-Diketonen gibt das Aminotriazol unter Austritt von 2 Mol. W. Verb. von der Zus. II., deren Muttersubstanz, $C_5H_4N_4$ (Formel II., R = R′ = H) als *2,3-Triazo-7·O-pyridazin* bezeichnet wird, wobei mit O der beiden Kernen gemeinsame Stickstoff charakterisiert wird. In der im Original gebrauchten Bezeichnung 2,3-Triazodihydro-7·O-pyridazin ist nach einer für die Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. eingegangenen Berichtigung des Verfassers das Dihydro zu streichen. — Die ganze Klasse der neuen Verbb. ist als heterokondensierte, heterocyclische Doppelkernverbb. zu benennen. — Acetylaceton gibt mit dem Aminotriazol das *4,6-Dimethyl-2,3-triazo-7·O-pyridazin* (Formel II., R = R′ = CH_3). In analoger Weise läßt sich das *4,5,6-Trimethyl-2,3-triazo-7·O-pyridazin* darstellen. Mit Benzoylaceton, das nach den Unterss. von BÜLOW u. seinen Mitarbeitern über die Synthesen der Benzopyranole aus Polyphenolen und 1,3-Diketonen als Ketoenol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$, reagiert, entsteht das *4-Phenyl-6-methyl-2,3-triazo-7·O-pyridazin* (Formel II., R = CH_3, R′ = C_6H_5). — Die neuen 4,6-disubstituierten, heterocyclischen Doppelkerne wirken physiologisch als Gifte. — Das Phenylmethyltriazopyridazin gibt mit Metallsalzen Doppelverbb., über die später berichtet werden soll. — Das Dimethyltriazopyridazin u. seine Homologen verbindet sich mit HNO_3 in äquimolekularen Mengen zu salzartigen Körpern.

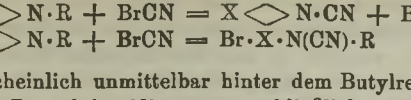
I.





Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von Aminotriazol mit Diacetyl entsteht die *Verb.* $C_8H_8ON_4$ (Formel I.); Krystalle aus A., F. 197—199°, ll. in sd. A. und W.; wl. in Ä. und Bzl., unl. in Lg. — Erhitzt man eine Lsg. von Acetylaceton und Aminotriazol in A. unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin zum Sd., so erhält man das *4,6-Dimethyl-2,3-triazo-7·O-pyridazin* (Formel II., R = R′ = CH_3); Krystalle, aus Bzl. durch Lg. gefällt; F. 122—123°; ll. in Chlf., A. und sd. W., weniger l. in Bzl.; kaum l. in Ä. und Lg.; ist bei höherer Temp. unzers. flüchtig. — $C_7H_8N_4 \cdot HNO_3$. Man löst das Triazopyridazin in sd. „reiner" HNO_3 und engt die Lsg. ein oder versetzt sie mit Ä. Weiße Nadeln, F. 180—181° unter Zers.; spaltet beim Liegen HNO_3 ab; seine wss. Lsg. reagiert sauer. — Aus Methylacetylaceton und Aminotriazol in sd. A. wird in Ggw. von Piperidin das *4,5,6-Trimethyl-2,3-triazo-7·O-pyridazin*, $C_8H_{10}N_4$, erhalten; Nadeln aus W., Essigester oder Bzl. + Lg., F. 129°; sll. in sd. W., Aceton und Bzl., ll. in sd. Essigester. Seine wss. Lsg. färbt sich beim Kochen mit $FeCl_3$ gelbbraun. Neutrale wss. Lsgg. verändern sich nur langsam auf Zusatz von $KMnO_4$, schneller in Ggw. von SS. oder Alkalien. — Beim Kochen einer Lsg. von Benzoylaceton und Aminotriazol in A. entsteht das *6-Methyl-4-phenyl-2,3-triazo-7·O-pyridazin* (Formel II., R = CH_3, R′ = C_6H_5); büschelförmig gruppierte Spieße, aus Bzl. + Lg.; F. 152—153°; unzers. destillierbar; ll. in A., Aceton, Bzl. und Eg., wl. in sd. W., unl. in k. verd. Ätzlaugen. Seine wss. Lsg. färbt sich beim Erhitzen mit $FeCl_3$ braun; aus der Lsg. scheiden sich beim Stehen eisenhaltige Nadeln aus. Das Triazopyridazin gibt mit $Cu(NO_3)_2$ eine Doppelverb., die ein bläulichweißes Krystallpulver bildet und sich bei 246° zers. — Mit $HgCl_2$ entsteht eine Doppelverb., die aus W. in Nadeln vom F. 181° erhalten wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2208—16. 26/6. [3/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

J. v. **Braun**, *Die Aufspaltung cyclischer Basen durch Bromcyan.* (Zweite Mitteilung.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 3914; C. **1907.** II. 1523.) Während aus den früher (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33.** 2734; **41.** 2113; C. **1900.** II. 950; **1908.** II 696) gefundenen Tatsachen der Schluß gezogen werden konnte, daß bei tertiären Piperidinen die Grenze, auf welcher die beiden Rkk.:



zusammenstoßen, wahrscheinlich unmittelbar hinter dem Butylrest liegen muß, d. h. daß Methyl-, Äthyl- und Propylpiperidin etc. ausschließlich oder fast ausschließlich nach I. mit BrCN reagieren würden, hat sich jetzt bei einer genaueren Unters. der niederen Homologen des N-Butylpiperidins, die auf Grund der Tatsache, daß zuweilen gebromte Cyanamide von der Formel Br·X·N(CN)·R bei höherer Temp. eine Zers. erleiden, bei denen cyclische Cyanamide X<>N·CN neben dem bromhaltigen Rest des Moleküls oder dessen Zers.-Prodd. resultieren, angestellt wurden, gezeigt, daß sich die Bromcyanaufspaltung cyclischer Basen weit umfangreicher erweist, als zuerst angenommen werden konnte, und sich, soweit der Piperidin- u. der Tetrahydrochinolinring in Betracht kommen, auf alle Verbb. X<>N·R erstrecken, worin R eine zum Methyl homologe Kohlenstoffkette bedeutet; ausgeschlossen sind hier nur Basen mit Benzyl- und Allylresten, da diese in der die Richtung der Bromcyanrk. bestimmenden Haftfestigkeitsreihe (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 3933; C. **1907.** II. 1526) Plätze unterhalb des Methyls einnehmen und andererseits Methylpiperidin garnicht aufgespalten wird; beim *Propylpiperidin* verhält sich der Umfang der Rk. I. zu dem der Rk. II. wie etwa 2:3, beim *Äthylpiperidin* wie 2:1. Durch Einführung der Gruppe $\cdot OC_6H_5$ in den Propylrest wird, wie Vf. durch Verss. mit dem *γ-Phenoxypropylpiperidin* festgestellt hat, das Verhältnis des Umfanges der Rkk. I. u. II. nicht verändert; auch beim *γ-Phthalimidopropylpiperidin* scheinen die beiden Rkk. im selben Verhältnis stattzufinden, doch erwies sich die Isolierung des Aufspaltungsprod. oder seiner Derivate in ganz reinem Zustande als undurchführbar; beim *β-Piperidopropionsäureester* dagegen wird die Aufspaltung (II.) ganz zugunsten der Ablösung (I.) des Restes in den Hintergrund gedrängt, wahrscheinlich infolge der Doppelbindung in *γ,δ*-Stellung zum N-Atom, wodurch nach vorläufigen Verss. ebenso wie durch die *β,γ*-Stellung einer mehrfachen Bindung auf die C—N-Bindung ein lockernder Einfluß ausgeübt wird. — Weiter konnte Vf. nachweisen, daß auch das *Piperidoacetonitril* mit BrCN zum Teil aufgespalten wird, wodurch es wahrscheinlich wird, daß ein Teil des *Bromacetonitrils*, das bei der Rk. in so guter Ausbeute erhalten wird (vgl. l. c.) seine B. einem Zerfall des Aufspaltungsprod., $[C_5H_{10}N(CN)(CH_2\cdot CN)\cdot Br]$, verdankt.

Experimentelles. Bei den folgenden Verss. handelte es sich hauptsächlich darum, die bei der Behandlung einer tertiären Base, $(CH_2)_5>N\cdot X$, mit BrCN entstehenden drei Reaktionsprodd. $(CH_2)_5N\cdot CN$, BrX u. $Br(CH_2)_5N(CN)X$ nachzuweisen und möglichst zu isolieren; soweit die gebromten Verbb. nicht als solche gefaßt werden konnten, geschah dies dadurch, daß das Br gegen eine Reihe von Resten ausgetauscht wurde; das Piperidocyanamid konnte nur selten durch Dest. rein abgeschieden werden; zu seiner Isolierung lassen sich gut seine im folgenden beschriebenen Verbb. mit organischen Basen verwenden.

I. *Über einige Guanidinderivate des Piperidins.* Während das *Piperidocyanamid* mit Ammoniumsalzen sehr träge reagiert, tritt es mit Salzen sekundärer, noch leichter mit denen primärer Basen in Rk. Von den in letzterem Falle entstehenden *Guanidinen* ist für seine Charakterisierung die *p-Tolylverb.* $C_5H_{10}N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ besonders geeignet; B. aus dem Cyanamid + ca. der dreifachen Menge salzsauren p-Toluidins bei 160°; sehr schnell erstarrendes Öl; F. 115°; nicht ganz

ll. in Ä., zwl. in Lg. Pikrat, $C_5H_{10}N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3, C_6H_3N_3O_7$, F. 132°, sll. in A. — $[C_5H_{10}N \cdot C(:NH)NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3, HCl]_2PtCl_4$, F. 205° unter Aufschäumen, unl. in W. — *Guanidinprod. aus Anilin + Piperidocyanamid*, erstarrt nur langsam zu einer spröden, undeutlich krystallinischen M.; Pikrat, F. 107° (nicht ganz scharf). — $[C_5H_{10}N \cdot C(:NH)NH \cdot C_6H_5, HCl]_2PtCl_4$, orangerot, F. 195°, wl. in h. W. — *Dipiperidoguanidin*, $C_5H_{10}N \cdot C(:NH) \cdot NC_5H_{10}$, B. aus Piperidocyanamid + bromwasserstoffsaurem Piperidin beim Erwärmen oder bei Einw. von BrCN auf Piperidin ohne Lösungsmittel, weshalb es bei den folgenden Verss. oft als Nebenprod. erhalten wurde; farblose Fl., Kp.$_{12}$ 175—177°, riecht schwach basisch. — Pikrat, $C_5H_{10}N \cdot C(:NH) \cdot NC_5H_{10}, C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, aus A., F. 148°. — $[C_5H_{10}N \cdot C(:NH) \cdot NC_5H_{10}, HCl]_2PtCl_4$, F. 192° bei langsamem, etwas unterhalb 200° bei schnellerem Anwärmen, kaum l. in W.

II. Versuche mit γ-Phenoxypropylpiperidin, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_3 \cdot NC_5H_{10}$, B. aus 2 Mol. Piperidin + 1 Mol. *Jodpropylphenyläther*, der sich aus der Cl-Verb. durch Kochen mit NaJ ebenso bequem wie nach HAMONET (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 96; C. **1903**. I. 455) aus der Br-Verb. gewinnen läßt; farbloses Öl, Kp.$_{13}$ 172°, färbt sich mit der Zeit gelblich, ll. in A. — Jodhydrat, F. 183°, wl. in W., A. — Jodmethylat, $C_5H_{10}N(CH_3) \cdot [(CH_2)_3 \cdot OC_2H_5] \cdot J$, F. 159—160°, l. in W., A. — Die Präparate zeigen oft einen inkonstanten F. und dabei kleine Änderungen im N- und J-Gehalt, wohl infolge einer bei der B., die aus den Komponenten unter Wärmeentw. erfolgt, in geringem Umfang stattfindenden Doppeldissoziation unter B. von $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_3J$; auf derselben Erscheinung beruht vielleicht der wenig glatte F. der von GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2885; C. **1906**. II. 1268) beschriebenen Base $[C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2O$. — Die bei der Einw. von BrCN auf das γ-Phenoxypropylpiperidin (ohne Lösungsmittel) resultierende Fl., die zum Schluß noch $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt wird, wird mit Ä u. verd. S. versetzt; in die S. gehen das BrCN, kleine Mengen des Cyanpiperidins, das bei der Rk. gebildete bromwasserstoffsaure *Phenoxypropylpiperidin* u. die nicht in Rk. getretene Base (zusammen ca. 15 % des Ausgangsmaterials, der Ätherrückstand, im folgenden als Öl *A* bezeichnet, enthält den Rest des Piperidocyanamids, den Brompropylphenyläther, und das ε-Bromamyl-γ-phenoxypropylcyanamid. Während das Gemenge durch Dest. nicht vollständig getrennt werden kann, folgt die qualitative und quantitative Zus. des Gemisches auf Grund einer Reihe von Umwandlungen.

Bei der Verseifung des Öles *A* mit rauchender HBr wird das Cyanpiperidin in bromwasserstoffsaures Piperidin und der *Brompropylphenyläther*, $Br \cdot (CH_2)_3 \cdot O \cdot C_6H_5$, glatt in *Trimethylenbromid* verwandelt; das *Bromamylphenoxypropylcyanamid*, $B \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_3 \cdot O \cdot C_6H_5$, wird bei 10-stdg. Erhitzen des Öles im Rohr mit der 5-fachen Menge HBr auf 105—107° hauptsächlich in das *ε-Bromamyl-γ-brompropylcyanamid*, $Br \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_3 \cdot Br$, übergeführt; nahezu farbloses Öl, nicht destillierbar, krystallisiert nicht; läßt sich leicht mit primären und sekundären Aminen und mit Phthalimidkalium kondensieren. Bei der Verseifung des Öles *A* über 110° wird die Menge des zweifach gebromten Cyanamids immer geringer und es tritt in immer erheblicherer Ausbeute das Bromhydrat des *ε-Bromamyl-γ-brompropylimins*, $Br(CH_2)_5 \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot Br, BrH$, auf, das sich schwer von dem gleichzeitig entstehenden Piperidinbromhydrat trennen läßt; der F. des mit absol. A. behandelten Prod. schwankt deshalb zwischen 202—210°. — Bei der Kondensation mit Phenolnatrium durch 2—3-stdg. Erhitzen des Öles *A* mit einer alkoh. Lsg. von etwas überschüssigem Phenol und Na auf dem Wasserbade erhält man nach der Abdest. des A. mit Wasserdampf ein Gemisch, das sich durch Dest. im Vakuum in seine drei Komponenten zerlegen läßt: Bei 100—130° u. 10 mm geht das Cyanamid, $C_5H_{10}N \cdot CN$, über, bei höherer Temp. bis 200° der *Trimethylenglykoldiphenyl-*

äther, $C_6H_5O\cdot(CH_2)_3\cdot OC_6H_5$, u. bei 270—296° u. 10 mm das *Diphenoxycyanamid* $C_6H_5O\cdot(CH_2)_5\cdot N(CN)\cdot(CH_2)_3\cdot OC_6H_5$; letzteres erstarrt in Eis zu einer schneeweißen Krystallmasse, F. 36°, ll. in allen Lösungsmitteln; die Cyangruppe dieser Verb. ist besonders schwer angreifbar; bei mehrstdg. Kochen mit 33%ig. H_2SO_4 wird nur spurenweise ein öliger, basischer Körper gebildet; auch mit HBr bei 130° ist die Verseifung des N·CN-Komplexes nur eine partielle, so daß man das Bromamylbrompropylcyanamid auch über die Diphenoxyverb. darstellen kann; auf 3 Mol. Diphenoxycyanamid werden ca. 2 Mol. Diphenoxypropan erhalten.

Bei der Einw. von Piperidin auf das Öl *A*, aus dem, um die B. des Dipiperidoguanidins (vgl. S. 450) einzuschränken, das BrCN möglichst entfernt wird, zuerst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbade, entsteht ein basisches Reaktionsprod., aus dem man bei der Dest. im Vakuum bis 180° ein Gemenge von Piperidocyanamid und Phenoxypropylpiperidin (ca. 35% auf die Ausgangsbase ber.), dann bei 280—288° und 10 mm das *Piperidylcyanphenoxypropylpentamethylendiamin*, $C_5H_{10}N(CH_2)_5\cdot N(CN)\cdot(CH_2)_3\cdot OC_6H_5$, erhält, in einer Menge, die ca. 50% der Ausgangsbase entspricht. Schwach gelb gefärbte Fl., riecht basisch; die Salze sind ölig; das Jodmethylat bildet Blättchen, ist aber sehr hygroskopisch und schm. sehr niedrig; desgleichen zeigen auch die Salze der aus der phenoxylierten Verb. durch HBr bei 140° entstehenden gebromten Base $C_5H_{10}N\cdot(CH_2)_5\cdot NH(CH_2)_3\cdot Br$ wenig erfreuliche Eigenschaften. — Bei der Kondensation des Öles *A* mit Methylanilin, die durch 8-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird, erhält man durch Dest. des Reaktionsprod. einen Vorlauf, der das überschüssige Methylanilin, das Cyanpiperidin und eventuell *Methylphenylcyanamid* enthält, und zwei Fraktionen: 200—220° (10 mm) und 300—325°; beim Arbeiten mit nicht zu großen Mengen bleibt kein nennenswerter Rückstand, sonst tritt Zers. ein unter Auftreten von Phenolgeruch. Die niedriger sd. Fraktion ist identisch mit *Phenoxypropylmethylanilin*, $C_6H_5O\cdot(CH_2)_3\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$, das zum Vergleich aus Methylanilin + Jodpropylphenyläther dargestellt wurde; $Kp._{10}$ 217°; erstarrt nicht, ll. in w. verd. SS.; Pikrat, $C_6H_5O\cdot(CH_2)_3\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5, C_6H_3N_3O_7$, gelbe Blättchen, aus A. (darin wl.), F. 111°. — Die Fraktion 300—325° ist nach der Analyse das *Methylphenylcyanphenoxypropylpentamethylendiamin*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot(CH_2)_5\cdot N(CN)\cdot(CH_2)_3\cdot OC_6H_5$, zähe, gelbrote, geruchlose Fl., deutlich basisch, liefert keine gut krystallisierenden Salze.

Bei der Kondensation mit Anilin, die wie die mit Methylanilin erfolgt, wird das entstehende *symm. Diphenylguanidin*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 142°, wl. in Ä., das bei der nachfolgenden Dest. Zersetzungserscheinungen bedingen kann, durch Ä. getrennt; bei der Dest. erhält man zwei Hauptfraktionen: Die Fraktion von 300—320° (10 mm) stellt das *Phenylcyanphenoxypropylpentamethylendiamin*, $C_6H_5\cdot NH\cdot(CH_2)_5\cdot N(CH_3)\cdot(CH_2)_3\cdot OC_6H_5$, dar, zäh, gelbrot, seine Derivate mit salpetriger S., Benzoyl- u. Benzolsulfochlorid u. Salze sind ölig. Die Fraktion von 200—220° erstarrt beim Abkühlen und ist identisch mit *Phenoxypropylanilin*, $Kp._{12}$ 221°, F. 32°. Chlorhydrat, $C_6H_5O\cdot(CH_2)_3\cdot NH\cdot C_6H_5, HCl$, aus A.-Ä., F. 165°, fast unl. in k. W. — Benzoylverb., $C_6H_5O(CH_2)_3\cdot N(C_6H_5)(COC_6H_5)$, F. 120°, wl. in k. A. — Bei der Kondensation mit Cyankalium durch Kochen des Öles A mit einer wss.-alkoh. Lsg. von etwas überschüssigem KCN resultiert ein Öl, das eine Hauptfraktion, 160—170° (15 mm) liefert, die mit dem *Nitril der γ-Phenoxybuttersäure*, F. 42°, identisch ist; die höher sd. Fraktion, 230—260° stellt wahrscheinlich ein etwas verunreinigtes *substituiertes ε-Leucinnitril*, $CN\cdot(CH_2)_5\cdot N(CN)\cdot(CH_2)_3\cdot OC_6H_5$, dar und liefert bei vorsichtiger Verseifung mit wss.-alkoh. Alkali das *substituierte ε-Leucin*, $C_6H_5O\cdot(CH_2)_3\cdot N(CN)\cdot(CH_2)_5\cdot CO_2H$, schneeweiß, F. 131°, ll. in w., l. in k. A., wl. in Ä., unl. in Lg. — Bei der Kondensation mit Phthalimidkalium entstand ein Prod., das nicht in seine Bestandteile zerlegt werden konnte.

III. Versuche mit *N-Propylpiperidin*, $C_3H_7 \cdot NC_5H_{10}$; B. aus Dibrompentan + Propylamin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 2158; C. **1908.** I. 704); mit BrCN reagiert es außerordentlich heftig; aus der braunen Reaktionsfl. fällt Ä. kleine Mengen von bromwasserstoffsaurem Propylpiperidin, während *Cyanpiperidin*, *ε-Bromamylpropylcyanamid*, $Br \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_3H_7$, und ein Teil des gebildeten *Propylbromids*, das sich zum Teil bei der Rk. verflüchtigt, zum Teil sich unter B. von HBr zers., in Ä. gel. bleiben; während man bei der Dest. dieses Gemenges im Vakuum etwas über 100° so reichliche Mengen Cyanpiperidin erhält, daß man an eine vorwiegende Abspaltung des Propyls vom Piperidinkern glauben könnte, folgt aus Kondensationsverss. die Zus. des Gemisches. — Bei der Behandlung desselben nach Entfernung des Bromcyans mit Piperidin, erst in der Kälte, dann bei Wasserbadtemp. und Dest. im Vakuum erhält man nach einem Vorlauf, in dem Propylpiperidin und Piperidocyanamid enthalten sind, das *Piperidylcyanpropylpentamethylendiamin*, $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_3H_7$, bei 196° (9 mm); gelbliche, etwas zähe Fl., riecht schwach basisch. Durch 15-stünd. Erhitzen dieser Verb. auf 130—140° entsteht das *Piperidylpropylcadaverin*, $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_3H_7$, wasserhelle, leicht bewegliche Fl., $Kp._{12}$ 146—150°. Pikrat, $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_3H_7 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$, glänzende Krystalle, aus A., F. 175°. — $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_3H_7 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, orangerot, F. 228° (Zers.), wl. in W.

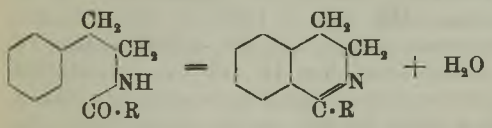
IV. Versuche mit *β-Piperido-o-propionsäureester*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. B. aus 2 Mol. Piperidin + 1 Mol. β-Jodpropionsäureester in Ä. bei gewöhnlicher Temp., Kp. 230°; Pikrat, $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2C_2H_5, C_6H_3N_3O_7$, lange, gelbe Spieße, aus A. (in k. swl.), F. 127°. — Bei der Rk. mit BrCN wird der primär abgespaltene *Brompropionsäureester* nur in untergeordnetem Grade konserviert, indem er mit dem Ausgangsmaterial reagiert unter B. des Bromhydrats desselben (F. 954°), das sich aus dem Reaktionsprod. mit Ä. abscheidet, u. des *Acrylsäureesters*, $CH_2:CH \cdot CO_2C_2H_5$; das äth. Filtrat riecht intensiv nach diesem und gibt, nach dem Ausschütteln mit verd. S. mit Piperidin kondensiert, bei der Dest. des Reaktionsprod. im Vakuum eine relativ geringe Fraktion bei 100—130°, die aus viel Cyanpiperidin und wenig Piperidopropionsäureester besteht, einen kleinen Nachlauf unterhalb von 200°, der aus fast reinem Dipiperidylguanidin besteht u. einen geringen nicht destillierbaren und nicht erstarrenden basischen Rückstand, der wahrscheinlich das Pentamethylenderivat, $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, darstellt. — V. Versuche mit *γ-Phthalimidpropylpiperidin*, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot (CH_2)_3 \cdot NC_5H_{10}$; B. aus 1 Mol. γ-Brompropylphthalimid + 2 Mol. (recht genau) Piperidin beim Schütteln mit k. W.; schneeweißes Krystallpulver, aus Lg., F. 50°. Pikrat, F. 190°, swl. in w. A. — Über seine Rk. mit BrCN vgl. den theoretischen Teil.

VI. Versuche mit *N-Äthylpiperidin*, $C_2H_5 \cdot NC_5H_{10}$. Bei der Einw. von BrCN scheidet sich nach Zusatz von Ä. zur Reaktionsmasse eine beinahe dem fünften Teil des angewandten Amins entsprechende Menge des sehr hygroskop., bromwasserstoffsauren Salzes ab, während im Filtrat das undestillierbare Gemenge von Cyanpiperidin, Bromäthyl u. *ε-Bromamyläthylcyanamid*, $Br \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_2H_5$, verbleibt. Letzteres wurde in Form der Kondensationsprodd. mit Piperidin und mit Malonsäureester isoliert. — *Piperidylcyanäthylpentamethylendiamin*, $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_2H_5$, B. wie die entsprechende Propylverb.; zähe, schwach gefärbte Fl., $Kp._{11}$ 191—192°. — Bei 15-stdg. Erhitzen mit HCl auf 140° liefert es zu 70% das *Piperidyläthylpentamethylendiamin*, $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$, farblose, basische Fl., $Kp._{10}$ 132°. Pikrat, etwas rötlichgelbe Krystalle, aus A., F. 151°. — $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_2H_5, 2HCl \cdot PtCl_4$, orangerotes Krystallpulver, aus W., F. 220°. — Beim Umsetzen obigen Gemenges mit Natriummalonsäureester in alkoh. Lsg. hinterbleibt nach dem Vertreiben des A. ein nicht destillierbares Gemenge von $C_5H_{10}N \cdot CN$,

$C_2H_5 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ und $C_2H_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ und kleinen Mengen unveränderten Bromamyläthylcyanamids; beim 5-stdg. Erhitzen desselben mit der 5-fachen Menge von rauch. HCl oder HBr auf 180° erhält man eine Lsg., in der außer Ammoniumsalzen, Buttersäure, das Chlor-(bezw. Brom-)hydrat des Piperidins, das HCl-(resp. HBr-)Salz der Äthylaminoheptylsäure und kleine Mengen des HCl-(resp. HBr-)Salzes der gebromten Base, $Br \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$, enthalten sind. Durch Eindampfen, wiederholte Behandlung des Rückstandes mit Ag_2O, dann mit H_2S u. abermaliges Eindampfen erhält man die *ζ-Äthylaminoheptylsäure*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$, frei von Halogen; um das von ihr hartnäckig zurückgehaltene W. zu entfernen, wird sie wiederholt mit A.-Ä. oder A. und Ä.-Lg. behandelt und zuletzt vorsichtig $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. im Toluolbad auf 105° erwärmt; rein weiß, F. 129—130°. Beim längeren Erwärmen, wobei die Substanz sich gelblich färbt, der F. sinkt und der Gehalt an C und N wächst, findet offenbar eine Anhydrisierung statt, an der die Äthylamino- und die Carboxylgruppe beteiligt sind. Pt-Salz, F. 117°, nachdem es einige Grade vorher weich geworden ist, ll. in W.

VII. Versuche mit *Piperidoacetonitril*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CN$. Die angestellten Verss. ergaben hier, daß bei der Rk. mit BrCN die Menge der entalkylierten Base sich zur Menge der aufgespaltenen annähernd wie 3 : 1 verhält; ohne Zweifel übt auch hier die dreifache —C≡N-Bindung auf die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung $C_5H_{10}N—CH_2 \cdot CN$ einenen lockernden Einfluß aus. — Nach dem Fällen der quartären Verb. $C_5H_{10}N(CH_2 \cdot CN)_2Br$ aus dem Reaktionsprod. mit Ä. wird das äth. Filtrat eingedunstet, mit Piperidin umgesetzt, A. zugesetzt, wodurch Piperidin und Dipiperidylguanidin als Bromhydrate ausgefällt werden, und das Filtrat fraktioniert; in der bei 90—130° (10 mm) erhaltenen Fraktion ist das Cyanpiperidin und das neugebildete *Piperidoacetonitril* (Pikrat, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CN, C_6H_3N_3O_7$, F. 157°, swl. in A.) enthalten; dann steigt die Temp. bis über 200°, ohne daß etwas überdest., und es bleibt ein undestillierbarer, dunkler Rückstand, der wohl hauptsächlich aus dem Pentamethylenderivat $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$, gebildet aus Piperidin + $Br(CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$, besteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2035—57. 12/6. [29/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Amé Pictet und **Francis W. Kay**, *Über eine synthetische Darstellungsmethode der Isochinolinbasen.* Vff. haben frühere Verss. von BISCHLER und NAPIERALSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1903; C. **93**. II. 453), die beobachteten, daß Acetyl- und Benzoyl-ω-phenyläthylamin beim Erhitzen mit Chlorzink oder P_2O_5 unter Abspaltung von W. kleine Mengen basischer Prodd. liefern, die jene für, nach nebenstehender Gleichung gebildete, substituierte Isochinolinbasen hielten, wiederholt. Die Ausbeuten verbesserten sie dadurch, daß sie bei möglichst niedriger Temperatur arbeiteten, indem sie das Amid in einem Benzolkohlenwasserstoff mit P_2O_5 kochten; die Konstitution der entstehenden Dihydroisochinolinbasen bestimmten sie durch Oxydation zu den entsprechenden Isochinolinbasen; dieselbe bereitete deshalb Schwierigkeiten, weil der dihydrierte Pyridinring eine sehr geringe Neigung zeigt, in den normalen überzugehen, gelang aber bei Anwendung von $KMnO_4$ in ber. Menge und in saurer Lsg.



1-Phenyldihydroisochinolin, $C_{15}H_{13}N$, B. aus Benzoylphenyläthylamin, dargestellt aus Phenyläthylamin u. Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN, + P_2O_5 in sd. Xylol; basisches, dickfl. Öl, $Kp._{718}$ 320°, erstarrt bald zu einer weißen, kryst. M.; derbe, farblose Prismen, aus sd. PAe., F. 73—74° (unkorr.); ll. in den gewöhnlichen, organ. Lösungsmitteln, zwl. in PAe., fast unl. in W. — Chlorhydrat, verfilzte Na-

deln, F. nach dem Trocknen im Vakuum über P_2O_5, 222—223°, wl. in W. — Pikrat, große, gelbe Stäbchen, aus wenig h. A., F. scharf bei 163°. — Chlorplatinat, dicke, zugespitzte, orangegelbe Prismen, aus h. W. + A., F. 229—230° unter Zers., wl. in h. W. — Die Dihydrobase gibt in überschüssiger, verd. H_2SO_4 mit $KMnO_4$ in W. auf dem Wasserbade nach dem Versetzen der abgekühlten Lsg. mit überschüssiger NaOH das *1-Phenylisochinolin*, $C_{15}H_{11}N$, kleine, verfilzte Nadeln, aus wss. A., F. 93 bis 94°. — Pikrat, mikroskop. Kryställchen, aus h. W., große citronengelbe Schuppen, aus h. A., F. 164°, wl. in W. — Pt-Salz, flache, gelbrote Prismen, aus W. + A., F. 242—243° beim raschen Erhitzen unter Zers., wl. in W., leichter in h. A. — *1-Methyldihydroisochinolin*, $C_{10}H_{11}N$, B. aus Acetylphenyläthylamin + P_2O_5 in sd. Toluol und Dest. mit Wasserdampf nach dem Übersättigen mit KOH; farbloses Öl, Kp.$_{755}$ 236°. — Chlorhydrat, lange, zerfließliche Nadeln, aus A. + Ä., F. gegen 160°. — Pikrat, kleine, monokline Tafeln, aus A., F. 188—190°, zll. in A. — Dichromat, rote Nadeln, aus der neutralen Lsg. des Chlorhydrats + Kaliumdichromatlsg., zers. sich zwischen 150—160°. — Pt-Salz, fast farblose Blättchen, aus h. W., F. 223°.

Phenacetylphenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, B. aus äquimolekularen Mengen Phenyläthylamin und Phenacetylchlorid + 20%ig. NaOH bei unter 0°; kleine Blättchen, aus h. Bzl. + PAe., F. 95°. — Gibt mit P_2O_5 in sd. Xylollsg. nach dem Versetzen mit Kali das *1-Benzyldihydroisochinolin*, $C_{16}H_{15}N$; schweres Öl, Kp. ca. 300° unter partieller Zers., Kp.$_{12}$ 196—197°, unzers., erstarrt nicht in einem Gemisch von Eis und Kochsalz; riecht angenehm. — Pikrat, große, gelbe Tafeln, aus h. A., F. 174—175°, fast unl. in k. W., zll. in sd. A. u. Bzl. — Chlorplatinat, orangegelbe, mikrokrystallinische Körnchen, aus wss. A., F. 197° unter Zers., bei raschem Erhitzen, wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *1-Benzylisochinolin*, $C_{16}H_{13}N$, B. aus 2 Tln. Benzyldihydroisochinolin in wenig Eg. + 1 Teil $KMnO_4$ in verd. Lsg. auf dem Wasserbade, farblose Prismen, aus Chlf. + PAe., F. 56°. — Chlorhydrat, wl. in verd. HCl, ll. in A. — Pikrat, gelbe Prismen, aus A., F. 182°. — Pt-Salz, gelbrote Nadeln, aus h. W., F. 215°, swl. in h. W. — Die Eigenschaften der so erhaltenen Base stimmen mit denen von RÜGHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1719; LIEBIGs Ann. **326**. 264; C. **1900**. II. 268; **1903**. I. 927) und von DECKER u. PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3396; C. **1904**. II. 1317) angegebenen überein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1973—79. 12/6. [11/5.] Genf. Univ.-Lab.) BUSCH.

Amé Pictet und **Marie Finkelstein**, *Synthese des Laudanosins.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 925; C. **1908**. II. 1888.) Nachzutragen ist folgendes: Die *Homoveratrumsäure*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, stellten Vff. nach TIEMANN u. MATSMOTO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 143) dar, vereinfachten aber das Verf. in einigen Punkten, wie aus dem Original zu ersehen ist; Nadeln, aus sd. W., enthalten Krystallwasser u. schm. bei 80°; werden durch Liegen über H_2SO_4 wasserfrei u. schm. dann bei 98°. — *Homoveratrumsäurechlorid*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$, B. aus der entwässerten S. in trockenem Chlf. + PCl_5; bei der Dest. geht es bei ca. 240° und 25 mm als eine hellgelbe Fl. über, die nicht erstarrt, zugleich findet aber Zers. statt. — *Dimethylhydrokaffeesäureamid*, $C_{11}H_{15}NO_3$ = $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, B. aus Dimethylhydrokaffeesäure in wenig Chlf. + PCl_5, u. Eintragen des fl. Chlorids nach Abdest. des Chlf. u. $POCl_3$ unter vermindertem Druck in verd. mit wenig NaOH versetzte Ammoniaklsg.; farblose, flache Nadeln, aus Bzl., F. 120—121°, ll. in Chlf., unl. in PAe. u. W., wl. in k. Bzl. — Durch Eintragen des Amids in eine Lsg. von Br u. Kaliumhydrat in W. u. $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man das *Homoveratrylamin*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot$

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Chlorhydrat, kleine, zerfließliche Nadeln, aus A. Chlorplatinat, orangerote Nadeln, aus W., zers. sich bei 173—174°.

Homoveratroylhomoveratrylamin $C_{20}H_{25}NO_5 = (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$. B. aus Homoveratrylaminchlorhydrat in wenig k. W. u. einem Überschuß von KOH + Homoveratrumsäurechlorid; farblose Nadeln, aus verd. Essigsäure oder Chlf. + PAe., F. 124°; unl. in PAe., zll. in w. W., sll. in Chlf., Eg.; ll. in konz. HCl, fällt durch Zusatz von W. daraus unverändert aus, l. in k. konz. H_2SO_4 farblos, die Lsg. wird beim Erwärmen zuerst gelb, dann braun. — *Dihydropapaverin* (Formel, siehe l. c.), B. durch $^1/_4$-stdg. Kochen von 1 Teil Homoveratroylhomoveratrylamin in 10 Teilen Xylol mit 2 Teilen P_2O_5, wobei die Kondensation analog der der einfacheren Verb. (vgl. das vorhergehende Referat) verläuft; konnte bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden; unl. in W., zl. in Bzl. u. Ä., sll. in A. u. Methylalkohol, Eg. u. besonders Chlf., ist in konz. H_2SO_4, wie Papaverin, l.; in der Kälte farblos, beim Erwärmen wird die Lsg. tief violett. — Die Oxydation dieser Verb. zum Papaverin konnte bisher nicht bewerkstelligt werden. Das aus demselben dargestellte *dl-Laudanosin* (vgl. l. c.) erwies sich bei einem sorgfältigen Vergleich mit einer Probe *N-Methyltetrahydropapaverin* aus Papaverin als identisch; Pikrat, breite gelbe Tafeln, aus A., F. 175°. Goldsalz, rotgelbe Tafeln, aus wss. A., F. 163—164°. Mit reiner konz. H_2SO_4 geben beide Basen in der Kälte hellrosa Färbung, die beim Erwärmen immer schwächer wird, bei 100° verschwunden ist, dann grünlich grau wird und bei 130° ins Violette übergeht, das allmählich dunkler wird. Mit FRÖHDES Reagens geben beide Basen rosaviolette Färbung, die an der Luft allmäblich violett, dann braun wird, mit MANDELINS Reagens violette Färbung, die bald in Granatrot u. in Hellbraun übergeht, u. mit LAFONS Reagens purpurrote, dann braunrote Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1979—89. 12/6. [11/5.] Genf. Univ. Lab.) BUSCH.

Gabriel Bertrand und **V. I. Meyer**, *Über das Pseudomorphin.* Die Analysen des Pseudomorphins haben Werte ergeben, die besser zu einer Abspaltung von H aus dem Morphin, als zu einer Anlagerung von O an dasselbe passen. Um zu entscheiden, ob das Pseudomorphin sich von einem oder zwei Mol. Morphin ableitet, ob also seine Zus. der Formel $C_{17}H_{17}O_3N$ oder der Formel $C_{34}H_{36}O_6N_2$ entspricht, haben Vff. das Mol.-Gew. der freien Base, des Chlorhydrats und Acetylderivats auf dem Wege der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung bestimmt und zum Vergleich dieselben Beststt. mit dem Morphin und dessen Chlorhydrat, dem Narkotin und Strychnin ausgeführt. Das freie Pseudomorphin erwies sich hierbei als eine Base, welche in sehr hohem Maße die Eigenschaft besitzt, mit seinen Lösungsmitteln Molekularverbb. zu bilden. Dagegen lieferten das Chlorhydrat und Acetylderivat Werte, welche sehr gut auf die Formel $C_{34}H_{36}O_6N_2$ stimmten. Das Pseudomorphin dürfte sich also von 2 Mol. Morphin durch Austritt von je einem Atom H ableiten. Die beiden Morphinreste besitzen noch ihre Phenolgruppen und sind wahrscheinlich durch Kohlenstoff miteinander verbunden. Es würde demnach hier ein Oxydationsprozeß vorliegen, wie er auch beim Übergang des Vanillins in Dehydrodivanillin, des Thymols in Dithymol, des Eugenols in Dehydrodieugenol vor sich geht. Aus der optischen Aktivität des Pseudomorphins geht hervor, daß die beiden Morphinreste sich in der trans-Form (beistehend) befinden müssen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1681—83. [21/6.*]) DÜSTERB.

$$\begin{array}{c} C_{17}H_{18}O_3N \\ | \\ NO_3H_{18}C_{17} \end{array}$$

Efisio Mameli, *Über das Cubebin.* II. Mitteilung. (Forts. von Gaz. chim. ital. **37**. II. 483; C. **1908**. I. 385.) Während Cubebin mit stärkeren Mitteln, wie konz. Alkalien, starken Mineralsäuren, beim Erhitzen etc. bis jetzt nur harzartige

Prodd. lieferte, ließ sich durch schwächere Reaktive der von POMERANZ (Monatshefte f. Chemie **8.** 466) erwähnte *Cubebinäther*, $C_{20}H_{18}O_5$, F. 78°, gewinnen. Dieser Ä. entsteht in geringer Menge bei Einw. von Oxalsäure, Acetanhydrid, Phosphorsäureanhydrid, Essigsäure, Phosphorchloriden, sowie von Chlor, in größeren Mengen bei Einw. von Acetylchlorid u. in fast quantitativer Ausbeute bei längerer Einw. von Halogensäuren, besonders von HJ, auf die essigsaure Lsg. des Cubebins. Entgegen POMERANZ (l. c.) ist die B. dieses inneren Ä. des Cubebins nach dem Schema:

$$CH_2O_2C_6H_3[C_6H_8(OH)_2]C_6H_3O_2CH_2 = H_2O + CH_2O_2C_6H_3(C_6H_8O)C_6H_3O_2CH_2$$

zu erklären. Die Natur der Gruppe (C_6H_8O) ist noch nicht völlig aufgeklärt.

Experimenteller Teil. Entwässerung des Cubebins. Die gewöhnlichen Entwässerungsmittel, Oxalsäure, Acetanhydrid mit und ohne Natriumacetat, Phosphorsäureanhydrid, Phosphorchloride, H_2SO_4 u. dgl., lieferten hauptsächlich harzartige Prodd., bezw. Gemische verschiedener komplizierterer Verbb. Mit verd. H_2SO_4 wurde z. B. eine noch unreine *Verb.*, F. 62—68°, erhalten. — *Cubebinäther*, $C_{20}H_{18}O_5$ (Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Bzl. 297,35, bezw. 313,95, ber. 338,18). Darst. am besten aus reinem kryst. Cubebin, das mit überschüssigem Eg. etwa 1 Stde. geschüttelt, dann tropfenweise mit einer Lsg. von HJ, D. 1,7 (0,3—0,5 g HJ auf 1 g Cubebin) behandelt, mehrere Stunden durchgeschüttelt und auf einmal in die 8—12-fache Menge W. gegossen wird (Ausbeute 98—99%). Lange Nadeln (aus A.), F. 78°, $[\alpha]_D = +23{,}04°$ in Chlf.-Lsg., l. in A., Bzl., Chlf., Essigsäure. Gibt Farbenrkk. mit konz. H_2SO_4 (Rotfärbung, ähnlich der Cubebinrk. mit H_2SO_4), HCl, $POCl_3$ usw., entfärbt nicht k. $KMnO_4$, zeigt keine der für das Carbonylsauerstoffatom charakteristischen Rkk. Das Cubebin u. seine Derivate erinnern dagegen in ihren Rkk. an die Pinakone und ihre Derivate (vgl. auch folg. Referat und das Original). — In einer Anmerkung berichtigt noch Vf., daß die früher (l. c.) angegebenen ebullioskopischen Beststt. des Mol.-Gew. von Cubebin nicht in A., wie durch einen Druckfehler mitgeteilt, sondern in Bzl.-Lsg. ausgeführt wurden. (Gaz. chim. ital. **39.** I. 477—93. 31/5. 1909. [Sept. 1908.] Pavia. Allgem. chem. Inst.)
ROTH-Cöthen.

Efisio Mameli, *Über das Cubebin.* III. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Der *Cubebinäther* gibt mit Natrium und A. einen Alkohol, das *Cubebinol.* Diese Umwandlung:

$$\underset{\text{Cubebin}}{(CH_2O_2C_6H_3)_2C_6H_8(OH)_2} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Cubebinäther}}{(CH_2O_2C_6H_3)_2C_6H_8O} \xrightarrow{+H_2} \underset{\text{Cubebinol}}{(CH_2O_2C_6H_3)_2C_6H_9OH}$$

entspricht dem Übergang Pinakon —→ Pinakolin —→ Pinakolalkohol, allerdings vollzieht sich die erstere Rk. mit weit einfacheren Mitteln als die Rk. Pinakon: Pinakolin. Aus den Esterifizierungskonstanten des Cubebinols ergibt sich, daß dieser Alkohol ein primärer ist. Demgemäß muß auch das Cubebin eine primäre Alkoholgruppe, daneben aber eine zweite sekundäre oder tertiäre enthalten.

Experimenteller Teil. *Cubebinol,* $C_{20}H_{20}O_5$ (Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Essigsäure 318,53, bezw. 305,05, ber. 340,20). B. aus Cubebinäther in absolut alkoh. Lsg. durch Na im Überschuß (theoretische Ausbeute). Weiße Nadeln, bei längerer Lichteinw. gelblich, F. 92°, l. in Chlf., Bzl., Ä., Pyridin, Essigsäure, w. A., w. Lg., wl. in PAe., unl. in NaOH u. Na_2CO_3. Mit Brom liefert Cubebinol nicht näher untersuchte Bromierungsprodd.; es entfärbt k. $KMnO_4$ ziemlich rasch; unter stärkeren Oxydationsbedingungen wurden neben viel CO_2 u. anderen Zers.-Prodd. Spuren von Substanzen, vergleichbar der *Piperonylsäure* u. dem *Piperonylaldehyd,* erhalten. NESSLERS Reaktiv wird von Cubebinol nach kurzem Kochen reduziert; für die Ggw. einer primären Alkoholgruppe im Cubebinol spricht außerdem seine Indifferenz gegen konz. HCl u. das Reagens von DENIGÈS (Ann. Chim. et Phys. **18.**

391. 394). — Derivate des Cubebinols. *Acetylprod.*, $(CH_2O_2C_6H_3)_2C_6H_9OCOCH_3$. B. a) bei mehrstündigem Erhitzen von Cubebinol mit überschüssigem Acetanhydrid am Rückflußkühler, b) bei Einw. von Acetylchlorid in äquimolekularen Mengen auf Cubebinol und c) aus der Lsg. von 2 g Cubebinol in 20 g Essigsäure durch eine gesättigte Lsg. von HJ (1—2 ccm). Nadeln (aus A.), F. 71°, sll. in A., Methylalkohol, Aceton, l. in Essigsäure, Bzl. u. Chlf., wl. in W. u. Lg. $[\alpha]_D = +23^0\ 12'$ in Chlf.-Lsg. Leicht verseifbar zum Cubebinol. — *Benzoylprodukt*, $(CH_2O_2C_6H_3)_2C_6H_9OCOC_6H_5$. B. bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Mol. Cubebinol mit 2 Mol. C_6H_5COCl am Rückflußkühler. Weiße Nädelchen (aus A. oder besser einem Gemisch gleicher Teile A. + Bzl.), F. 154—155°, $[\alpha]_D = -21{,}68^0$ in Chlf.-Lsg., leicht verseifbar. — *Phenylurethanprodukt*, $(CH_2O_2C_6H_3)_2C_6H_9OCONHC_6H_5$. B. aus der äth. Lsg. des Cubebinols durch äquimolekulare Mengen Phenylisocyanat. Gelbliche, krystallinische M., F. 154—155°, gegen 300° sich zers.

Esterifizierungsgeschwinigkeit und -grenze des Cubebinols und Cubebins. Beststt. nach der Methode von MENSCHUTKIN (vgl. Ann. Chim. et Phys. **20**. 290 [1880]) ergaben, daß das Cubebinol eine Anfangsesterifizierungsgeschwindigkeit (38,75 %) besitzt, die der von MENSCHUTKIN für primäre aromatische Alkohole gefundenen entspricht. Auch die sehr hohe Esterifizierungsgrenze (84,26 % nach 120 Stdn.) deutet im Einklang mit den Befunden von MENSCHUTKIN auf eine primäre Alkoholgruppe im Cubebinol. In gleicher Weise ergibt sich für das Cubebin (absolute Anfangsesterifizierungsgeschwindigkeit 11,11, Esterifizierungsgrenze nach 120 Stdn. 33,17 %) der Charakter eines primär-sekundären oder eines primär-tertiären Alkohols. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 494—508. 31/5. 1909. [Okt. 1908.] Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. Lampel und **Zd. H. Skraup**, *Über die Hydrolyse des Serumglobulins durch Alkalien.* Die Hydrolyse von Serumglobulin aus Pferdeblut mit Alkalien führte zu ähnlichen Ergebnissen wie die vom Ovalbumin (vergl. SKRAUP, HUMMELBERGER, Monatshefte f. Chemie **30**. 125; C. **1909**. I. 1247). Durch Einw. von verd. Alkali in der Wärme, Neutralisation mit H_2SO_4, Fällung der Mutterlauge des durch die S. ausgeschiedenen Harzes mit $(NH_4)_2SO_4$ und Reinigung der gewonnenen Prodd. wurden wieder drei in ihren Eigenschaften beträchtlich voneinander abweichende Prodd. erhalten, die *Globulin-Protalbinsäure* (Prod. der Säurefällung), *Globulin-Lysalbinsäure* (Prod. der Ammonsulfatfällung) und *Globulin-Pepton* (aus der Mutterlauge der Ammonsulfatfällung erhalten). Die B. der drei Körper dürfte auch hier gleichzeitig und nebeneinander vor sich gehen, indem die Spaltwrkg. des Alkalis an verschiedenen Stellen des Moleküls und in verschiedener Stärke vor sich geht.

	Globulin	Protalbinsäure	Lysalbinsäure	Pepton
Histidin	1,7	1,5	1,7	1,5
Arginin	3,7	0	0	0
Lysin	4,3	3,9	4,4	4,4
Tyrosin	3,1	4,4	2,5	1,2
Prolin	3,0	3,2	2,9	2,3
Phenylalanin . . .	3,6	1,0	2,7	1,8
Glutaminsäure . . .	4,4	—	1,9	0
Aminosäuren . . .	18,5	20,4	21,2	13,5.

Protalbinsäure verliert, mit NaOH u. mit H_2SO_4 wie das ursprüngliche Eiweiß behandelt, nicht viel mehr an Gewicht, wie wenn es in verd. NH_3 gelöst u. sofort wieder mit H_2SO_4 ausgefällt wird. Lysalbinsäure dürfte bei der nicht unbedeutenden Löslichkeit der Protalbinsäure mit dieser verunreinigt sein, zumal diese durch $(NH_4)_2SO_4$ auch leicht ausgefällt wird. Das Pepton dürfte dagegen ziemlich rein sein. Es

wurden aus 100 Tln. Globulin erhalten 11 Tle. Protalbinsäure, 21 Tle. Lysalbinsäure und 6 Tle. Pepton. Die Hydrolyse ergab die in obiger Tabelle angegebenen Werte.

Der Gehalt an Lysin u., entgegen den Beobachtungen am Ovalbumin, auch der an Histidin ist innerhalb der Fehlergrenzen überall der gleiche. Dagegen scheint das Arginin in den durch Alkaliwrkg. gewonnenen Körpern verschwunden (wie auch beim Ovalbumin). Von Tyrosin enthält die Protalbinsäure am meisten, das Pepton am wenigsten, Globulin und Lysalbinsäure enthalten ungefähr gleichviel. Abweichend von Ovalbumin ist hier bei allen Spaltprodd. eine Abnahme von Phenylalanin zu beobachten, die stärkste gerade bei der Protalbinsäure, welche bei Ovalbumin fast die doppelte Menge enthält, wie das Eiweiß selbst. An *Glutaminsäure* wurde im *Globulin* erheblich mehr gefunden, als von ABDERHALDEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **44.** 17; C. **1905.** I. 1038), wohl weil ABDERHALDEN sie nicht im Rückstand der Esterdest., sondern nur in den übergegangenen Estern bestimmt hat. Zu den „Aminosäuren" zählen die Vff. hier alles, was bei der Esterdest. überging und nicht besonders als Prolin, Phenylalanin und Glutaminsäure bestimmt wurde. Das Pepton ist auch hier auffallend arm an solchen, was gleichfalls durch die mit Hilfe der Farbrkk. nachgewiesene starke Vergrößerung des Gehaltes an Kohlenhydraten erklärt werden kann. Auch hier gab, wie beim Ovalbumin, die Protalbinsäure nur sehr schwache Rkk. mit Thymol u. α-Naphthol (Rk. nach MOLISCH), dagegen war sie beim Pepton das Drei- bis Vierfache des Globulins, bei der Globulin-Lysalbinsäure war sie etwas schwächer, als beim Globulin, während sie die Ei-Lysalbinsäure stärker gibt, als Ovalbumin. Die Schwefelbleirk., die im Globulin sehr intensiv ist, zeigte bei der Protalbinsäure einen sehr geringen S-Gehalt an, bei den anderen Prodd. überhaupt keinen. Die LIEBERMANNsche Rk. mit konz. HCl wurde im Gegensatz zu den Spaltprodd. des Ovalbumins von den Prodd. des Globulins in gleicher Stärke gegeben, wie vom Ausgangsmaterial. Aus dem Pepton wurden mit Benzoylchlorid und α-Naphthylaminsulfochlorid keine definierbaren Körper erhalten.

Bezüglich des experimentellen Teiles sei auf das Original verwiesen. (Monatshefte f. Chemie **30.** 363—76. 24/5. [11/3.*] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.)
BLOCH.

Physiologische Chemie.

P. J. Tarbouriech und **P. Saget**, *Über eine Art von pflanzlichem, organischem Eisen.* (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16.** 258—60. Mai. — C. **1909.** I. 1168.)
DÜSTERBEHN.

J. Bougault und **L. Bourdier**, *Über das Wachs der Coniferen. Neue Gruppe von unmittelbaren natürlichen Bestandteilen.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29.** 561 bis 573. 16/6. — C. **1909.** I. 450.) DÜSTERBEHN.

W. Sutthoff, *Über die Natur des in der Rohfaser enthaltenen Cutins.* Es ist eine wachsartige Verb. (C: 68,12—69,97%, H: 9,65—12,40%), die durch anhaltendes Kochen mit 20%ig. KOH gel. wird. Aus der Seifenlsg. läßt sich durch PAe. ein *Alkohol* der Formel $C_{17}H_{34}O$, F. 55—56°, ausziehen; nach dem Ansäuern der Seifenlsg. entsteht ein Nd., der in PAe. l. ist, und dessen Zus. der Formel $C_9H_{18}O_2$ entspricht, F. etwa 30°. Diese *Säure* scheint ein Gemisch verschiedener Körper zu sein; der Alkohol enthält entweder 17 C-Atome oder ist ein Gemisch der Alkohole mit 16 u. 18 C-Atomen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17.** 662—63. 1/6. [30/3.] Münster i. W. Landwirtsch. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Karl Dieterich, *Über die Bestandteile der Paraguay-Süßstoffpflanze „Eupatorium Rebaudianum" Kaá-Hê-E und ihre pharmazeutische Verwertbarkeit.* Das wss. Extrakt ergab aus 8 kg Pflanze 1850 g trockenes Extrakt. Bei der Dest. der Pflanze mit Wasserdämpfen zeigte das Destillat nur Spuren von Geruch u. geringe Mengen Pflanzenwachs. Das trockene wss. Extrakt enthielt 7 % in Methylalkohol l. Süßstoff. Dieser Rohsüßstoff ist ein Gemenge verschiedener Stoffe, u. zwar konnte Vf. außer dem schon von RASENACK (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 420; C. **1908**. II. 78) beschriebenen Süßstoff von glykosidischer Natur noch einen 2. Süßstoff isolieren, indem er den methylalkoholischen Auszug mit absol. A. versetzte, dabei fiel dieser 2. Süßstoff aus, während der andere in Lsg. blieb. Weiterhin enthielt der Rohsüßstoff fettes Öl, Harz, Bitterstoff u. Wachs.

Den im Methylalkohol gel. bleibenden Süßstoff nennt Vf. *Eupatorin*. Die wss. Lsg. desselben dreht links. Die konz. wss. Lsg. scheidet nach einigen Tagen ein Krystallgemenge ab, das bereits ein Zersetzungsprod. darstellt. Eupatorin zeigte einen Erweichungspunkt von 114—115°, um dann in Zers. unter Bräunung überzugehen. — Den 2. Süßstoff bezeichnet Vf. *Rebaudin*, er scheint in den jungen Stengeln noch reichlicher vorhanden zu sein, als in den Blättern. Rebaudin ist ein fast weißes, amorphes, in W. u. Methylalkohol l., in Ä. u. absol. A. unl. Pulver. Die Asche beträgt zwischen 10 u. 11 %. Da sie nun hauptsächlich aus K und Na besteht, und da man beim Fällen des Eupatorins in methylalkoholischer Lsg. mit wss. NaOH alkoholunl. Salze erhält, die ebenso wie das Rebaudin an der Luft zusammenfließen, so liegt die Annahme nicht fern, daß das Rebaudin K- und Na-Verbb. des Eupatorins darstellt, die neben der freien Verb. in der Pflanze vorkommen. Es sintert bei 107° u. zersetzt sich unter Bräunung u. Aufblähen gegen 150°. Das Eupatorin schmeckt ca. 150-mal, das Rebaudin ca. 180-mal süßer als Zucker.

Das aus der Pflanze erhaltene Pflanzenwachs zeigt folgende Eigenschaften: F. 57,5°; Jodzahl (nach H. W. 2 Stdn.) 32,63; SZ. 10,94; EZ. 86,67; VZ. 97,61. — Das gewonnene fette Öl schmilzt bei ca. 56°; Jodzahl 31,88—32,41; SZ. 121,85; EZ. 92,96; VZ. 214,81. — Das Harz hat folgende Zahlen: F. 63—65°; SZ. 62,49 bis 65,63; EZ. 88,52—98,03; VZ. 151,01—163,66. — Der Bitterstoff ist eine in A. u. Ä. l., aschefreie, trockene, braune M., er ist sehr hygroskopisch u. schmilzt bei 50°. — Wie die Verhältnisse augenblicklich liegen, bietet Eupatorium Rebaudianum nur ein wissenschaftliches Interesse. (Pharm. Zentralhalle **50**. 435—40. 3/6. 458—62. 10/6. Helfenberg. Lab. d. Chem. Fabrik Helfenberg A. G., Vortrag vor d. Intern. Kongr. f. ang. Chemie in London 1909.) HEIDUSCHKA.

G. André, *Über die Verarbeitung der Stickstoffsubstanz in den Blättern der perennierenden Pflanzen.* Im Blatt wird der größte Teil der N-Substanz verarbeitet, und der mineralische N und P in organischen N und P verwandelt. Weniger bekannt ist dagegen der Mechanismus der Wanderung der so gebildeten Prodd. in die anderen Organe der Pflanze, vor allem, was die Menge dieser Prodd. betrifft. Vf. hat nun die Blätter des Kastanienbaumes auf ihren Gehalt an Gesamt-N, l. Amino-N u. Nitrat-N während der verschiedenen Perioden der Entw. untersucht u. folgendes gefunden. Der Prozentgehalt an Gesamt-N nimmt mit dem Alter des Blattes regelmäßig ab. Der l. Amino-N, welcher am 13. Mai u. 12. Juni etwa $^1/_7$ des Gesamt-N ausmachte, betrug am 15. Juli u. 17. August nur noch $^1/_{20}$, um darauf wieder auf 16, bezw. 26,66 % (21. September, bezw. 25. Oktober) zu steigen. Der 15. Juli entspricht etwa dem Beginn der Befruchtung der Blüten; der l. Amino-N wandert also zu dieser Zeit aus dem Blatt ab, um sich nach Beendigung dieser Periode wieder im Blatte anzuhäufen. Man kann annehmen, daß der l. Amino-N während der ganzen Dauer der Vegetation gleichmäßig gebildet wird, daß aber gegen das Ende derselben seine Abwanderung aus dem Blatte stark gehemmt wird.

Der Gehalt der Blätter an Nitrat-N ist äußerst gering und übersteigt niemals Spuren. Da Sandböden nur wenig Nitrate enthalten, so dürfte die Pflanze hier organischen N durch die Mykorhizen aus dem Boden aufgenommen haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1685—87. [21/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. Morawitz, *Über Oxydationsprozesse im Blut.* Im Blut von Kaninchen mit experimentellen Anämien findet in vitro ein oft sehr lebhafter O-Verbrauch u. eine CO_2-B. statt. In $^1/_4$ Stde. kann bei 37° der gesamte O verschwinden. Dieser Vorgang ist nicht an das Serum geknüpft. Auch die Leukocyten und kernhaltigen roten Blutkörperchen kommen nicht in Betracht. Die O-Zehrung und CO_2-B. ist auf den Gaswechsel junger, kernloser Erythrocyten zu beziehen. Der O-Verbrauch ist abhängig von der Regeneration des Blutes u. optimal bei Körpertemp. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 298—311. 12/5. Heidelberg. Medizin. Klinik.) GUGGENHEIM.

P. Morawitz, *Zur Frage der Blutgerinnung.* Trotz der gegenteiligen Behauptung von MELLANBY (Journ. of Physiology **38**. 28; C. **1909**. I. 1588) steht es fest, daß man nach der Methode HAMMARSTENs Fibrinogenlsgg. erhalten kann, die durch Fibrinferment sehr leicht zum Gerinnen gebracht werden, während blutfreie Gewebsextrakte trotz Ggw. von Ca-Salzen unwirksam bleiben. Die Angabe von MELLANBY, daß alle fibrinogenhaltigen Ex- und Transsudate durch Gewebssäfte zum Gerinnen gebracht werden können, steht im Widerspruch zu den Resultaten mehrerer Untersucher. Auch ist die Angabe des Vfs., daß die gerinnungserzeugende Kraft des Blutserums durch Zusatz von Gewebssaft sehr erheblich verstärkt werden kann, von anderen Autoren bestätigt worden. (Biochem. Ztschr. **18**. 30—33. 2/6. [3/4.] Heidelberg.) RONA.

Louis Nelson, *Über eine Methode der Bestimmung der Gesamtblutmenge beim Tier, nebst Bemerkungen über die Veränderungen der letzteren bei Hunger und Mast.* Vf. beschreibt eine *Methode zur Best. der Blutmenge*, welche auf der Verdünnung des Blutes durch artgleiches Serum beruht. Mit Hilfe dieser Methode wird der Einfluß von Hunger u. Mast auf die Gesamtblutmenge verfolgt. Die Gesamtblutmenge zeigte sich vom Ernährungszustande abhängig. Die Änderung beider geht gleichmäßig, doch nicht genau proportional. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 340—44. 12/5. Straßburg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

L. Lewin, *Chinin und Blutfarbstoff.* Das durch übersättigte Chininhydrochloridlsg. in älterem Blute erzeugbare Spektrum ist dasjenige des Methämoglobins. Die Meinung, daß es sich um eine durch das Chininsalz erzeugte charakteristische Veränderung handelt (MARX, Arch. f. exp. Pathol. u. Parmak. **54**. 460—64; C. **1906**. I. 1443) ist unrichtig. In ganz frischem Blut ist auch durch eine übersättigte Lsg. von Chininhydrochlorid keine spektroskopische Veränderung wahrnehmbar. Die von MARX (l. c.) in mit h. übersättigter Chininhydrochloridlsg. versetztem Blut beobachteten Krystalle sind Chininhydrochlorid. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 324—27. 12/5. Berlin. Pharmakol. Lab. von L. LEWIN.) GUGGENHEIM.

A. Suwa, *Untersuchungen über die Organextrakte der Selachier.* 1. Mitteilung. *Die Muskelextraktstoffe des Dornhaies (Acanthias vulgaris).* Vf. ist es gelungen, aus den wasserlöslichen *Muskelextraktstoffen* des *Dornhaies* zwei Körper in reichlicher Menge zu isolieren, die man bei den anderen Wirbeltieren bis jetzt noch nicht aufgefunden hat: *Betain* und *Trimethylaminoxyd.* Zerkleinerte Muskeln des Dornhaies (18 kg) wurden mit sd. W. ausgezogen, die wss. Extrakte auf freier Flamme eingeengt, mit 20%ig. Tanninlsg. gefällt, vom Tannin befreite Fl. zum

Sirup eingeengt, filtriert, das Filtrat mit Phosphorwolframsäure gefällt, in der von der Phosphorwolframsäure befreiten Lsg. durch vorsichtigen Zusatz von Silbernitrat und Barytwasser gewisse Basen entfernt. Das Filtrat der letzten Silberfällung wurde vom Baryt und Ag befreit und die Reste der Basen wieder mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, aus den Phosphorwolframaten die Carbonate dargestellt, deren Lsg. zum Sirup eingeengt wurde. Der Sirup wurde mit Methylalkohol, dann mit A. aufgenommen. Die alkoh. Lsg. wurde mit alkoh. Pikrinsäurelsg. gefällt, der mit A. gewaschene Nd. in h. W. gel. und mit konz. HCl zers., das Filtrat von der Pikrinsäure mit Ä. behandelt und auf dem Wasserbade eingeengt. Es schieden sich ca. 20 g schöne Krystalle ab, wl. in k. Methyl- und Äthylalkohol. Das aus dem Chlorid dargestellte *Chloraurat* hatte die Zus. des *Trimethylaminoxyds:* $C_3H_9NOHCl \cdot AuCl_3$. F. 250°. Aus dem Chlorid dargestelltes *Platinat,* glänzende, rhombische Plättchen, $(C_3H_{10}ONCl)_2PtCl_4$, F. 214°; das Pikrat schm. bei 197°, das reine Chlorid schm. bei 205—210° unter Zers. — Aus dem Filtrat des Pikrats wurde der A. verjagt, der Rückstand in W. aufgenommen, mit HCl angesäuert, ausgeäthert, die salzsaure Lsg. zum Sirup eingeengt, mit Methylalkohol extrahiert, eingeengt und mit A. aufgenommen. Es scheiden sich ca. 15 g *Betainchlorid* aus. — Kreatin und Kreatinin sind im Muskel des Dornhaies in sehr geringer Menge vertreten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **128**. 421—26. 28/6. Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ. Physiolog.-chem. Abt.) RONA.

Fritz Verzár, *Über die Wirkung von Methyl- und Äthylalkohol auf die Muskelfaser. Methylalkohol* wirkt auf die Muskelfaser weniger schädigend als A.; er ist auch halb so giftig wie letzterer. Beide Alkohole wirken in mäßigen Gaben erst die Erregbarkeit steigernd, dann diese herabsetzend. Sehr kleine Gaben von A. schädigen den Muskel so gut wie gar nicht, erhöhen im Gegenteil auf sehr lange Zeit seine Leistungsfähigkeit und setzen sie erst sehr spät etwas herab. Starke Gaben von A. setzen die Erregbarkeit entweder sofort oder nach kurzdauernder Erhöhung in wenigen Minuten herab. Ganz gleichartige Wrkgg. beobachtet man, wenn man nicht die Muskeln in alkoh. Lsgg. hineinlegt, sondern A. dem ganzen Tiere einverleibt. Auch bei diesen Verss. erweist sich A. giftiger als Methylalkohol. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **128**. 398—420. 28/6. Tübingen. Physiolog. Inst.) RONA

W. E. Ringer, *Zur Acidität des Harns.* Vf. bestimmte die H-Ionenkonzentration mittels einer Konzentrationskette in einer Lsg. von 0,208 g P_2O_5 in 100 ccm; dann wurde der Verlauf der H-Ionenkonzentrationen bei Zugabe zunehmender Mengen von KOH unter Festhalten des Volumens bestimmt. Die so gewonnene Kurve zeigt auch die „Aciditäten" der Salze NaH_2PO_4 u. Na_2HPO_4 in der bezüglichen Konzentration an. Dann wurde in einer Reihe Harnproben die H-Ionenkonzentration und der P_2O_5-Gehalt bestimmt und in einigen Fällen mit Phenolphthalein titriert. Aus den Beststt. mit Phosphorsäure und NaOH kann man schließen, wie groß die H-Ionenkonzentration sein würde, wenn die Phosphorsäure im Harn als NaH_2PO_4 anwesend wäre, wenn man annimmt, daß diese Konzentration proportional dem Phosphorsäuregehalt sich ändert, was bei den hier in Betracht kommenden relativ kleinen Gehaltsschwankungen annähernd zutreffen wird. Es zeigt sich, daß in den untersuchten Harnproben die Acidität unterhalb derjenigen des Mononatriumphosphats bleibt, wiewohl doch aus den Messungen hervorgeht, daß bei weitem die größte Menge der Phosphorsäure als $H_2PO'_4$-Ion anwesend ist. Bei längerem Durchführen von H_2 durch den Harn nahm die Acidität etwas ab, beim Durchleiten von CO_2-freier Luft wurde eine geringe Erhöhung der Acidität gefunden. Bei Abscheidung von Sedimentum lateritium schien die Acidität etwas abgenommen zu sein. Ferner wurde die zur B. von Dicalciumphosphat günstigste

H'-Konzentration (nach Zugabe von Anilin) bestimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 341—63. 18/6. [15/5.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

Sigmund Fränkel, *Über Lipoide. 5. Mitteilung.* Mit **Kurt Linnert** und **G. A. Pari**. *Über die Phosphatide des Rinderpankreas.* Vff. hydrolysierten das *Vesalthin* (vgl. Biochem. Ztschr. **17**. 68; C. **1909**. I. 1898) in 5%ig. alkoh. HCl durch 8 Stdn.; der A. wurde abdestilliert, die Lsg. mit W. verd., erschöpfend ausgeäthert, die wss. Lsg. eingeengt, mit H_2S behandelt, zum Sirup konzentriert, dieser in absol. A. aufgenommen u. mit absol. alkoh. Platinchloridlsg. versetzt. Das ausgeschiedene Platinat wird aus wenig h. W. umkrystallisiert. Vielleicht rhombische, orangegelbe Tafeln. Die Substanz, *Vesalthaminplatinat* benannt, schm. bei 254° unter Aufschäumen bei langsamem, bei 249° bei schnellem Erhitzen. Zus. 31,8% Pt, 29,12% Cl. Das Salz stimmt in einigen Punkten mit dem Cholinplatinsalz überein, in anderen aber von ihm wesentlich ab. (Biochem. Ztschr. **18**. 37—39. 2/6. [3/4.] Wien. Lab. d. L. SPIEGLERschen Stiftung.) RONA.

Sigmund Fränkel, *Über die Milch einer 62jährigen Frau.* Die Eigenschaften der betreffenden Milch waren: Zus.: W. 88,19%, Trockensubstanz 11,81%, D. 1026,4, Rk. alkal., Eiweiß 2,175%, Fett 4,15%, Zucker 4,84%, Asche 0,277%. Die untersuchte Milch unterscheidet sich demnach in keiner Weise von der einer normal lactierenden Frau. (Biochem. Ztschr. **18**. 34—36. 2/6. [3/4.] Wien. Lab. d. SPIEGLERschen Stiftung.) RONA.

S. G. Hedin, *Über Hemmung der Labwirkung. 2. Mitteilung.* (Vgl. S. 48.) Die Verss. zeigen, daß nach dem Neutralisieren des *Labs* durch Eierklar, das Lab, ebenso wie nach dem Neutralisieren durch Serum durch HCl wieder aktiviert werden kann. Aus der Verb. mit Eierklar kann sogar die ganze zugesetzte Labmenge freigesetzt werden, was beim Serum nie der Fall war. Irgend eine sichere Erholung des Hemmungskörpers konnte beim Eierklar, im Gegensatz zu dem Serum, nicht beobachtet werden. — Ferner ergibt sich, daß die Hemmung der Labwrkg. durch Kohle an einer Aufnahme des Labs seitens der Kohle beruht, wie dies Vf. für Trypsin bereits nachgewiesen hat. Beim Lab, wie beim Trypsin entziehen Milch oder Eiweiß, einer Kohleenzymmischung zugesetzt, der Kohle etwas Enzym und führen dieses in der Weise in aktive Form über. Talcum, als Hemmungskörper der Labwrkg., verhält sich in dieser Beziehung wie Kohle. Dieser Befund stützt die Ansicht, daß das Substrat vor der Enzymwrkg. sich mit dem Enzym verbindet. Die Verb. Kohle-Lab wird durch HCl nicht gelöst, sonst besteht aber Übereinstimmung mit den Verbb. zwischen Lab und den Hemmungskörpern des Serums und des Eierklars. Über viele Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 364—75. 18/6. [19/5.].) RONA.

Francis G. Benedict, *Ein Apparat zum Studium des Respirationsaustausches.* Vf. beschreibt einen transportablen Respirationsapparat, der speziell zum Gebrauch im Krankenhaus geeignet erscheint. Es wird die CO_2-Ausscheidung u. der Sauerstoffverbrauch bestimmt. Die Einzelheiten des Apparates u. die Anwendungsform sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **24**. 345—74. 1/6. Washington. Boston. Mass. Carnegie Institution. Nutrition Laboratory.) BRAHM.

Hermann Friedrich Grünwald, *Beiträge zur Physiologie und Pharmakologie der Niere.* Bei chlorarm gefütterten Kaninchen kann man durch fortgesetzte *Diuretin*darreichung immer wieder NaCl-Ausscheidung erzwingen. Wird diese Behandlung genügend lang fortgesetzt, so tritt eine Vergiftung auf, die in den ersten Stadien

durch eine reflektorische Übererregbarkeit charakterisiert ist, später unter Lähmung zum Tode führt. Durch NaCl-Eingaben läßt sich diese Vergiftung hintanhalten, durch andere Mittel gelingt dies nicht. Salzdiurese (Na_2SO_4) bringt keine starke NaCl-Ausschwemmung hervor. Die NaCl-treibende Wrkg. des Diuretins ist eine primäre Nierenwrkg., die hauptsächlich in Glomerulusapp zur Geltung kommt und erst bei intensiver u. andauernder Wrkg. das Epithel angreift. Die Ausscheidungsstelle des NaCl ist der Glomerulus; der prozentuelle NaCl-Gehalt der Nierenrinde ist nur geringen Schwankungen unterworfen, während der des Nierenmarks eine je nach dem NaCl-reichtum des Tieres schwankende Größe darstellt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 360—83. 12/5. Wien. Pharmak. Inst.) GUGGENHEIM.

Richard Chiari, *Beeinflussung der Autolyse durch die Narkotica der Fettreihe.* Der Verlauf der Autolyse wurde festgestellt durch Best. des Verhältnisses des Gesamt-N zu dem mit Tannin nicht fällbaren N des bei 37° autolysierten Gewebes (Kaninchenleber). Nach vorübergehender Einw. der Narkotika (A., Ä., Chlf., PAe.) wird die Autolyse in den ersten Stdn. beschleunigt und die Latenzzeit auf ein Minimum herabgedrückt. Die Ursache dieser Beschleunigung ist die fettlösende Eigenschaft dieser Agentien, die den lipoiden Kitt der Zelle lösend beeinflussen u. den Fermenten freien Zutritt zum Protoplasma gestatten. Eine analoge Beschleunigung der Autolyse kann auch nach mechanischer Lockerung des Zellgefüges (Zerreiben der mit fl. CO_2 gefrorenen Gewebe) erzielt werden. Die autolytische Tätigkeit der mechanisch frei gemachten Fermente wird durch Einw. der Narkotika nicht weiter beschleunigt. Intakte Zellen werden durch Zugabe von freiem Ferment nicht direkt angegriffen, sondern es muß vor der Fermentwrkg. eine Lockerung des Zellgefüges erfolgen. Vf. hält es für möglich, daß die Narkotika im lebenden Organismus in ähnlicher Weise durch Lsg. der lipoiden Stoffe eine Änderung der Zellstruktur und ein Freiwerden von Fermenten veranlassen können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 256—64. 12/5. Wien. Pharmak. Inst.) GUGGENHEIM.

Theodor Brugsch, *Experimentelle Beiträge zur funktionellen Darmdiagnostik.* Die Verss. wurden zum Teil gemeinsam mit **Pletnew** ausgeführt. Zunächst werden an einer Anzahl gesunder Hunde die Verhältnisse der normalen Darmfunktion (Secretion, Motilität, Resorption) festgestellt. Diese normalen Verhältnisse werden durch Experimente an Hunden beeinflußt durch Abschluß des Pankreassaftes vom Darm, Pankreasexstirpation, Pankreasatrophie und Abschluß der Gallenwege. Im Zusammenhang mit diesen experimentellen Veränderungen werden klinische Befunde an Menschen betrachtet. — Die Verfolgung des *Verdauungsvorgangs* geschah unter den normalen und unter den pathologischen Verhältnissen durch Beobachtung der Spaltung u. Resorption der Eiweißkörper und der Fette in den einzelnen Darmabschnitten Magen, Duodenum, Jejunum, Ileum, Dickdarm nach 2, 3, 4, 5 u. 6 Stdn. Die N-haltigen Prodd. wurden bestimmt als koagulables Eiweiß und nicht koagulabler N. Von letzterem wurde der mit Phosphorwolframsäure fällbare Anteil (Albumosen, Peptone) und der mit Phosphorwolframsäure nicht fällbare Anteil (Aminosäuren) getrennt bestimmt.

Auf diese Weise wurde unter normalen Verhältnissen festgestellt, daß die *Milch* im Magen nach der Gerinnung Fl. abgibt, wodurch eine Konzentration eintritt. Das gelabte Coagulum wird allmählich verflüssigt und teilweise in den Darm übergeführt. Die Lsg. des Coagulums geht parallel mit der Abscheidung des Magensaftes. Der nicht koagulable N des Magensaftes beträgt 20—40% des Gesamt-N des Magensaftes, der mit Phosphorwolframsäure nicht fällbare N nur 0—8%. In der prozentualen Zus. der einzelnen N-Fraktionen zu den einzelnen Verdauungsstunden zeigt sich kein wesentlicher Unterschied. Die Fettspaltung im

Magensaft beträgt 18—46% u. ist zu den verschiedenen Verdauungszeiten annähernd gleich groß. Im Duodenum beträgt der koagulable N. in allen Verdauungsphasen 30—54%. Im Jejunum findet sich nur ein geringer Anteil der mit der Nahrung verabreichten N- u. Fettmengen. Der nicht koagulable Anteil des N beträgt 6—44% (meist ca. 30%) des gesamten N. Die Fettspaltung schwankt zwischen 60—68%. Der Dickdarm enthielt an koaguablem N 22%, an nicht koaguablem N 78% und an mit Phosphorwolframsäure nicht fällbarem N 68%. Fettspaltung = 68%.

Nach Unterbindung der Ductus pancreatici treten keine wesentlichen Veränderungen der N- u. Fettresorption ein. Auch die Proteolyse u. Lipolyse verläuft in normaler Weise. Da sich bei diesen Verss. im Darm mit der Caseinmethode kein Trypsin, bezw. Trypsinogen nachweisen läßt, ist die Lehre von der Überwanderung des Trypsins bei unterbundenen Pankreasgängen von der Hand zu weisen. — Nach totaler Pankreasexstirpation zeigte sich die Resorptionsgröße in den einzelnen Darmabschnitten erheblich beeinträchtigt. Ferner findet sich eine Schädigung der Motilität des Magen-Darmkanals. Eine durch Unterbindung der Ausführgänge des Pankreas u. der zu ihm führenden Gefäße bewirkte totale Atrophie des Pankreas verursachte analoge Verdauungsstörungen wie die akut vorgenommene Exstirpation der Drüse. Mit den tierexperimentellen Erfahrungen stehen klinische Befunde am Menschen im Einklang, wo bei partieller Atrophie u. Verschließung eines Ausführganges des Pankreas die Eiweiß- u. Fettresorption nur mäßig herabgesetzt wurde.

Bei *Abschluß der Galle* vom Darm zeigte sich die Fettspaltung nicht beeinflußt; hingegen ist die Resorption der Fette bedeutend vermindert. Die N-Resorption bleibt normal. Im Anschluß an die experimentellen Befunde u. an klinische Betrachtungen wird diskutiert inwieweit die Resorptionsstörungen ein diagnostisches Maß für das Bestehen oder Fehlen von Pankreas- oder Gallenerkrankungen sein können. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **6**. 326—79. 10/7. Berlin. II. med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Ernst Schloß, *Zur biologischen Wirkung der Salze.* 1. Mitteilung. *Einfluß der Salze auf die Körpertemperatur.* Im Verfolg der von FINKELSTEIN gefundenen Tatsache, daß die Na-Verbb. der Halogene imstande sind, auch oral schon in relativ geringer Dosis beim Säugling Fieber bis zu hohen Grade auszulösen, zeigt Vf., daß, wie es scheint, die einwertigen *Kalium* und *Natrium* die Träger der temperatursteigernden, das zweiwertige *Calcium* der Träger der temperaturherabsetzenden Funktion sind. (Nähere Einzelheiten vgl. Original.) (Biochem. Ztschr. **18**. 14—23. 2/6. [2/4.] Rummelsburg. Friedrichs-Waisenhaus der Stadt Berlin.) RONA.

Jonescu, *Pharmakologische Untersuchungen über Tetrahydronaphtylamin.* Das *Tetrahydronaphthylamin* besitzt keine dem Adrenalin analoge Wrkg. Es wirkt erregend auf das Vaguszentrum und zentral und peripher erregend auf sympathisch innervierte glatte Muskelfasern. Diese sind in der Mehrzahl solche, die fördernde sympathische Impulse erhalten. (Ausnahme: Darmmuskelatur.) Auf die Drüsen (Speicheldrüse, Pankreas) wird kein Einfluß ausgeübt. An den Pupillen erfolgt Mydriasis. Die Blutgefäße zeigen starke Konstriktion in den Extremitäten, schwache im Splanchnicusgebiet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 345—59. 12/5. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Hermann Friedrich Grünwald, *Zur Kenntnis des Pikrotoxins und seiner Beziehungen zum autonomen Nervensystem.* Die an verschiedenen Tieren (Katze, Hund, Frosch) ausgeführten Verss. lehren, daß das *Pikrotoxin* ein zentral wirkendes autonomes Gift ist. (Arch. f. exp. Pathol u. Pharmak. **60**. 249—55. 12/5. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

N. Werschinin, *Zur Kenntnis der diastolischen Herzwirkung der Digitalingruppe.* Bei endocardialer Anwendung der *Digitalinsubstanzen* wurde in der Regel systolischer Herzstillstand beobachtet, während exocardiale Applikation diastolischen Stillstand bewirkte. Die am überlebenden Temporariaherzen ausgeführten Verss. zeigen, daß auch bei endocardialer Einwirkung diastolischer Stillstand eintritt, wenn die Konzentration des der RINGERschen Fl. zugefügten Strophantins unter eine bestimmte Grenze (0,5 mg Strophantin THOMS, 0,05 mg Strophantin BÖHRINGER auf je 50 ccm Durchleitungsfl.) sinkt. Die Ggw. von $^1/_8$ Kaninchenblut oder Kaninchenblutserum in der Durchströmungsfl. begünstigt das Eindringen der Digitalissubstanzen derart, daß jene kleine Gaben, die in der RINGERschen Lsg. diastolisch wirkten, nunmehr systolischen Stillstand hervorrufen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 328—39. 12/5. Heidelberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Vittorio de Bonis und **Vittorio Susanna**, *Über die Wirkung des Hypophysenextraktes auf isolierte Blutgefäße.* Der Extrakt des hinteren Lappens der Hypophyse besitzt auf Arterien u. Venen eine intensiv gefäßverengende Wrkg., welche mit der des Adrenalins übereinstimmt. Hingegen zeigt sich in bezug auf die Kranzarterien ein deutlicher Unterschied in der Wirkungsweise der beiden Substanzen. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 169—75. 12/6. Neapel. Inst. für allg. Path. d. K. Univ.) GUGGENHEIM.

Julius Pohl, *Zur Lehre von der Säurevergiftung.* (Vgl. Zentralbl. f. Physiol. **20**. 232; C. **1906**. II. 445.) Entgegen EPPINGER u. TEDESKO (Biochem. Ztschr. **16**. 207; C. **1909**. I. 1117) zeigen die Verss. des Vfs., daß eine *Entgiftung* von *Mineralsäuren* beim Herbivoren durch Eiweißkörper, Aminosäuren und Harnstoff nicht besteht. (Biochem. Ztschr. **18**. 24—29. 2/6. [3/4.] Prag. Pharmakol. Inst. d. deutsch. Univ.) RONA.

Arnt Kohlrausch, *Über das Verhalten von Betain, Methylpyridylammoniumhydroxyd und Trigonellin im tierischen Organismus.* An Hunde u. Katzen verfüttertes *Betain* konnte zum Teil unverändert aus dem Harn isoliert werden. Die Isolierung erfolgte durch Extraktion des zum Sirup eingedampften Harns mit Methylalkohol. Das Rohprod. wurde durch Darst. des $HgCl_2$-Doppelsalzes gereinigt. Neben Betain konnte ein Prod. isoliert werden, dessen Chlorhydrat in A. leichter l. war als Betain, und das ein $AuCl_3$-Doppelsalz liefert, welches wahrscheinlich mit dem Goldsalz des *Trimethylamins* identisch ist. Nach Verfütterung von Runkelrüben fand sich im Harn weder Betain, noch Trimethylamin. — *Methylpyridylammoniumhydroxyd* wird im Organismus nicht verändert. *Trigonellin* wird nach subcutaner Eingabe von Kaninchen und Katzen nicht in Methylpyridylammoniumhydroxyd verwandelt. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 143—47. 29/5. Marburg. Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kühl, *Der Eisengehalt unseres Trink- und Gebrauchswassers.* Das im W. natürl. gel. Fe befindet sich stets in der Oxydulform. Es wird in der Natur durch die *Eisenbakterien* oxydiert, welche in den meisten offenen Brunnen nach dem RÖSSLERschen Verf. nachweisbar sind. Für die sanitäre Beurteilung des W. kommen die Eisenpilze trotz ihrer ungeheuren praktischen Bedeutung nicht in Betracht, da eisenhaltende W. an sich durchaus keine schlechten Trinkwasser zu sein brauchen. Es ist jedoch ratsam, ein Fe-reiches W. möglichst zu enteisenen. Für Bleichereien u. Färbereien ist eisenhaltendes W. nicht zu verwerten. Auch das in Bierbrauereien

u. Stärkefabriken verarbeitete W. muß möglichst eisenfrei sein. (Pharm. Zentralhalle **50**. 413—15. 27/5.) HEIDUSCHKA.

E. Desbarrières, *Tägliche und von der Zeit des Melkens abhängige Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch.* Vf. hat 20 Tage lang die Morgen- u. Abendmilch von 5 Kühen ein u. desselben Stalles untersucht u. festgestellt, daß der Fettgehalt der Milch einer Kuh nicht nur täglich, sondern auch von einem Melken bis zum andern beträchtlichen Schwankungen unterliegen kann, während die übrigen Bestandteile der Milch nahezu konstant bleiben. In der Regel ist die Morgenmilch fettärmer als die Abendmilch, indessen lieferte eine der 5 Kühe eine Milch, deren Fettgehalt im Durchschnitt morgens und abends nahezu der gleiche war. Die Analysenresultate sind in 2 Tabellen zusammengestellt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 317—19. Juni.) DÜSTERBEHN.

Franz Baintner und **Karl Irk**, *Beiträge zur Zusammensetzung der Büffelmilch.* Eigenschaften u. Zus. des *Büffelcolostrums* sind im wesentlichen mit denen derzeit bereits untersuchter Wirbeltiere übereinstimmend. Der Eiweißgehalt ist 19—22%, Fett 1—7%, Zucker 2%. Der Eiweißgehalt nimmt schon nach Verlauf von 24 Stdn. rapide (ca. um 12%) ab; das Fett zeigt ein kurzwährendes Steigen, dann Sinken, der Zucker ein konstantes Steigen. Der Gehalt an Trockensubstanz (24—31%) kann in den dem Kalben folgenden 24 Stdn. noch zunehmen (in zwei Fällen 32%); nach dieser Zeit erfolgt ein Sinken auf den konstanten Durchschnitt 16—17%). — Das stufenweise Sinken der D. (am höchsten 1,07445) ist konstant. Die nach Verbrennen der Milch zurückbleibende Asche beträgt anfangs meist 0,8—1,05%, hierauf folgt eine kurze bedeutende Abnahme, dann eine neuerliche Zunahme. Die höchste Änderung sämtlicher Milchbestandteile ist in den ersten 24 Stdn. wahrzunehmen. Über weitere Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **18**. 112—41. 2/6. [8/4.] Kolozsvár, Ungarn. Chem. Lab. d. landw. Akademie.) RONA.

Sigmund Hals, *Über norwegische Molkenkäse.* Molkenkäse wird entweder aus Ziegenmilch oder Kuhmilch oder aus einem Gemische beider durch Einkochen der Molke über freiem Feuer bis zu hinreichender Konsistenz hergestellt, es ist somit ein ungegorenes Prod. und nicht Käse im eigentlichen Sinne. Neuerdings geht man dazu über, auch das Fett der Milch in den Molkenkäse überzuführen. Das Fett wird am besten durch Extraktion der mit Sand eingetrockneten M. im SOXHLETschen App. mittels Ä. bestimmt. Mit den Ausschüttlungsverff. von GOTTLIEB und von SCHMID wurden etwas zu niedrige Ergebnisse erhalten. Es enthielt im Mittel mehrerer Bestimmungen:

	Halbfetter	Fetter	Magerer, aus saurer Kuhmilch
		Molkenkäse:	
Wasser	23,25%	12,74%	22,74%
Fett	14,65 „	30,82 „	0,73 „
N-Substanz	5,05 „	10,21 „	11,47 „
Milchzucker	50,74 „	41,71 „	52,47 „

(Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 673—77. 1/6. [14/5.] Christiania.) RÜHLE.

P. C. Mestre, *Über die Schwankungen im Gehalt von Glucose und Lävulose im Weinmost.* Bei den zahlreichen Unterss. von reinen Mosten, welche Vf. ausführte, fand er, daß besonders bei solchen, welche von Trauben stammten, die von In-

sekten oder Pilzen angegriffen waren, der Gehalt an Glucose u. Lävulose schwankte, als ob sie bereits vergoren wären. (Ann. Chim. analyt. appl. **14**. 185—87. Mai.) DITTRICH.

R. Racine, *Räucherpulver für Fleischwaren.* Das Pulver enthielt 94,80% S. Da seine Wirksamkeit nur auf der beim Verbrennen entstehenden SO_2 beruht, verstößt seine Verwendung zweifellos gegen § 21 des Fleischbeschaugesetzes vom 3/6. 1900. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 206—7. 15/6. Gelsenkirchen.) RÜHLE.

R. Racine, *Piniensamen als Verfälschung von Marzipan.* An Stelle von Mandeln waren Piniensamen zur Herst. von Marzipan verwendet worden, erkennbar an der Form der Stärkekörner, sowie an der braunroten Samenschale. Nußschokolade bestand fast ausnahmslos aus grob zerkleinerten Pinienkernen und Schokoladenmasse. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 206. 15/6. Gelsenkirchen.) RÜELE.

C. F. Ladd, *Chemisch behandelte Mehle.* In Ergänzung seiner mit H. B. BASSETT veröffentlichten Unterss. über *gebleichte Mehle* (vgl. S. 54) berichtet Vf. noch über die mit H. L. WHITE ausgeführten Verss. über den *Einfluß der aus gebleichten Mehlen gewonnenen Extrakte auf Kaninchen*, worin nachgewiesen werden konnte, daß bei der Mehlbleichung toxische Prodd. entstehen. (Chem. News **99**. 110—12. 5/3. 127—29. 13/3. 133—36. 19/3.) BRAHM.

F. Härtel und **W. Mueller**, *Untersuchung englischer Marmeladen.* Der größere Teil der 24 untersuchten Marmeladen war frei von Zusätzen; nur 5 der Proben enthielten Stärkesirup, und zwar 4 derselben nur in ganz geringen Mengen, eine Probe etwa 25%; Agar und Salicylsäure waren nur in je einer Probe nachweisbar. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 667—69. 1/6. [21/4.] Leipzig. Kgl. Unters.-Amt beim Hyg. Inst.) RÜHLE.

P. Buttenberg und **P. Berg**, *Über Kirschsaft.* Die Zus. der aus sauren Kirschen hergestellten Säfte scheint nicht derartigen Schwankungen zu unterliegen, wie sie bei Himbeersäften beobachtet worden sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 672—73. 1/6. [12/5.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.). RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Lenard S. Dudgeon, *Über die Anwesenheit von Hämagglutininen, Hämopsoninen und Hämolysinen im menschlichen Blute infolge von infektiösen und nicht infektiösen Erkrankungen.* 2. Mitteilung. Anschließend an frühere Unterss. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **80**. 531—44; C. **1909**. I. 934) teilt Vf. noch eine Reihe von Verss. mit über das V. von *Hämolysinen* im Blute bei verschiedenen Krankheiten, z. B. Typhus, Tuberkulose, Peritonitis, Anämie, perniciöser Anämie, Myelämie, kongenitale Cholämie, akute Pneumonie, akute Streptokokkeninfektion und anderen. Besonders bei Typhus fielen die Resultate positiv aus. Ebenfalls wurde die Anwesenheit von *Hämagglutininen* festgestellt. Eine *Autoagglutination* der roten Blutkörperchen tritt selten auf. Isoagglutination trat immer auf, sobald *Isohämolyse* festgestellt wurde. Besonders bei Typhus und Tuberkulose trat *Isoagglutination* ein. Auch über Hämagglutinine in normalem Blut, über Autoagglutination, über spezifische Agglutinine, über die Beziehungen zwischen Bakterien und Hämagglutininen und über *Phagocytose* finden sich wertvolle Angaben, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **81**. 207—18. 5/6. [4/3.] St. Thomas Hospital. Pathol. Lab.) BRAHM.

S. Timofejew, *Zur Frage von der Pathogenese der nephritischen Ödeme.* Die B. der nephritischen Ödeme ist nach der Ansicht des Vfs. bedingt durch das Vork. von spezifischen, lymphtreibenden Substanzen im Blut. Als Quelle dieser Substanzen dienen die erkrankten Nieren, deren zerfallende Zellbestandteile (vom Vf. Nephroblaptine genannt) ununterbrochen ins Blut übertreten. Die lymphtreibende Wrkg. der aus der erkrankten Niere übergehenden Substanzen zeigt sich an der bedeutend vermehrten Lymphmenge des erkrankten Tieres. Das Blutserum von Tieren, bei denen die Nierenarterie oder der Ureter unterbunden werden, besitzt eine deutlich lymphagoge Wrkg. Die gleiche Wrkg. besitzen wss. Extrakte aus gesunden Nieren, während normales Blutserum, sowie das Blut von beiderseitig nephrektomierten u. an Urämie zugrunde gehenden Tieren keine lymphtreibende Wrkg besitzt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 265—97. 12/5. Kiew. Abteilg. für exper. Med. des bakteriol. Inst.) GUGGENHEIM.

Siegfried Rosenberg, *Weitere Untersuchungen zur Frage des Duodenaldiabetes.* Aus den sowohl im Sommer wie im Winter angestellten Verss. des Vfs. geht hervor, daß eine Durchschneidung des Mesenteriums zwischen Duodenum u. Pankreas oder Resektion des Duodenums an sich niemals zu einer dauernden *Zuckerausscheidung* führt. Wo eine solche eintrat, handelte es sich stets um Frösche, die der Kältewrkg. ausgesetzt waren, und auch bei diesen konnte die Glykosurie alsbald zum Schwinden gebracht werden, wenn man die Tiere in einen w. Raum brachte. Es gibt demnach beim Frosch ebensowenig einen Duodenaldiabetes, wie beim Hunde. (Biochem. Ztschr. **18**. 95—111. 2/6. [11/4.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

R. Racine, *Nitrobenzol als Abortivmittel mit tödlichem Erfolg.* In Speichel u. in erbrochener M. der Umgekommenen konnte noch 14 Tage nach dem Tode Nitrobenzol nachgewiesen werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 205—6. 15/6. Gelsenkirchen.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Max Winckel, *Über den Wert pharmakologischer Arbeiten für die pharmazeutische Chemie.* Vf. weist darauf hin, daß es höchst wünschenswert wäre, wenn Pharmakologie u. pharmazeutische Chemie viel mehr Hand in Hand arbeiten würden, als dies bisher geschieht. (Apoth.-Ztg. **24**. 381—82. 26/5. München.) HEIDUSCHKA.

Hans Heger, *Die neuen Arzneimittel und Spezialitäten des II. Halbjahrs 1908.* Über eine große Anzahl dieser Neuheiten ist im C. bereits a. a. O. berichtet worden. Nachzutragen ist folgendes. *Äthon* wird der Äthylameisensäureester genannt, der als Unterstützungsmittel bei der Euchininbehandlung des Keuchhustens angewandt wird. — *Amolin*, ein amerikanisches Desodorans u. Antisepticum, besteht zu 99% aus Borsäure und enthält außerdem etwas Thymol. — *Anästiform* ist eine Lsg. von Renoglandin, Cocain und Na_2SO_4 in Eiweißlsg. — *Anästhesol* und *Benesol* sind Lokalanästhetica für zahnärztliche Zwecke. — *Catalysine*, ein französisches Präparat gegen Infektionskrankheiten, besteht angeblich aus Lecithinbasen und Hämoglobineisen. — *Chrysil* ist Zinkboropikrat. — *Dimopyran* ist Dimethylaminoantipyrin. — *Gadose* ist ein neuer Salbenkörper mit großer Wasseraufnahmefähigkeit, hergestellt aus dem Fette des Hühnereies, Vaseline und Wollfett. — *Peroxydol* ist das von KIRCHHOFF u. NEIRATH hergestellte Natr. perboricum medicinale. — *Soryl* ist Formoltannincellulose, ein Mittel gegen Fußschweiß. (Pharm. Post **42**. 373—79. 7/5.) DÜSTERBEHN.

Umberti Saporetti, *Über eine neue Verfälschung des Pyramidons.* Vf. stellte fest, daß ein Pyramidon, welches sich durch seinen billigen Preis auszeichnete, zu 50% aus Antifebrin bestand. Getrennt wurden beide Bestandteile der Mischung durch Behandeln mit k. Bzl. Bei dieser Gelegenheit wurde die *Löslichkeit des Acetanilids in Bzl.* bestimmt, es lösten sich in 1 ccm Bzl. bei 14° 0,00468 g *Antifebrin.* (Boll. Chim. Farm. **48**. 367—70. Mai. [20/1.] Florenz. Lab. di materia med. nel R. Ist. di studi super. prat. e di perfezionam.) HEIDUSCHKA.

Leprince jr., *Über die Argemone mexicana und das Heilmittel Antimorphin.* W. DULIÈRE hat kürzlich in der deutschen Spezialität Antimorphin, ein Morphiumentwöhnungsmittel, dessen Wirksamkeit angeblich auf das in ihm enthaltene Alkaloid der Argemone mexicana zurückzuführen ist, Morphin nachgewiesen. Da in bezug auf die Ggw. von Morphin in der genannten Pflanze noch keine absolute Klarheit herrscht, hat Vf. in Mexiko und in Frankreich gewachsene Pflanzen von Argemone mexicana nach dem für die Best. des Morphins in Opium vorgeschriebenen Verf. auf die Ggw. von Morphin geprüft u. in allen Fällen ein negatives Resultat erhalten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 270—72. Mai.) DÜSTERBEHN.

R. Racine, *Sporen von Brandpilzen als Aphrodisiacum?* Im Bodensatze eines Kaffeeaufgusses war ein feines, vom eigentlichen Kaffeesatze leicht abschlämmbares Pulver erkenntlich, das sich u. Mk. als aus Sporen des Getreidebrandpilzes bestehend erwies. Den näheren Umständen nach ist als Zweck der Beimengung die Verwendung als Aphrodisiacum als naheliegend anzunehmen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 207. 15/6. Gelsenkirchen.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Luigi Colomba, *Baryt von Brosso und Traversella.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. I. 281; II. 419; C. **1906**. I. 1457; II. 1863.) In den Krystallen des *Baryts* von Brosso u. von Traversella finden sich Einschlüsse, die im wesentlichen aus Lsgg. von NaCl und Na_2SO_4, sowie ganz geringen Mengen freier HCl und H_2SO_4 bestehen. Natürlich schwankt der Gehalt an diesen Verunreinigungen beträchtlich; während sie im farblosen, durchscheinenden Baryt sich nur in Spuren fanden, enthält der weiße in % 0,41 flüchtige Verbb. und 0,76 in W. l. Substanzen. Im übrigen ist der Baryt von Brosso und Traversella als chemisch rein anzusehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 530—34. 16/5. Turin. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

V. Goldschmidt und **R. Schröder**, *Phenakit aus Brasilien.* Außerordentlich schöne und reine Krystalle von San Miguel di Piracicaba ergaben D. 2,964 und a : c = 1 : 0,6611, bezüglich der krystallographischen Details siehe das Original. (Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 465—70. 8/6. Heidelberg.) ETZOLD.

G. Steinmann, *Die Entstehung des Nephrits in Ligurien und die Schwellungsmetamorphose.* Vf. ist der Meinung, daß die Schiefergesteine der genannten Gegend samt den darin steckenden ophiolithischen Gesteinen einer gewaltigen wurzellosen Decke angehören, die über den Kalkapennin geschoben und wahrscheinlich aus der Thyrrhenis gekommen ist. Die Ophiolithe bestehen etwa zu $^3/_4$ aus Serpentin, der Rest aus Gabbro, Diabas, Variolit und einigen selteneren Spezies. Der Serpentin hat bei seiner Entstehung aus einem Olivingestein (Peridotit) sein Volumen um 15 bis 20% vergrößert. Der Gabbro ist jünger als der Serpentin, der Nephrit (vgl.

KALKOWSKY, Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. **58**. 307; C. **1908**. II. 347) ist an den saussuritisierten Gabbro in der Nähe von Spilitgängen gebunden, ist also ein ophiolithisches Gestein, ähnlich wie der Spilit, und gehört zu den jüngsten Bildungen dieser Eruptivformation. Der Nephrit war also ursprünglich gangförmig, die Linsen und Knollen sind deformierte Gangmassen und ihrer Natur nach als Websterite mit wechselndem Diallaggehalt und Diopsidfelse (carcaro) zu deuten. Als Ursache der Nephritisierung kann nur Dynamometamorphose in Frage kommen, Spuren von solcher fehlen aber in den Sedimenten, Diabasen und Gabbros. Pressungen sind stets in u. um den Serpentin zu beobachten u. stehen mit der Volumenvergrößerung bei B. des letzteren in Zusammenhang. Vf. möchte eine derartige Umwandlung durch lokale Pressung als *Schwellungsmetamorphose* oder *Ödemmetamorphose* bezeichnen. Dieselbe trat im ligurischen Apennin nach Erschöpfung der Eruptivität bis zur B. der Erzgänge ein, andererseits war die Serpentinisierung beendet, als die Auswalzung und Schieferung stattfand (Mittel- oder Oberoligocän). (Sitzungsber. der niederrh. Ges. f. Nat. u. Heilk. zu Bonn **1908**. 13/1.; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. I. 188—89. 12/6. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

S. **Weidmann**, *Die Geologie des nördlichen Zentralwisconsin.* Aus der im übrigen rein petrographischen Arbeit seien folgende Mineralanalysen wiedergegeben. 1. *Natrontonerdepyroxen* (*Percivalit*) aus Quarzpegmatit (+ Spur P_2O_5). — 2. *Lithionglimmer* (*Irvingit*) aus Quarzpegmatit (— O 1,93 äquiv. F). — 3. *Pyrochlor* (*Marignacit*) aus Quarzpegmatit (+ Spuren WO_3, SnO_2, Di_2O_3, La_2O_3, Er_2O_3).

	SiO_2	TiO_2	ThO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	Yt_2O_3	Nb_2O_5	Ta_2O_5	FeO	MnO
1.	49,77	Sp.	—	28,78	2,99	—	—	—	—	0,12	0,69
2.	57,22	0,14	—	18,38	0,32	—	—	—	—	0,53	Sp.
3.	3,10	2,88	0,20	Sp.	0,50	13,33	5,07	55,22	5,86	0,02	Sp.

	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	H_2O-	H_2O+	F	S	Summe
1.	0,11	0,33	15,71	0,84	0	0,08	0,90	0	0,024	100,344
2.	0,09	0,20	5,14	9,12	4,46	0,42	1,24	4,58	—	99,91
3.	0,16	4,10	2,52	0,57	—	0,54	5,95	—	—	100,02.

(Wisconsin Geol. and Nat. Hist. Survey. Bull. **16**. 1—681; N. Jahr. f. Mineral. **1909**. I. 226—30. 12/6. Ref. ERDMANNSDÖRFFER.) ETZOLD.

Wilhelm Biltz und **E. Marcus**, *Über das Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in den Kaliumsalzlagerstätten.* (Vgl. VAN'T HOFF, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 436; C. **1908**. I. 1989.) Die vorliegende Unters. beschäftigt sich vornehmlich mit dem V. u. der Verbreitung von NH_3. Obgleich es sich hier stets um nur äußerst geringe Mengen (höchstens 0,77 mg in 10 g Salz) handelt, hat sich eine deutliche Differenzierung gezeigt. Auch auf das V. von Nitrat und Nitrit, welches als Anzeichen für früheres Vorhandensein organischen Lebens Interesse bietet, wurde geachtet. RINNE hat für Probenahmen ein aufgeschlossenes übersichtliches Profil im BERLEPSCH-Bergwerke zu Staßfurt mit Meterzahlen versehen. Dieses Profil, von dem auch BOEKE (Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 346; C. **1908**. II. 1464) seine Proben entnahm, sowie ein Profil der Kaliwerke Hercynia in Vienenburg wurden von den Vff. systematisch durchanalysiert. Die Verbreitung des NH_3 ist in beiden Salzlagern ungefähr die gleiche. Es besteht ein Parallelismus zwischen dem Gehalt an Carnallit, NH_3 (Ammoniumcarnallit) und Br_2 (Bromcarnallit). Der mittlere NH_3-Gehalt der Salzlager ist 0,016 mg in 10 g Salz, also verhältnismäßig (ca. 4 mal) kleiner als in dem W. der jetzigen Meere. Nitrit wurde nicht aufgefunden. Nitrat fand sich nur in einigen mittleren (Versteinerungen

führenden) Salztonschichten lokalisiert. Bezüglich der Einzelheiten der vorwiegend geologisches Interesse bietenden Abhandlung muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 183—202. 14/5. [18/3.] Clausthal. Kgl. Betriebslaboratorium.) GROSCHUFF.

G. Klemm, *Über das Schmirgelvorkommen vom Frankenstein bei Darmstadt und seine Beziehungen zu den dortigen „Olivingabbros"*. Ein neues V. bildet einen Einschluß in olivinfreiem Gabbro. Auch die beiden anderen aus der Gegend bekannten Vorkommnisse stehen, entgegen der Ansicht von CHELIUS, in keiner Verb. mit Olivingabbro, sind vielmehr Einlagerungen im normalen Gabbro. (Notizblatt d. Ver. f. Erdk. Darmstadt [4] **28**. 14—20. 1907; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. I. 178. 12/6. Ref. BAUER.) ETZOLD.

L. Gurwitsch, *Chemie und Technologie des Erdöls*. Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1061—70. 4/6. [15/3.] Baku.) BLOCH.

Franz Hundeshagen, *Analyse einiger ostafrikanischer Wässer*. Es wurden 3 Proben untersucht: 1. aus dem Kiwu-See (in der Bucht von Kissenji), 2. von einer h. alkal. Quelle am Kiwu-See und 3. von einer k. alkal. Quelle, nahe dem Westufer des Mwulera-Sees. Sämtliche Wässer sind reich an Hydrocarbonaten, zum großen Teile des Na und K. Bei der dritten Probe überwiegen die Hydrocarbonate der Erdalkalien, besonders des Mg; die Alkalien bestehen dem Äquivalent nach zu fast $^1/_3$ aus K. Das W. des Kiwu-Sees enthält fast kein Ca, dagegen viel Mg als Hydrocarbonat neben reichlich Na-Hydrocarbonat. Im Zusammenhange damit steht wohl die Tatsache, daß der Sinter, der als weißer Gürtel den Kiwu-See umgibt u. wesentlich aus Ca- u. Mg-Carbonat besteht, vorwiegend $MgCO_3$ enthält. Außerdem enthalten die Proben 2. u. 3. noch reichliche Mengen H_2S und CO_2. Von den wesentlichsten Bestandteilen der drei Wässer sind folgende Mengen (g in 1 kg W.) vorhanden:

Probe:	1.	2.	3.
Verdampfungsrückstand bei 140°	1,0500	1,6460	2,1500
Feste Mineralstoffe, berechnet	0,9901	1,6030	2,0684
H_2S	—	0,0040	0,0050
Freie CO_2	—	0,0682	0,3803
Halbgebundene CO_2	0,4000	0,4620	0,8961
$CaCO_3$	0,0202	0,0603	0,3380
$MgCO_3$	0,4226	0,0575	0,9130
Na_2CO_3	0,4110	0,9773	0,4481
K_2CO_3	—	—	0,2540
NaCl	0,0620	0,3400	—
KCl	0,0105	0,0508	0,0147
K_2SO_4	0,0588	0,0565	0,0074

Daneben noch etwas FeO als Hydrocarbonat u. SiO_2. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 201—5. 15/6. [26/5.] Stuttgart. Öffentl. chem. Lab. v. HUNDESHAGEN u. PHILIP.) RÜHLE.

K. Saito, *Untersuchungen über die atmosphärischen Pilzkeime*. Vf. untersucht die Menge und Art der in Luft vorhandenen aeroben Bakterien in ihrer Abhängigkeit von dem Ort, der Jahreszeit u. den klimatischen Einflüssen (Windstärke, Temp., Feuchtigkeit). Zum Aufsaugen der Bakterien dienten PETRI-Schalen, die mit Bouillongelatine oder -agar, Milch und anderen Nährböden beschickt waren und 1 Min. offen an der Luft stehen blieben; die Unterss. erstrecken sich auf Straßen-,

Garten- u. Kellerluft an verschiedenen Orten in Japan. Es wurden 55 Arten von Bakteriaceen u. 17 Arten von Coccaceen aufgefunden, darunter im ganzen 18 neue, bisher unbekannte Arten, welche genau beschrieben werden. Wärme, Wind und Trockenheit wirken vermehrend auf den Keimgehalt der Atmosphäre, während Kälte, Windstille und Regen ihn herabsetzen. (Journ. Coll. Science Tokyo **23**. 1—78. 1908. Sep. v. Vf. Rigakushi.) MEISENHEIMER.

Analytische Chemie.

Paul Funke & Co., *Neuer Kippautomat „Superior" D.R.G.M.* Kurze Beschreibung an Hand von Abbildungen einer Vorrichtung zum Abmessen aller zur *Best. des Fettgehaltes in Milch* dienenden Fll. durch Kippen. Zu beziehen von PAUL FUNKE & Co., G. m. b. H., Berlin N 4, Chaussestr. 10. (Milch-Ztg. **38**. 280. 12/6. Berlin.) RÜHLE.

J. Marek, *Quecksilberverschluß statt Kork oder Kautschuk zum Verbinden des Verbrennungsrohres mit dem Chlorcalciumrohre.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 181; C. **1907**. II. 1266.) Der Vf. zieht das Verbrennungsrohr zu einer 2—5 mm weiten offenen Spitze aus, biegt diese rechtwinklig nach aufwärts, bringt mittels eines Korkes Hg (Thermometer darin) neben der Spitze ein, bringt unter den Quecksilberverschluß eine Asbestplatte und stülpt das Ansatzrohr des $CaCl_2$-Gefäßes, das nach unten gebogen und ausgeweitet ist, über die Spitze in das Hg. Die Temp. des Hg wird durch einen an der Verjüngung des Verbrennungsrohres angebrachten Mikrobrenner auf 60—70° gehalten. — Ausführlicheres siehe im Original. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 510—12. 21/5. [19/4.] Agram.) BLOCH.

C. Lenormand, *Ermittlung des Verunreinigungsgrades des Meerwassers durch Bestimmung der organischen Substanzen.* Die Beststt. werden nach dem früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 810; C. **1903**. II. 738) angegebenen Verf. ausgeführt, mit der Abänderung, daß an Stelle der gesättigten $NaHCO_3$-Lsg. 1 g chemisch reines K_2CO_3 verwendet wird. Ferner empfiehlt Vf. von neuem die Benutzung eines grünen Glases bei der colorimetrischen Best., wobei die Dicke u. der Farbenton des Glases so zu wählen ist, daß die zu prüfende Fl. in einem nahezu weißen Licht erscheint. Aus diesen Beststt. ging hervor, daß eine enge Beziehung zwischen dem Gehalt an organ. Substanz u. der bakteriellen Verunreinigung besteht, daß in den meisten Fällen bei raschen Unterss. die Best. der organ. Substanz die langwierige bakteriologische Prüfung ersetzen kann, u. daß das Meerwasser sich mit überraschender Schnelligkeit reinigt, sobald man sich von der Küste entfernt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 253—58. Mai. Rennes. École de Méd. et de Pharm.) DÜSTERBEHN.

R. Baumann, *Verfahren für das Ausrichten der Schliffflächen zum Zwecke der Abbildung durch das Mikroskop.* 1. Kleine Probestücke. Die Probe wird innerhalb eines abgedrehten Metallringes mit der Schliffläche nach unten auf eine kräftige Spiegelglasplatte gelegt, ein Objektglas mit Wachs daraufgedrückt, u. dieses, sobald es dem Ringe aufliegt, mit der Probe aus dem Ringe gehoben und auf die freie Fläche gestellt. Zur Kennzeichnung der betrachteten Stelle kann der Markierapp. von R. WINKEL in Göttingen dienen, welcher mit einem Diamanten auf die Schliffläche einen Kreis ritzt. — 2. Schwerere Gegenstände werden bei liegendem Mikroskop mit Wachs an einem Winkel aus Metall befestigt. Als Richtebene dient die Stirnfläche des Vertikalilluminators. — 3. Schwere Gegenstände. Die Tubusführung und Tischplatte des Mikroskops wird ab- und auf eine flache Fuß-

platte mit Öffnung aufgeschraubt u. damit auf das Objekt gestellt. Soll mit einer wagerechten Kamera photographiert werden, so wird auf das Okular ein Prisma gesetzt, das die Strahlen um 90° ablenkt. (Metallurgie 6. 407—8. 22/6. Stuttgart. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Juan Fagès Virgili, *Nachweis und Bestimmung von Kaliumchlorat im Harn.* Zur Erkennung u. Best. von *Chloraten* im Harn verwendet Vf. die von ihm früher (Ann. Chim. analyt. appl. **14.** 85; C. **1909.** I. 1503) angegebenen Lsgg. von Anilinchlorhydrat in starker HCl; dadurch erhält man eine blaue Färbung, bei weniger als 0,5 g Chlorat im Liter verhindern jedoch die im Harn enthaltenen reduzierenden Substanzen die Rk. Ferner geben die im Harn vorhandenen Chromogene bei Ggw. von HCl und Chloraten schon Färbungen; daher können diese bei Anwesenheit kleiner Mengen Oxydationsmittel zur Erkennung von Chloraten dienen. Fügt man zu 1 ccm Harn 4 ccm Reagens A oder B, so erhält man bei Abwesenheit von Chlorat keine Färbung, bei wenig Chlorat sofort eine Purpurfärbung infolge ausschließlicher Einw. der Chlorate und der HCl auf die Chromogene, ohne Mitwrkg. des Anilinchlorhydrats. Sind viel Chlorate (mehr als 1 g im Liter) vorhanden, so ist die Färbung anfangs ebenfalls purpurn, später nach Oxydation der Chromogene gibt der Überschuß der Chlorate mit dem Anilin eine hellblaue oder auch purpurblaue Farbe, welche allmählich grün wird. Infolgedessen kann man schon durch Zusatz von 4 Vol. HCl (1,12) die An- oder Abwesenheit von Chloraten im Harn feststellen, bei geringen Mengen (weniger als 0,5 g im Liter) erhält man eine Purpurfärbung, bei viel Chlorat eine gelbe Färbung, welche aber deutlich von der verschieden ist, welche chloratfreier Harn mit HCl liefert.

Für quantitative Best. wurde das colorimetrische Verf. benutzt. Man muß dabei zwei Fälle unterscheiden: bei 2 und mehr g Chlorat im Liter erhält man durch Reagens A oder B eine hellblaue, bald grün werdende Färbung, bei weniger eine purpurne Farbe oder eine Mischfärbung. In beiden Fällen braucht man eine wss. Lsg. C, welche genau 0,5 g $KClO_3$ im Liter enthält. Im ersteren Falle gibt man in einen Colorimeterzylinder 1 ccm Harn, welcher nach den obigen Vorproben nicht mehr als 0,25 g Chlorat enthält (event. ist der Harn vorher zu verdünnen), und nicht weniger als 0,002 g, u. fügt genau 5 ccm W. zu. In ähnliche Cylinder gibt man 5 ccm, 4,75 ccm, 4,50 ccm, 4,25 ccm u. 4 ccm der Lsg. C, 1 ccm gewöhnlichen Harn u. ergänzt auf 6 ccm. Nun fügt man zu allen Gläsern rasch 25 ccm Reagens A oder 20 ccm Reagens B, schüttelt um, wartet 25 Minuten bei A und 10—15 Minuten bei B und vergleicht die Intensität der Färbungen. Das Gewicht an Chlorat im Liter erhält man nach der Gleichung $x = \frac{1 \cdot 000\, P}{V}$, worin P die Menge $KClO_3$ in dem angewandten Volumen und V das Volumen des untersuchten Harns ist. Bei geringem Chloratgehalt muß man, um wieder die hellblaue vergleichbare Färbung zu erhalten, dem zu prüfenden Harn bestimmte Mengen $KClO_3$ zufügen, die Unters. wie oben ausführen u. die ursprünglich vorhandene Chloratmenge aus der Differenz berechnen. (Ann. Chim. analyt. appl. **14.** 170—74. Mai. Madrid. Faculté des sciences.) DITTRICH.

Ernst Murmann, *Kurze Mitteilungen aus der Laboratoriumspraxis.* Der schnelle *Nachweis von Perchlorat in Natronsalpeter* durch Auflösen desselben in konz. $KClO_3$-Lsg. gelingt nur, wenn größere Krystalle von Perchlorat zugegen sind. — *Nachweis u. quantitative Best. von Mangan.* Man löst die grünliche Schmelze, schüttelt durch Öffnen einer Bromflasche Bromluft über die Lsg., fügt einen Tropfen KOH zu und vergleicht die Farbe mit einer ähnlich stark gefärbten Permanganatlsg. von bekanntem Gehalt (durch Verdünnen einer zum Titrieren verwendeten Lsg. u. Ver-

schmelzen erhalten), wonach sich durch Rechnung der Gehalt ergibt. Das Verf. eignet sich gut zur Best. von Mn in Pflanzenaschen. — *Auswaschen von phosphorsaurer Ammoniummagnesia.* Es empfiehlt sich, der Mischung von 1 Vol. 10%ig. NH_3 u. 3 Vol. W. etwa 3 mg NH_4NO_3 auf 25 ccm oder ein Tröpfchen HNO_3 zuzusetzen, durch einen Rohrtiegel zu filtrieren, mit starkem A. nachzuwaschen, zu trocknen, langsam zu erhitzen und stark zu glühen. Etwas A. befördert das Ausfallen des Nd. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **12**. 146. 1/6. Pilsen.) BLOCH.

L. Farcy, *Einfluß der Bromide und Jodide auf die Bestimmung der Nitrate in den Wässern nach der Methode von Grandval und Lajoux.* (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16** 320—23. Juni. — C. **1909**. I. 2016.) DÜSTERBEHN.

Paul v. Liebermann, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure im Harne und in Alkaliphosphatlösungen.* Bei diesem vom Vf. beschriebenen Verf. wird der Phosphorsäurerest mit einer bekannten überschüssigen Menge von Silber gefällt und im Filtrate das nicht gefällte Silber mit Alkalithiocyanat zurücktitriert. Im einzelnen verfährt man wie folgt. 20 ccm filtrierter Harn, in einem 200 ccm fassenden Becherglas abgemessen, werden mit ca. $^1/_{10}$ des Volumens einer ca. 10%ig. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. und hierauf mit überschüssiger Magnesiamischung (7—8 ccm) versetzt; man fügt $^1/_3$ des Volumens NH_3 (D. 0,96) hinzu und läßt 12 Stdn. stehen. Man filtriert die überstehende Fl., wäscht den Nd. mit ammoniakhaltigem W. ($2^1/_2$%), dem auf 200 ccm etwa 5 ccm der Ammoniumcarbonatlsg. zugefügt werden, bis zum Verschwinden der Chloridrk. Der Nd. wird auf dem Filter in 50 ccm einer 2,5—2,6-n. chloridfreien HNO_3 aufgelöst und fügt zu der Lsg. aus einer Pipette genau 5 ccm 1-n. $AgNO_3$-Lsg. Die Lsg. wird mit NH_3 (D. 0,96, 10%) bis (gegen Lackmus) amphoterer Rk. neutralisiert, in einen 200 ccm-Meßkolben übertragen, bis zur Marke mit destilliertem W. aufgefüllt, filtriert und titriert in 100 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$-n. KSCN zurück. Hat man a ccm Rhodanlsg. verbraucht, so ist $2{,}367\,(50 - 2\,a) = P_2O_5$ im mg. Die Formel gibt genau Werte bei 10—80 mg P_2O_5-Menge, bei 90 mg ist der gefundene Wert um $^1/_2$ mg zu vergrößern; bei noch größeren Mengen wird auch die Korrektur größer. Dauer der Best.: $1^1/_2$—2 Stdn. (Biochem. Ztschr. **18**. 44—57. 2/6. [7/4.] Budapest. Hygien. Inst. der Univ.) RONA.

Ludwig Schucht, *Bestimmung von Kieselfluornatrium.* Zu DRAWES Mitteilungen (S. 316) wird bemerkt, daß die Substanz stets in h. W. gelöst wurde. Um beim Titrieren von der Wassermenge unabhängig zu sein, wird unter Zusatz von $CaCl_2$ gearbeitet. (Chem.-Ztg. **33**. 641. 12/6. [8/6.] Vienenburg.) RÜHLE.

Angel del Campo Cerdan, *Farbenreaktion der Zinksalze.* Fügt man zu einer ammoniakal. Lsg. eines Zinksalzes 1 ccm einer alkoh. oder äth. Lsg. von *Resorcin*, so erhält man eine schöne blaue Färbung, deren Spektrum von 447 $\mu\mu$ im Violett bis 680 $\mu\mu$ im Rot reicht, darin liegt von 575—640 ein schwarzes Band. Diese Rk. läßt sogar 0,01 g Zn im Liter erkennen, wird aber gestört durch andere Metalle, wie Cd, Ni, Co, Cu und Mn, welche ähnliche Färbungen geben. Zum Nachweis von Zn müssen daher diese Metalle entfernt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. **14**. 205—6. Juni. Madrid. Analyt. Lab. d. Faculté des sciences.) DITTRICH.

Theodor Merl, *Kleinere Mitteilungen aus der Praxis.* Zur *Prüfung* der metallischen Backtrogauskleidungen *auf Zink* trägt Vf. an einer gereinigten Stelle der Auskleidung einen Tropfen ammoniakalische Ag-Lsg. auf, liegt Zinkblech oder galvanisiertes Eisenblech vor, so beginnt sofort die Ag-Ausscheidung, es entsteht ein

tiefschwarzer Fleck. Fe und Weißblech verhalten sich gegen die Ag-Lsg. indifferent. Diese Rk. kann auch mit ammoniakalischer Cu-Lsg. ausgeführt werden.

Um rasch darüber Aufschluß zu erhalten, ob Metallspäne oder ähnliches Material aus reinem *Zinn*, technisch reinem Sn (0,5—1 % Pb enthaltend) oder einer über 1 % Pb enthaltenden Sn-Legierung besteht, kann man folgende Vorprobe anstellen: ca. 0,5 g werden mit wenig J in einem Reagensrohr über freier Flamme vorsichtig erhitzt, bis Rk. eintritt. Nach dem Erkalten kocht man mit ca. 10 ccm W. so lange, bis der J-Überschuß verdampft ist, u. filtriert sofort. Liegt eine Sn-Legierung mit 0,5 oder mehr % Pb vor, so erhält man je nach dem Pb-Gehalt eine mehr oder minder reichliche Ausscheidung von PbJ_2. Bei reinem, bleifreiem Sn bleibt die Fl. völlig klar. (Pharm. Zentralhalle **50**. 455—58. 10/6. [15/5.] München. Lab. d. K. Unters.-Anstalt.) HEIDUSCHKA.

Franz Knöpfle, *Über die Bestimmung des Bleies in verzinnten Gebrauchsgegenständen.* Wenn die Pb-Sn-Legierung stark eisenhaltig ist, durch das ein Teil des Sn nach dem Behandeln mit HNO_3 als Metazinnsäure in Lsg. gehalten wird, empfiehlt es sich, die Metazinnsäure durch Zusatz einer h. Lsg. von Na_2HPO_4 in Stanniphosphat überzuführen und im Filtrat hiervon das Pb als Sulfat wie üblich zu bestimmen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 670. 1/6. [23/4.] Augsburg.) RÜHLE.

F. Heim und **A. Hébert**, *Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung des bleihaltigen Staubes und Dampfes in den Werkstätten der Bleiindustrieen.* Am zweckmäßigsten erwies sich das Verf. von TRILLAT, welches auf der Eigenschaft gewisser Peroxyde, wie PbO_2, beruht, die farblose Tetramethyldiphenylmethanbase in essigsaurer Lsg. in das prächtig blau gefärbte korrespondierende Hydrol zu verwandeln. Auf diese Weise läßt sich noch weniger als $^1/_{100}$ mg PbO_2 nachweisen. Mn u. Cu geben die gleiche Rk., jedoch können diese Metalle leicht durch Waschen der Sulfate mit W. entfernt werden. Die in der Luft enthaltene Menge Blei läßt sich leicht auf colorimetrischen Wege annähernd quantitativ bestimmen. Man saugt die Luft zuerst durch eine mit Watte gefüllte Röhre u. darauf durch verd. H_2SO_4, verascht die Watte unter Zusatz von etwas verd. H_2SO_4, dampft den Inhalt der Absorptionsgefäße zur Trockne, glüht den Rückstand u. stellt mit den so erhaltenen Aschen die erwähnte Rk. an. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 272—74. Mai.) DÜSTERBEHN.

O. Foerster, *Die Analyse der Doppelsuperphosphate.* Die Doppelsuperphosphate enthalten das Monocalciumphosphat in von Krystallwasser ganz oder teilweise befreitem Zustande, also in schwerer l. Form als die Superphosphate. Auf Grund gemeinsamer Verss. der Versuchsstationen Breslau und Berlin wird deshalb folgendes Verf. zur *Best. der wasserlöslichen* P_2O_5 angegeben: 20 g der gut gemischten, aber nicht weiter zerkleinerten Probe werden mit möglichst wenig W. verrieben, nach und nach in eine 1 l-Maßflasche übergespült, zur Marke aufgefüllt und unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. sich selbst überlassen. 25 ccm der filtrierten Lsg. werden mit 10 ccm rauchender HNO_3 10 Minuten gekocht, mit NH_3 (D. 0,91) möglichst genau neutralisiert und dann die Fällung wie üblich vorgenommen. Zur *Best. der Feuchtigkeit* werden 5 g 6 Stdn. lang bei 100° getrocknet. (Chem.-Ztg. **33**. 685—86. 24/6. Berlin. Agrikulturchem. Vers.-Stat., Inst. f. Vers.-Wes. u. Bakteriologie an der Landw. Hochschule.) RÜHLE.

Bruno Bardach, *Eine Acetonreaktion.* In einer neutralen acetonhaltigen Lsg. entsteht bei Ggw. von Eiweiß (Pepton depur.) oder eines anhydridbildenden Kom-

plexes nach Zusatz von Jodjodkaliumlsg. und NH_3 im Überschuß ein Nd. von feinen Nädelchen oder Fäden. Bei Spuren von Aceton erfordert die B. und das Absetzen des Nd. bis zu $1^1/_2$ Stdn. Die Rk. tritt bei den die Gruppe CH_3—CO—C enthaltenden Verbb. ganz allgemein ein. (Chem.-Ztg. **33**. 570. 29/5. Wien. Chemisch-mikroskop. Lab. von Dr. B. BARDACH.) RÜHLE.

W. Lenz, *Eine neue mikrochemische Unterscheidung der Roggen- und Weizenstärke.* Gemeinsam mit **K. Kraft** ist die Einw. einer Lsg. von *Natriumsalicylat* in W. (1 : 11) auf das Quellungsvermögen von Stärkekörnern verschiedener Herkunft studiert worden. Die Quellung tritt bei Stärkekörnern verschiedener Art verschieden rasch ein, und es wurde beabsichtigt, die hierbei beobachteten Zeitunterschiede zur Unterscheidung heranzuziehen. Die Beobachtungen wurden u. Mk. in hängenden Tropfen ausgeführt. Hierbei ergab sich: Roggenmehl war nach 24—48 Stdn. fast völlig verquollen; nur wenige kleinere Körner waren unverändert und mit Polarisationskreuz zu erkennen; nach einer Woche war alles verquollen. Bei Weizenmehl waren nach 24—48 Stdn. die meisten Körner in ihrer Form erhalten und das Polarisationskreuz bei der Mehrzahl sichtbar; nach einer Woche waren viele veränderte Körner erkennbar, doch waren die Umrisse, zwar meist zart, aber klar und scharf; ein Polarisationskreuz war nicht mehr sichtbar. Diese Unterschiede zwischen Roggen- und Weizenstärke sind deutlich bei gesunden, unveränderten Mehlen; feucht gelagerte, schon in Veränderung befindliche Körner quellen in jedem Falle sogleich. Bei Arrowroot, Gersten-, Hafer-, Hirse-, Reis-, Mais-, Kartoffel-, Bohnen-, Erbsen- und Linsenstärke zeigten sich ähnliche Unterschiede. Es scheint, als ob die Stärkearten eingeteilt werden können in solche, die leicht, und in solche, die schwer durch Na-Salicylatlsg. 1 : 11 ausgelaugt werden; zu ersteren gehört Roggen- und Weizenstärke, zu letzteren z. B. Arrowroot und Kartoffelstärke, die beide noch nach 8 Wochen unverändert Form und Polarisationskreuz zeigten. Zur Beobachtung eignete sich am besten 200-fache Vergrößerung. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 224—27. 30/6. [18/6.] Berlin.) RÜHLE.

Jos. Stránský, *Zur Zuckerbestimmung nach Clerget.* Nachtrag zu Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 808; C. **1909**. I. 210. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **38**. 210. Dobrowitz.) BLOCH.

W. Bremer und **F. Sponnagel**, *Über die Fiehesche Reaktion zur Unterscheidung von Kunsthonig und Naturhonig unter Berücksichtigung der Reaktionen nach Ley und Jägerschmid.* Die FIEHEsche Rk. läßt keine zuverlässige Unterscheidung zwischen Natur- u. Kunsthonigen zu, da sie sowohl bei ersteren eintreten, als auch bei letzteren ausbleiben kann. Ebenso ist auch die LEYsche Rk. kein sicheres Unterscheidungsmerkmal. Die Rk. von JÄGERSCHMID (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 113; C. **1909**. I. 1044) gab bei einigen Verss. ein zutreffendes Ergebnis und soll auch weiterhin Anwendung finden (vgl. auch KLASSERT, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 126; C. **1909**. I. 1044). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 664—67. 1/6. [2/4.] Harburg a. d. Elbe. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

A. Jägerschmid, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von Kunsthonigen.* (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 113; C. **1909**. I. 1044.) Die Resorcin-, sowie die Acetonsalzsäurerk. beruhen auf der Ggw. von Furfurol, bezw. Methylfurfurol u. Oxymethylfurfurol, zu deren Nachweis der zu prüfende Honig mit Wasserdämpfen abdestilliert wird. Die hierbei zuerst übergehenden ccm geben mit 2—4 ccm Anilinacetat schön rote Färbungen, wenn Kunsthonig vorliegt. Das zur

Herst. der Acetonauszüge zu verwendende Aceton muß völlig rein sein u. darf sich mit HCl höchstens gelb färben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 671—72. 1/6. [8/5.] Straßburg i. Els. Chem. Lab. d. Polytechn. Inst. [Direktor: Dr. HÄNLE.].) RÜHLE.

C. Griebel, *Nachweis von Patentwalzmehl im Brot.* Patentwalzmehl wird aus ungeschälten Kartoffeln mittels eines Dämpfprozesses hergestellt. Der Nachweis geschieht u. Mk. durch Best. der der Kartoffel charakteristischen Gewebselemente. Hierzu werden 5 g Brotkrume mit etwas W. zu einem Brei verrieben, dieser mit 20 ccm KOH (10%ig.) u. 40 ccm H_2O 15 Min. auf dem sd. Wasserbade erhitzt u. mit h. W. auf 500 ccm verd. Nach wiederholtem Dekantieren u. Auffüllen ist das Unl. zur Unters. fertig. Es gelang, in Brot, das aus Mehl mit nur 1% Walzmehl hergestellt war, die charakteristischen Elemente der Kartoffel zu finden. Der Solaningehalt der untersuchten Walzmehlproben betrug 0,04—0,05%; daher ließen sich noch 5% Walzmehl in Roggen- oder Weizenmehl mittels der Solaninrk. nachweisen. Im fertigen Brot dagegen gelang der chemische Nachweis des Patentwalzmehles nie. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 657—61. 1/6. [2/4.] Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- u. Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibez.). RÜHLE.

v. Wissell, *Über die Brauchbarkeit des Hoffmannschen Apparates zur Wasserbestimmung in Trockenkartoffeln.* Der HOFFMANNsche *Feuchtigkeitsbestimmer* (Ztschr. f. Spiritusindustrie **26**. 99; C. **1902**. II. 152) liefert bei der Ermittlung des *Wassergehaltes von Trockenkartoffeln* sehr brauchbare Werte. Es empfiehlt sich, nicht zu kurze Zeit (5 Min.) und nicht zu niedrig (140°) zu erhitzen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 267—69. 17/6. Danzig. Landwirtschaftl. Vers.-Stat.) MEISENHEIMER.

C. Carrez, *Klärung der Milch zur Bestimmung der Lactose durch Kupferlösungen.* Da in Frauenmilch die Lactosebest. infolge Anwesenheit noch einer anderen linksdrehenden Substanz nicht durch Polarisation ausgeführt werden kann, muß sie durch Reduktion mit Hilfe von Kupferlsgg. geschehen. Zur Klärung versetzt Vf. 10 ccm Milch mit 40—60 ccm W., 2 ccm einer Ferrocyankaliumlsg. (150 g im Liter), 2 ccm Zinkacetatlsg. (300 g im Liter), 1 Tropfen Phenolphthalein (1 : 100), so viel verd. Natronlauge, daß die Rotfärbung bestehen bleibt, und füllt mit W. auf 100 ccm auf. Das schwach rosa gefärbte Filtrat enthält die Milch in einer Verdünnung von 1 : 10; es ist frei von Fett, Casein und Albumin. (Ann. Chim. analyt. appl. **14**. 187—88. Mai.) DITTRICH.

Hugo Dubovitz, *Einfache Methode zur schnellen und genauen Bestimmung der Gesamtfettsäuren in Seifen.* Die bisherigen Methoden zur Best. der Fettsäuren in Seifen sind heute einfach unbrauchbar, weil die jetzt am meisten verarbeiteten Fette, Cocos- und Palmkernöl, sehr viel l. und flüchtige Bestandteile enthalten, die beim Waschen und Trocknen unausbleibliche Fehler verursachen. Vf. schlägt folgenden indirekten Weg vor; er empfiehlt, die Jodzahl der Seife und gleichzeitig die Jodzahl der aus der Seife qualitativ abgeschiedenen Fettsäuren zu bestimmen und aus diesen beiden Daten den Gesamtfettgehalt der Seife zu berechnen. Die Jodzahl der Seife läßt sich ermitteln, wenn man statt der VON HÜBLschen die WALLERsche oder WIJSsche Lsg. verwendet, da die beiden Lsgg. von saurer Rk. sind, die in ihnen gel. Seife zersetzen und die abgeschiedene Fettsäure mit Jodchlor sättigen. Der Überschuß an Jod wird, wie üblich, zurückgemessen. Am geeignetsten ist die WIJSsche Lsg., der Vf., um das mit der Seife eingetragene W. (0,1—0,2 g) zu binden, Essigsäureanhydrid beimischt.

Zur Best. selbst werden etwa 2 g Seife (ungewogen) in einem Reagensglase in W. gel., bei Ggw. von Methylorange zers., aufgekocht und kurze Zeit stehen gelassen. Unterdes werden 0,6—0,9 g (je nach Qualität u. Fettsäuregehalt) der Seife fein geschabt, abgewogen und in eine mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche geworfen. In eine ebensolche zweite Flasche gibt man 0,5—0,8 g der vorhin gewonnenen Fettsäure. In jede der beiden Flaschen, sowie in eine dritte (blinder Vers.) läßt man 25 ccm der Eg.-Jodmonochloridlsg. hinzufließen, schwenkt ein wenig um und titriert nach etwa einer halben Stunde den Jodüberschuß zurück. Die Jodzahl der Seife J_S ist proportional der Menge der in ihr enthaltenen Fettsäure M und der Jodzahl der Fettsäure J_F; $J_S = \frac{1}{100} M J_F$, woraus sich M ergibt in % zu $100 \frac{J_S}{J_F}$. Man erhält demnach den Fettsäuregehalt einer Seife, wenn man die Jodzahl der Seife durch die Jodzahl ihrer Fettsäuren dividiert u. mit 100 multipliziert. Mit Wasserglas oder mit in Eg. unl. Substanzen gefällte Seife muß besonders fein geschabt werden; sehr trockene oder eine sehr harte Seifenkomposition ist fein zerstoßen abzuwägen. Zur Jodzahlbestimmung nach WIJS empfiehlt Vf. 100%ig. Eg. oder einen niedrigerprozentigen durch die entsprechende Menge Acetanhydrid zu verbessern. Bei der Best. der Jodzahlen der Seife müssen die 25 ccm so viel überschüssiges Acetanhydrid enthalten, als zur Bindung des W. der gel. Seife erforderlich. Der so vorbereitete Eg. enthält pro l 8,5 g Jod und 7,8 g Jodtrichlorid gel. (Seifensieder-Ztg. **36**. 657—58. 2/6. [21/5.].) ROTH-Cöthen.

A. D. Emmett und **H. S. Grindley**, *Die Chemie der animalischen Faeces. I. Ein Vergleich der Analyse von frischen und luftrocknen Faeces.* Aus den Ergebnissen von mehreren hundert Duplikatsbeststt. der Bestandteile frischer *Faeces* vom Menschen, vom Schwein und vom Rind ziehen Vff. die folgenden Schlüsse: 1. Die gewöhnlichen Konstituenten, Protein, Fett, Feuchtigkeit, Kohlenhydrate, Phosphor, können in den frischen, ungetrockneten Faeces vom Schwein u. vom Rind direkt in befriedigender Weise bestimmt werden. 2. Bei den Faeces vom Schwein scheinen Verluste beim Trocknen an der Luft teilweise durch mechanische Fehler und nicht durch Verluste an irgend einem der Konstituenten veranlaßt zu werden. 3. In den Fällen, wo die Gefahr eines Verlustes an N oder an Fermentationsprodd. vorhanden ist, ist es empfehlenswerter, die frischen Faeces zu analysieren, statt den Lufttrockenprozeß oder die KÖNIGsche N-Bestimmungsmethode (Landwirtschaftl. Versuchsstat. **38**. 230) anzuwenden, doch nur dann, wenn das aufgenommene Futter gemahlen oder in einen Zustand mittlerer Feinheit gebracht worden war. — Vff. hoffen, daß in Zukunft bei Fütterungsverss. die Analyse frischer Faeces allgemeine Anwendung finden wird, da eine Prüfung des Stoffwechsels u. der unverdauten Prodd. bei Verwendung lufttrockener Materialien nicht in befriedigender Weise möglich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 569—79. Mai. Urbana. Univ. of Illinois. Lab. of Physiological Chem. Dep. of Animal Husbandry.) ALEXANDER.

Giuseppe Comessatti, *Über die Sublimatreaktion des Adrenalins. (Rotfärbung).* Polemisches gegen K. BOAS (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 825; C. **1909**. I. 1609). (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 175—77. 12/6. Padua. Städtisches Krankenhaus.) GUGGENHEIM.

Sigmund Fränkel und **Rudolf Allers**, *Über eine neue charakteristische Adrenalinreaktion.* Jodsäure, resp. Kaliumbijodat und verd. Phosphorsäure setzen sich beim Anwärmen mit *Adrenalinlsgg.* in der Weise um, daß eine prachtvolle rosenrote Färbung, bei Verwendung äußerst verd. Lsgg. eine eosinrote Färbung eintritt. Die Rk. gibt in gleicher Weise keine von den Vff. untersuchte Substanz, die mit dem

Adrenalin verwechselt werden könnte. Die Rk. ist noch deutlich mit einer $^1/_{5000}$-n. Adrenalinlsg. (1 : 300000). In geringerer Verdünnung (etwa 1 : 20000) tritt die Rk. bei mehrstündigem Stehen schon bei Zimmertemp. auf. Die rote Farbe der Rk. schlägt bei Zusatz von NH_3 in Rostbraun um. Es handelt sich hier wahrscheinlich um die B. einer Jodo- oder Jodosoverb. des Adrenalins. Wie der Vers. zeigt, wird ein Teil der verwendeten Jodsäure bei der Rk. verbraucht, und dieser verbrauchte Anteil setzt aus KJ kein J mehr in Freiheit. (Biochem. Ztschr. **18**. 40—43. 2/6. [3/4.] Wien. Lab. d. L. SPIEGLER Stiftung.) RONA.

Charles Primot, *Das Vanillin als Reagens auf Antipyrin und Kryogenin; seine Anwendung zum Nachweis von Antipyrin in Pyramidon.* Übergießt man einen kleinen Krystall von Antipyrin mit etwa 2 ccm eines Reagenses aus 1 g Vanillin, 6 g HCl (1 + 1) u. 100 g 95%ig. A. und dampft das Ganze auf dem Wasserbade ein, so bildet sich zuerst ein dunkel orangegelber Ring u. weiterhin ein Überzug von gleicher Farbe auf dem Boden der Schale. Die Rk. tritt noch vorübergehend mit 0,000 95 mg Antipyrin ein. Pyramidon zeigt diese Farbenrk. nicht, so daß letztere zum Nachweis von Antipyrin in Pryramidon dienen kann. Es lassen sich auf diese Weise noch 0,005 mg Antipyrin in 0,1 g Pyramidon nachweisen. Kryogenin gibt mit dem obigen Reagens eine sehr empfindliche grüngelbe Färbung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 270. Mai.) DÜSTERBEHN.

G. S. Fraps, *Bestimmung von Hülsen im Baumwollsaatmehl.* 2 g entfettetes Mehl werden mit 200 g W. u. 20 ccm $^1/_5$-n. NaOH $^1/_2$ Std. gekocht. Der Rückstand wird auf einem Asbestfilter gesammelt und dieses nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz vor u. nach dem Glühen gewogen. Der Gewichtsunterschied gibt das Gewicht des unl. Rückstandes an. Der Gehalt an unl. Rückstand von Mehl kann auf Grund mehrerer Verss. zu 10% angenommen werden, von Hülsen zu 75%. Hiernach ist der Gehalt eines Mehles an Hülsen zu berechnen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 590. 15/6. [23/4.*].) RÜHLE.

Technische Chemie.

Joh. K. Neubert, *Probenehmer zum Entnehmen von Proben aus unter Vakuum stehenden Gefäßen.* Beschreibung eines solchen Apparates. (Chem.-Ztg. **33**. 748. 10/7.) BLOCH.

A. Peratoner, *Studien über die Rohschwefel.* Die Arbeit, ein im Auftrage des Consorzio Obbligatorio per l'Industria Solfifera Siciliana erstattetes ausführliches Gutachten des Vf., hat rein praktisches Interesse für die sizilianische Schwefelindustrie, weshalb hier nur einige der vom Vf. erzielten Resultate mitgeteilt werden können. Im Handel werden gelbe und gefärbte Schwefel unterschieden. Irgendwie objektive Kriterien für die Beurteilung der verschiedenen Schwefelsorten aufzufinden, ist Vf. nicht geglückt, doch tritt Vf. dafür ein, daß die Beurteilung in den einzelnen Niederlagen und Häfen des Consorzio wenigstens einheitlich geschehe. Vf. beschreibt die Art und Weise der Probenahme, die Bereitung der Proben zur Analyse, die benutzten Analysenmethoden — bestimmt wurden a) W. und bei 100° flüchtige Substanzen, b) Mineralstoffe und Schwefel, α) durch Verbrennung des S, Wägen des Rückstandes u. Berechnung des S durch Differenz, β) Extraktion des S mit CS_2, Wägung des S u. des unl. Rückstandes u. c) Bitumen unter Anwendung der Methode von CARIUS. Aus den zahlreichen Analysen ließen sich irgendwelche Beziehungen zwischen Qualität eines Schwefels und seiner Zus.

nicht auffinden. Die in der Literatur angegebenen Zahlen für den Bitumengehalt im Schwefel sind, weil der S in offenen Gefäßen, statt nach CARIUS bestimmt wurde, durchweg zu hoch; Vf. fand bei 10 Proben 0,03—2,44%, aber auch für die sogenannten dunklen Schwefel niemals 5—8%. Die Färbung der dunklen Schwefel ist auf schwarzes Schwefeleisen, braunes Eisenoxyd, bezw. auf in den Öfen braun gewordenen Ton zurückzuführen. Vor allem spielt aber auch der in den in CS_2 unl. Rückständen vorhandene Gips eine ungünstige Rolle, der zur Beseitigung des in ihm noch enthaltenen W. einen Mehrverbrauch an Brennstoff bedingt. Wegen des mehr praktisch-technischen Inhaltes muß auf das Original verwiesen werden. (Sep. vom Vf.; 27 Seiten.) ROTH-Cöthen.

Bruno Wetzig, *Der wachsende Verbrauch der Schwefelkiese und deren Beschaffung.* Der Vf. bespricht die Geschichte des *Pyritbergbaues* in Huelva, berechnet die noch vorhandenen Bestände, die Art des Betriebes und ihrer Verwertung, besonders zur *Schwefelsäurefabrikation*, die Nachfrage nach dem Kiese, sowie die etwaige Verdrängung der Schwefelsäure in der Superphosphatfabrikation durch Kieselsäure, Salpetersäure oder schweflige Säure. Für die nächste Zeit dürfte weder in der Schwefelsäurefabrikation ein Ersatz des Schwefelkieses durch anderes Rohmaterial, noch in der Superphosphatfabrikation eine Verdrängung der Schwefelsäure durch andere Reagenzien abzusehen sein. (Ztschr. f. angew. Ch. **22.** 721—24. 16/4. [11/3.] Huelva.) BLOCH.

Franz Russ, *Die Fabrikation der Luftsalpetersäure in Österreich nach dem Verfahren der Salpetersäureindustrie-Gesellschaft.* Dieses Verf. der Salpetersäureindustrie-Gesellschaft in Gelsenkirchen, erfunden von H. u. G. PAULING, wird zurzeit von der Innsbrucker Luftverwertungsgesellschaft in Patsch mit der Wasserkraft der Sill betrieben. Es beruht auf der Verwendung von Flammenbogen, welche zwischen Elektroden erzeugt werden, die nach Art der Hörnerblitzableiter gebogen sind. Die Lichtbogen bewegen sich selbst im Raume; der an der engsten Stelle des Hörnerblitzableiters gezündete Flammenbogen eilt, hauptsächlich infolge des Auftriebes der heißen Gase, nach aufwärts und reißt bei jeder Halbperiode des Wechselstromes ab, um an der engsten und zugleich tiefsten Stelle von neuem zu zünden. Bläst man nun zwischen den Elektroden eines solchen Blitzableiters einen Luftstrom von hoher Geschwindigkeit durch, so wird der Bogen noch weiter auseinander getrieben, und man erzielt Bogen von erheblicher Länge. Um die Flammen mit geringer Spannung konstant zu brennen u. dennoch die entsprechenden Luftmengen durchzublasen, werden Zündschneiden angewendet, schmale Messer, welche einander durch einen senkrechten Spalt an der Stelle der geringsten Entfernung der Hauptelektroden auf wenige mm genähert werden (durch eine mit der Hand betriebene Einstellvorrichtung). Hierbei kann ein Luftstrom von ca. 40 mm Breite die engste Stelle passieren. Die vorgewärmte Luft tritt durch eine Düse divergierend ein u. bespült die Elektroden ihrer ganzen Länge nach. — Die Elektroden aus Eisen, mit Wasserkühlung, sind festgelagert, die Flamme (Länge etwa 1 m) ist leicht zu regulieren. — Die Flammengase werden abgeschreckt (gekühlt) durch Umlaufluft, welche in die oberen Flammenteile seitlich eingeführt wird und dabei den Lichtbogen noch auszieht und verbreitert. Stickoxydkonzentration etwa 1,5%. — Je zwei Lichtbogen brennen innerhalb eines gemauerten Ofens, der mit 400 Kilowatt Leistung bei ca. 2000 Volt Spannung betrieben wird. Stündlich passieren 600 cm Luft den Ofen. Durch eine besondere Anordnung lassen sich mehrere Flammenbogen in einem Stromkreis betreiben. In der Fabrik sind 24 Öfen aufgestellt. Ein Mann beaufsichtigt bis zu 6 Öfen. — Die Gase verlassen den Ofen mit 700—800° und werden auf Salpetersäure, die in W. nicht absorbierten

Teile auf Natriumnitrit verarbeitet. Ihre Wärme wird nutzbar gemacht zum Vorwärmen der Gebläseluft, zum Erwärmen des Ofenwindes, zum Eindampfen der S. und des Nitrits. Die Kondensation ergibt wesentlich eine S. von 35—40%, welche unter Ausnutzung der Wärme der Ofengase auf Handelssäure von 60% konz. wird. Ausbeute pro Kilowattstunde 60 g HNO_3. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **12.** 142—44. 1/6.; Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 544—48. 1/8. [24/4.*] Wien.) BLOCH.

L. Michaelis und **P. Rona**, *Bemerkung zu der Abhandlung von P. Rohland: „Über die Adsorption durch Tone."* (Vgl. Biochem. Ztschr. **17.** 220; C. **1909.** I. 1912.) Vff. berichtigen ein Zitat in der erwähnten Arbeit. (Biochem. Ztschr. **18.** 207. 2/6. [4/5.].) RONA.

Bernhard Neumann, *Elektrometallurgie in wässeriger Lösung.* Die Arbeiten, über die eingehend kritisch berichtet wird, befassen sich mit der Gewinnung von Metallen aus wss. Lsgg. und ihrer Raffination auf elektrolytischem Wege. Der Bericht umfaßt den Zeitraum von Dezember 1907 bis April 1909. (Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 450—60. 1/7. [April.] Darmstadt.) SACKUR.

E. A. Wraight, *Weitere Versuche zur Herstellung kohlenstofffreien Ferromangans.* Frühere, in Gemeinschaft mit E. G. LL. ROBERTS (Iron and Steel Institute) ausgeführte Verss. zur Herst. von kohlenstofffreiem Ferromangan aus der Handelsware (Ersetzen der gebundenen Kohle durch Si und Al, verlängerte Zementation in verschiedenen Oxyden, Bessemern, Schmelzen bei hoher Temp. mit Metalloxyden) gaben als einzige praktische Möglichkeit Einschmelzen von Ferromangan bei hoher Temp. (ca. 1600—1700°) in einem basisch gefütterten Ofen und zwar mit einer mit MnO gesättigten, fl. Schlacke. Weitere Verss. zur Entkohlung von Ferromangan mit Oxyden, besonders Mangansuperoxyd, Zink-, Kupferoxyd, ferner Gasen (H_2, O_2, CO_2), Ca, Al hatten keinen Erfolg, da Mangan eine größere Affinität zu Kohlenstoff als zu anderen Elementen hat. Selbst Al u. Si können C nur bis zu einem gewissen Grade ersetzen. Unter oxydierenden Bedingungen wird C nur unter gleichzeitiger Oxydation von Mn entfernt. — Eine *Verflüchtigung von Mangan* findet bis 1700° nicht statt.

Auch die *Herstellung kohlenstofffreien Mangans aus seinen Erzen* durch Reduktion mit Mehl, Zucker etc., CO, Leuchtgas, H_2, Ca, Zn schlug völlig fehl. Das Metall kann nur durch solche Mittel aus seinen Erzen hergestellt werden, die eine größere Affinität zu O_2 haben als Mn, oder zu denen Mn eine größere Affinität als O_2 hat. Nur Al und C waren zur Reduktion brauchbar; doch ist ersteres aus ökonomischen Gründen unzulässig, und letzteres bildet Carbid. (Metallurgie **6.** 393 bis 400. 22/6. London und Iron and Steel Institute Meeting. CARNEGIE Research Scholarship.) GROSCHUFF.

G. B. Upton, *Die Natur des Gußeisens.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. **12.** 507; C. **1909.** I. 64.) Vf. unterwirft die Argumente für das von ihm aufgestellte *Eisen-Kohlenstoffdiagramm* einer neuen Durchprüfung, indem er den Kreis der betrachteten Daten noch vergrößert, und zeigt, daß dieses Diagramm mit der großen M. der veröffentlichten Verss. in besserer Übereinstimmung sich befindet als das metastabile Gleichgewichtsdiagramm. An der Hand seines Diagrammes gibt Vf. dann eine Erklärung der metallographischen Natur des Gußeisens. Die Einwände gegen das ROOZEBOOMsche Diagramm (cf. HOWE, Metallurgie **6.** 65; C. **1909.** I. 1120) werden durch das modifizierte Diagramm des Vf. beseitigt. (Journ. of Physical Chem. **13.** 388—416. Mai. [März] CORNELL-Univ.) GROSCHUFF.

Walter Giesen, *Die Spezialstähle in Theorie und Praxis.* Vf. hat Verss. über den *Widerstand* von Nickel-, Chrom-, Mangan-, Vanadium-, Silicium-, Titan- und Kohlenstoffstählen *gegen wechselnde Beanspruchung* und über ihr *Verhalten beim Härten* ausgeführt. Die Hauptursache der Härte in gehärtetem Stahl liegt nach Vf. in der allotropen Umwandlung des Eisens. Innerhalb des Intervalls zwischen der Umwandlung in *α-Eisen* u. der Umwandlung des gel. Kohlenstoffes in Carbidkohle geht Kohlenstoff im α-Eisen in Lsg. (B. von *Osmondit* nach HEYN u. BAUER). Bei Versuchsstücken, die auf verschiedene Tempp. wieder erhitzt waren, wurden die auf 400° erhitzten von verd. H_2SO_4 am stärksten angegriffen. Die Ggw. von Mn und Cr verhindert die Carbidbildung stark, Si und Wo erleichtern sie. Der Härtegrad des abgekühlten Stahles hängt in erster Linie von dem Festhalten des Eisens in der α- oder β-Form ab u. wird weiter durch fortgesetzte Beanspruchung (Deformation der Krystallstruktur durch Kalthärten) und am meisten ferner durch das Zurückhalten des Kohlenstoffes beeinflußt. (Metallurgie **6**. 385—89. 22/6. Montercy, Mexiko, und Iron and Steel Institute Meeting. CARNEGIE Research Scholarship.) GROSCHUFF.

Thomas Baker, *Gaseinschlüsse im Stahl.* Vf. schmolz gewalzte Stahlstäbe in Tiegeln mit u. ohne Al-Zusatz) im Koksofen, goß die Schmelze in Gußeisenformen, schnitt Stücke (Zus. 0,8—0,9% C und weniger als 0,3% Gesamtfremdstoffe) von 6 cm Länge und 1 qcm Querschnitt heraus, die an einem Ende mit Bohrung zur Aufnahme des Pt-PtIr-Thermoelementes versehen wurden, und erhitzte sie in glasierten, mit einer TOEPLERschen Quecksilberpumpe verbundenen Porzellanröhren im elektrischen Widerstandsofen. Eine 9 Tage dauernde Best. gab 3,17 ccm Gas der Zus. 12,30% CO_2, 56,78% H_2, 9,50% CO, 9,50% CH_4, 12,61% N_2. Gas, das sich beim Erhitzen auf 1000° entwickelte, besaß die Zus. 0,48% CO_2, 49,62% H_2, 48,05% CO, 0,40% CH_4, 1,45% N_2. Bei gutem Guß beginnt die H_2-Abgabe schon bei 300°, erreicht bei 600° ein kleines Maximum, fällt allmählich bis 900°, um dann wieder mit der Temp. zu steigen. Bis 500° macht H_2 90% des entwickelten Gases aus, dann beginnt sich CO auszuscheiden, mit der Temp. steigend bis 690°, dann fallend bis 800°, darauf wieder steigend, oberhalb 760° bestehen die Gase aus fast gleichen Mengen H_2 und CO. Das Gesamtvolumen belief sich auf das 10,4-fache des verwendeten Stahles. Ähnlich verhielt sich schlechter Stahl (Gesamtvolumen das 5,2-fache Volumen des Stahles; die Hohlräume waren vor dem Vers. soviel als möglich geöffnet). Das Maximum der Gasentw. fällt mit den Umwandlungspunkten $Ar_{1, 2, 3}$ zusammen. Die Verhinderung der Hohlraumbildung durch Al beruht wahrscheinlich darauf, daß es die Gasentw. während des Erstarrens verhindert. (Metallurgie **6**. 403—5. 22/6. Llanelly, und Iron and Steel Institute Meeting. CARNEGIE Research Scholarship.) GROSCHUFF.

Vinz. Th. Magerstein, *Einige Ergänzungen zu dem Artikel: „Die Anwendung des Lactoformols und Formalins in der Brennerei".* (Vgl. CHRZASZCZ u. PIEROŻEK, Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 23; **C. 1909**. I. 800.) Es wird hervorgehoben, daß der höhere Preis des *Lactoformols* gegenüber dem des *Formalins* durch die dauernd erzielte größere Alkoholausbeute wieder ausgeglichen wird. Der günstige Einfluß des Lactoformols auf die Gärung besteht neben der antiseptischen Wrkg. vielleicht auch darin, daß es zur Regenerierung des Koenzyms beizutragen imstande ist. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 235—36. 27/5. Prag.) MEISENHEIMER

J. Camo, *Die Spaltung der Pflanzenfette durch Fermente.* Die vorliegende Abhandlung umfaßt folgende Abschnitte. 1. Einleitung. 2. Verss. zur Darst. des verseifenden Prinzips. 3. Bedingungen, unter denen das verseifende Prinzip wirkt.

4. Natur des verseifenden Prinzips. 5. Anwendung in der Industrie. 6. Bibliographie. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 274—86. Mai. Marseille. École de Méd. et de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Hermann Stadlinger, *Moderne Waschmittel.* In diesem Vortrage teilt Vf. die modernen Waschmittel ein in a) solche, die Wasch- und Bleichmittel gleichzeitig, jedoch getrennt in derselben Packung enthalten, z. B. „Ding an sich", b) in solche, die im wesentlichen ein gleichzeitiges Gemenge von Wasch- und Bleichmittel darstellen, z. B. „Ozonit", „Persil", „Augil", „Bleichin", „Ipsit" etc., c) in solche, die im allgemeinen eine Bleichwrkg. ausüben, die eine Waschwrkg. aber nur in Verbindung mit Seifenbehandlung auszuüben vermögen, z. B. „Enka IV", „Clarax", „Superol" etc. und d) solche, die infolge eines hohen Terpentinöl- u. Benzingehaltes zugleich Wasch-, Bleich- u. Fettlösungswrkg. haben, z. B. „Soliferseifen", „Terpentinölseifen" u. a. Redner bespricht diese verschiedenen Waschmittel und ihre Bestandteile, insbesondere die Persalze. Vor allem findet das Natriumperborat bei der Herst. dieser modernen Waschmittel immer mehr Anwendung. Allerdings sei zu fordern, daß der Gehalt an Perborat ein beträchtlicher sei, da 10 Tle. Natriumperborat in günstigstem Falle nur 1 Tl. Sauerstoff abgeben würden. Vf. tritt daher dafür ein, daß auf den Packungen dieser modernen Waschmittel der Perborat- u. Seifengehalt deklariert werde. Die *Soliferseife* enthält nach Vf. und HUGGENBERG neben etwa 65% wasserfreier Seife nahezu 20 Raumteile eines Gemisches aus Bzn. und Terpentinöl in 100 Gewichtsteilen Seife. Eine andere Terpentinölseife des Handels enthielt dagegen nur Spuren von Terpentinöl und Salmiak, der Fettsäuregehalt dieser Seife würde nur 5.8% betragen. (Seifensieder-Ztg. **36**. 653—54. 2/6. Chemnitz. Öffentl. chem. Lab. Dr. HUGGENBERG u. STADLINGER.) ROTH-Cöthen.

Joachim Leimdörfer, *Die Zusammensetzung des Kernes und Leimes bei Eschweger Seifen.* In der Praxis unterscheidet man *Leim-* u. *Kernfette.* Die ersteren sind Elektrolyten gegenüber stabiler als die Kernfette; Leimfette bleiben daher noch in Lsg., wenn bei gleicher Konzentration der Elektrolyte die Kernfette schon aus der ursprünglichen Lsg. getreten sind. In den Leimfetten fehlen die hochmolekularen Fettsäuren, sowie fast gänzlich die ungesättigten Fettsäuren. Mit dem Anwachsen des Fettsäuremoleküls, sowie mit der Zunahme des Gehaltes an ungesättigten Fettsäuren nimmt die Stabilität der natürlichen Fette bezüglich ihrer Salze gegenüber anorganischen Salzen ab; die Stabilität der fettsauren Salze gegenüber Elektrolyten in wss. Lsg. nimmt erstens mit dem Anwachsen des Molekulargew. u. zweitens mit der Menge der anwachsenden ungesättigten Fettsäuren ab. Stearin- und ölsaure Salze verhalten sich Elektrolyten gegenüber nahezu identisch. Darum wird tierischer Talg infolge der Ggw. der Stearin- u. Ölsäure bei schon verhältnismäßig verd. Lsg. der Elektrolyte aus der Lsg. verdrängt, während bei derselben Konzentration der Salzlsg. fettsaure Salze des Cocosöls in der Lsg. zurückbleiben, und zur Ausscheidung dieser Salze eine erheblich konzentriertere Lsg. der Elektrolyte erforderlich ist. Durch Elektrolyte erfolgt eine Fraktionierung der Fettsäuren, die in der Technik gewöhnlich in der Weise vorgenommen wird, daß in der einen Fraktion die weit größte Menge der fettsauren Salze, in der zweiten W. u. anorgan. Salze vorwiegen. Die analytische Kontrolle einer *Eschweger Seife* ergab, daß im Eschweger Kern u. Leim die Menge der Fettsäuren nur wenig schwankt, daß der F. der Fettsäuren aus dem Leim niedriger als jener aus dem Kern, daß weiter die Verseifungszahl der Fettsäuren des Leimes höher, ihre Jodzahl niedriger ist als die entsprechenden Konstanten des Kernes. Bei der Trennung im Kern u. Leim bei Eschweger Seifen und Seifen auf Leimniederschlag treten zunächst die Salze der hochmolekularen gesättigten, dann die der ungesättigten, darauf die der gesättigten

Fettsäuren mit niedrigerem Molekulargew. aus der Lsg., so daß also tatsächlich eine Fraktionierung der Fettsäuren stattfindet. (Seifensieder-Ztg. **36**. 730—31. 23/6.) ROTH-Cöthen.

Richard Loewenthal, *Chemische Technologie der Spinnfasern.* Bericht über Neuerungen. (Chem.-Ztg. **33**. 753—55. 14/7. 770—72. 17/7.) BLOCH.

Balland und **Droz**, *Über den Aspergillus niger der Gerbereien.* Die von den Vff. in der Gerberei von POULLAIN-BEURIER in Paris angestellten Verss., die Entw. von Aspergillum niger in den Lohbrühen zu verhindern, ergaben, daß Silberdrahtnetz bei Abwesenheit von freier HNO_3 das Wachstum dieses Pilzes nicht verhindert. Das Gleiche war der Fall, wenn der RAULINschen Nährlsg. Silberdraht u. Kastanienextrakt zugesetzt wurde, während sich in der extraktfreien Nährlsg. in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von RAULIN nur Spuren eines Pilzwachstums bemerkbar machten. Ebenso wurde die Entw. des genannten Pilzes nicht durch einen Zusatz von 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. zu einem Kastanienextrakt von 20° Bé. gehemmt. Dagegen verhinderte Silber, Kupfer, Messing, Zink, Eisen u. Quecksilber die Entw. des Pilzes in Gerbstoffextraktlsgg. von 10° Bé., die mit 10% HNO_3 versetzt worden waren; Ag, Cu u. Messing wurden hierbei nicht angegriffen. Blaues, rotes und gelbes Glas beeinflußte das Pilzwachstum nicht, Luftabschluß durch Öl oder Petroleum verhinderte es dagegen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 573—75. 16/6.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 12h. Nr. 212051 vom 27/2. 1906. [23/7. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 201279 vom 24/6. 1905; vgl. C. **1908**. II. 1139 und früheres Zus.-Pat. 204997; C. **1909**. I. 112.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbogen und deren Verwendung zu Gasreaktionen.* Gemäß vorliegendem Verf. wird, sobald man beim Arbeiten nach Pat. 201279 und 204997 mehrere Rohre zur Anwendung bringt, die Anordnung so getroffen, daß die Lichtbogen weder an der Rohrwand, noch an einer gemeinsamen Gegen- oder Zwischenelektrode endigen, sondern daß sie sich direkt miteinander in dem gemeinsamen Raum verketten. Dies wird dadurch erreicht, daß man die in der Nähe der Gaseinführungsstellen angebrachten Elektroden untereinander als Gegenelektroden dienen läßt. Es ist für das Resultat gänzlich belanglos, ob man beim Arbeiten mit Wechselstrom Mehr- oder Einphasenstrom anwendet, was sich schon daraus ergibt, daß auch bei Anwendung mehrphasiger Ströme zur Speisung jedes einzelnen Lichtbogens tatsächlich immer nur Einphasenstrom dient. Die Einleitung der Lichtbogen kann man in der in dem Hauptpatent angegebenen Weise bewirken.

Kl. 12i. Nr. 212000 vom 6/8. 1907. [19/7. 1909].

Gustav Stolzenwald, Ploesti, Rumänien, *Verfahren zur Wiedergewinnung der Schwefelsäure und Öle aus Abfallsäuren beliebiger Herkunft.* Das vorliegende Verf. hat den Zweck, durch allmähliches Erhitzen der *Abfallsäure von Petroleumraffinerien, Mineralöl- und Paraffinfabriken* alle Öle zu gewinnen und die dann noch verbleibenden Harze und Teere durch Steigerung der Temp. auf etwa 240° vollständig zu zers., wodurch der größte Teil der Schwefelsäure in einer solchen Reinheit gewonnen wird, daß keine weitere Zers. derselben auch bei den höchsten

Konzentrationen stattfindet. Dies geschieht dadurch, daß die rohe oder mit W. behandelte, auch erwärmte Abfallsäure senkrecht stehenden, oben mit Helm, Gas- und Flüssigkeitsabflußöffnungen versehenen rohrförmigen Kochelementen, die nach oben allmählich stärker erhitzt werden, von unten ununterbrochen zugeführt wird.

Kl. 12i. Nr. 212202 vom 1/11. 1907. [24/7. 1909].

Max Gollmert, Schöneberg, *Verfahren zur Herstellung von feinverteiltem, amorphem oder krystallinischem Kohlenstoff.* Amorphen und graphitischen Kohlenstoff für die verschiedensten Verwendungszwecke gewinnt man bereits dadurch, daß man Acetylen mit Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd gemengt dadurch zu Kohlenstoff und W. verbrennt, daß man es im Gemenge mit diesen Gasen unter Druck der Einw. des elektrischen Funkens aussetzt. Das gleiche Verf. läßt sich gemäß vorliegender Erfindung mit anderen KW-stoffen nur dann ausführen, wenn man solche unter Druck stehende Gasgemenge, welche sich nicht bei gewöhnlicher Temp. zur Explosion bringen lassen, vor der Entzündung vorwärmt; dabei mischt man den zur Explosion zu bringenden Gasgemengen zur Verstärkung der Explosionswirkung geeignete Mengen von Sauerstoff oder Luft zu.

Kl. 12i. Nr. 212203 vom 14/1. 1908. [24/7. 1909].

Josef Dittrich, Vysocan b. Prag, *Verfahren zur Darstellung von Natriumnitrit.* Dieses Verf. zur Darst. von Natriumnitrit durch Reduktion von Chilesalpeter in Ggw. von Kalk ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Holzsägespäne* (*Sägemehl*) als reduzierendes Mittel verwendet. Hierdurch wird es möglich, daß die Rk. in gewöhnlichen Eisenbehältern vorgenommen werden kann und in kurzer Zeit ruhig und äußerst vollkommen vor sich geht, so daß man nahe an die theoretische Ausbeute heranreicht, was bisher bei Benutzung von Kohle oder Graphit als Reduktionsmittel infolge zu stürmischer Rk. nicht möglich war. Das Reaktionsgemisch stellt man am vorteilhaftesten so her, daß man gebrannten Kalk mit einer konz. Chilesalpeterlsg. löscht und den entstandenen Brei mit Holzsägespänen gut durchmengt, wobei man vorteilhaft zur Lsg. des Chilesalpeters Mutterlauge des Nitrits benutzt. Der zugesetzte Kalk scheidet sich beim Herunterschmelzen des Reaktionsgemisches nach folgender Gleichung:

$$2\,NaNO_3 + Ca(OH)_2 + C = 2\,NaNO_2 + CaCO_3 + H_2O$$

als Carbonat aus, u. auch andere (von Fe, Mg u. a. herrührende) Verunreinigungen gelangen zur Ausscheidung.

Kl. 12q. Nr. 212205 vom 5/2. 1908. [24/7. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 206057 vom 9/4. 1907; vgl. C. **1909**. I. 962.)

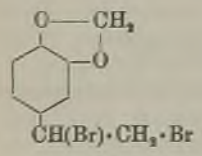
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Phenylarsenoxyds und Arsenobenzols.* Diese weitere Ausbildung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Beobachtung, daß auch aus den *Homologen der p-Aminophenylarsinsäure* u. den diesen entsprechenden *Carbonsäuren* sowie den N-Derivaten dieser Verbb. bei der Einw. von Reduktionsmitteln Derivate des Phenylarsenoxyds u. Arsenobenzols gewonnen werden, die, verglichen mit den Ausgangsprodd., eine stärkere Wrkg. gegenüber *Trypanosomen* u. zugleich eine geringere Giftigkeit zeigen. Bekannt ist schon das Dimethylamino-p-tolylarsenoxyd und dessen Reduktion zu Tetramethyldiaminoarsenotoluol (vgl. LIEBIGS Ann. **320**. 319—20), diese Dialkylaminoderivate des Tolylarsenoxyds und Arsenotoluols sind indes therapeutisch ohne Interesse. Die Homologen der p-Aminophenylarsinsäure gewinnt man durch Erhitzen von o- und m-Toluidin sowie von p-Xylidin mit Arsensäure; aus ihnen kann man durch Einführung von Radikalen, wie Acyl,

Alkyl, CH_2COOH in üblicher Weise N-Derivate herstellen, und die Acylaminoderivate können durch Oxydation in Acylaminocarbonarsinsäuren übergeführt werden. Solche Verbb. sind schon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 931 und 1672) beschrieben worden.

Aminotolylarsenoxyd ($CH_3 : NH_2 : AsO = 1 : 2 : 5$), durch Reduktion von *1-Methyl-2-aminobenzol-5-arsinsäure* (*o-Toluidinarsinsäure*) in schwefelsaurer Lsg. unter Zusatz von Jodkalium mittels schwefliger S.; weißer, krystallinischer Nd. Durch Filtration und Waschen mit W. wird die Verb. isoliert. Sie erweicht unter 100° und ist bei etwa 160° zu einer klaren Fl. geschmolzen. Sie ist wl. in h. W., dagegen zl. in A. und Aceton, sowie in verd. Salzsäure und Natronlauge. — *Acetanthranilsäurearsenoxyd* (*Acetaminoarsenoxydbenzoesäure*, $NH \cdot COCH_3 : AsO : COOH = 1 : 4 : 2$) aus *1-Methyl-2,5-acetarsanilsäure* in methylalkoh. Lsg. mittels Phenylhydrazins, weißer Nd., der, wie der vorige gereinigt, sich beim Erhitzen auf ungefähr 300° zers., erweicht aber schon vorher. Sie ist ll. in freien Alkalien u. deren Carbonaten, wie in h. verd. Salzsäure; in h. W. u. in Eg. wl., unl. in A. und Ä. — *p-Arseno-o-tolylglycin*, aus *o-Tolylglycin-p-arsinsäure* ($CH_3 : AsO_3H_2 : NHCH_2COOH = 1 : 5 : 2$), erhältlich durch Umsetzung der beim Erhitzen von o-Toluidin und Arsensäure entstehenden Aminotolylarsinsäure mit Chloressigsäure, krystallisiert aus h. W., l. in A. und in Alkalien, dagegen unl. in Salzsäure, F. [unter Zers.] 220°) durch Reduktion mittels Natriumhydrosulfits unter Zusatz von Natronlauge und Magnesiumhydroxyd, gelbbraunes, in W. unl, in kohlensauren und in freien Alkalien ll., in den üblichen organischen Solvenzien außer Anilin u. Pyridin wl. Pulver. — *Arsenoacetanthranilsäure*, aus *Acetanthranilarsinsäure* (*1-Methyl-2,5-acetarsanilsäure*) durch Reduktion mittels Natriumhydrosulfit in Ggw. von Natriumacetat, hellgelbes, in W. unl., in Alkalien l. Pulver, das frischgefällt auch in A. l. ist.

Kl. 12q. Nr. 212206 vom 5/4. 1908. [24/7. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 209609 vom 6/10. 1907; vgl. C. **1909**. I. 1681, und früheres Zus.-Pat. 209610, ebenda 1682.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von o-Dioxyphenyläthanolaminen.* Es wurde gefunden, daß man entgegen der Mitteilung von BARGER u. JOWETT (Journ. Soc. Chem. Ind. **87**. 971) auch aus dem *Methylenäther des Dioxyphenyläthylendibromids* (*3,4-Methylendioxyphenyläthylendibromid* (s. nebenstehende Formel) durch Einw. von Pentachlorphosphor und darauffolgende Zers. mit W. zu dem *o-Dioxyphenyläthylenhalogenhydrin* (bald erstarrendes Öl) gelangen kann, wenn man den Methylenäther mit mehr als zwei Mol. Phosphorpentachlorid längere Zeit behandelt. Das Bromhydrin wird sodann mit primären aliphatischen Aminen oder Ammoniak in die bekannten Verbb. vom Charakter der *Nebennierenbase* übergeführt.



Kl. 12q. Nr. 212207 vom 6/12. 1907. [24/7. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von o-Aminobenzonitril und dessen Substitutionsprodukten.* Es wurde gefunden, daß man das *o-Nitrophenylcyanid*, sowie dessen Substitutionsprodd. in ausgezeichneter Ausbeute und in einheitlich verlaufender Rk. zu den entsprechenden *Aminonitrilen* reduzieren kann, wenn man als reduzierendes Mittel *Eisen und Essigsäure*, bezw. *Salzsäure* verwendet. Bedingung ist noch, daß man die Operation bei nicht zu hoher Temp. (zweckmäßig bei etwa 70°) ausführt. Die erhaltenen *Aminobenzonitrile* lassen sich sehr leicht in die *o-Cyanphenylthioglykolsäuren* (z. B. $C_6H_4 < {CN \atop S \cdot CH_2 \cdot COOH}$) über-

führen und bilden daher ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Darst. der so wichtig gewordenen *3-Oxy(I)thionaphthene* (vgl. Patentschriften 184496 u. 190291; C. **1907**. II. 434 u. **1908**. I. 424). Beschrieben ist die Darst. des o-Aminobenzonitrils, weiße Krystallblättchen.

Kl. 18b. **Nr. 212053** vom 1/9. 1907. [21/7. 1909].

Alexander Zenzes, Berlin-Westend, *Verfahren zur Herstellung von Stahl im Kleinkonverter.* Gemäß vorliegenden Verf. wird *ein für den Konverterprozeß geeignetes, kohlenstoffarmes Rinneneisen*, mit 1,5—3% Kohlenstoff, dadurch erzeugt, daß Stahlabfälle mit Ferrosilicium im Kupolofen eingeschmolzen werden, wobei zur Entfernung des Koksschwefels die üblichen Zuschläge von Kalkspat, Flußspat oder Manganlegierungen gemacht werden. Das auf diese Weise im Kupolofen erzeugte Zwischenprod. gestattet, auf vorteilhafte Weise die billigen Stahlabfälle der Kleinbessemerei zu verwerten und bildet für den Verblaseprozeß im Konverter infolge der chemischen Zus. ein Rinneneisen, welches die Blasedauer verkürzt und die Durchführung des Prozesses erleichtert.

Kl. 21b. **Nr. 212468** vom 13/6. 1908. [22/7. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 211835 vom 12/4. 1908; vgl. S. 393.)

Albrecht Heil, Frankfurt a. M., *Galvanisches Element mit Quecksilbersulfat als Depolarisator.* Es wurde gefunden, daß die Stromstärke und auch die elektromotorische Kraft des durch das Hauptpat. geschützten Elementes ganz beträchtlich gesteigert wird, wenn man der aus Graphit, Quecksilbersulfat und Quecksilberoxyd bestehenden Depolarisationsmasse *Mangansuperoxyd* beifügt. Man erreicht durch eine passende Mischung eine erhebliche Erniedrigung des Eigenwiderstandes des Elementes und eine Erhöhung der Stromstärke bis zu 60%. Das neue Element ist sonach befähigt, entweder bei der gleichen Beanspruchung eine höhere oder aber bei höherer Beanspruchung dieselbe Betriebsspannung zu halten als das Element nach dem Hauptpat.

Kl. 21f. **Nr. 212562** vom 26/11. 1908. [23/7. 1909].

Glühlampenfabrik Plechati, G. m. b. H., Pankow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Stromzuleitungsdrähten elektrischer Glühlampen.* Um bei elektrischen Glühlampen, bei denen die mit den Kupferdrähten verlöteten, in den Glühlampenfuß einzuschmelzenden Drahtenden aus *Platinite* oder einem anderen geeigneten, gegenüber Platin wohlfeileren Metall oder einer Metallegierung bestehen, ein festes und luftdichtes Einschmelzen der Stromzuleitungsdrähte in den Lampenfuß zu erzielen, wird die Lötstelle samt den genannten Drahtenden für kurze Zeit mit einem feinen *Sandstrahlgebläse* behandelt. Hierdurch wird deren Oberfläche in äußerst feiner Weise aufgerauht, infolgedessen das fl. Glas eine innigere Verb. mit der Drahtoberfläche eingeht als bisher.

Kl. 22a. **Nr. 212018** vom 28/6. 1907. [19/7. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus p-Aminophenylarsinsäure.* Zur Herst. von Azofarbstoffen aus p-Aminophenylarsinsäure (*Atoxyl*), welche im Benzolkern den Arsensäurerest gebunden enthalten und in der Medizin Verwendung finden sollen, wird die Diazoverb. dieser S. mit den Naphtholen, Naphthylaminen, Aminonaphtholen, bezw. deren Sulfosäuren vereinigt. Die Farbstoffe bilden wasserlösliche, rötliche bis braune Pulver.

Kl. 22b. Nr. 212019 vom 31/7. 1908. [23/7. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 175067 vom 6/4. 1905; vgl. C. **1906.** II. 1537.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten.* Es wurde gefunden, daß man das Verf. des Haupt- und ersten Zus.-Pat. in vorteilhafter Weise derart ausführen kann, daß man die dort genannten Verbb. mit *Wasser* mit oder ohne Zusatz von *Ammoniak* oder *Salzen* erhitzt. Das Verf. verläuft außerordentlich glatt u. hat dabei den Vorteil größter Einfachheit.

Kl. 23b. Nr. 212135 vom 8/8. 1907. [24/7. 1909].
(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der französischen Patentanmeldung vom 8/8. 1906 gewährt.)

Anthime Jacques Durupt, Paris, *Verfahren zum gleichzeitigen Denaturieren und Carburieren von Alkohol.* Das Verf. bezweckt die Herst. von Prodd., welche teils für *Heiz-*, teils für *Leuchtzwecke*, teils zum *Betriebe von Kraftmaschinen* Verwendung finden sollen, u. zwar geschieht dies durch gemeinschaftliche Dest. einer Mischung von A. mit einem *Destillat aus rohem Holzgeist* und einem *Destillat aus Steinkohlenteer*, *Steinkohlenteeröl* oder *Petroleum*, wobei man das nach dem Abdestillieren der flüchtigen, bei etwa 66—70° sd. Bestandteile verbleibende Alkohol-KW-stoffgemisch auf ungefähr —10 bis —12° abkühlt zwecks Entfernung der bei diesen Temperaturgraden abscheidbaren festen Bestandteile. Zur Herst. von *Motorflüssigkeiten* unter Verwertung der bei vorstehendem Verf. abdestillierten leichtflüchtigen Bestandteile werden etwa 36 Teile der letzteren mit etwa 64 Teilen eines mit 10% des wie vorstehend erhältlichen Alkohol-KW-stoffgemisches denaturiertem A. vermischt. Unter Verwertung der bei Herst. des Denaturierungsmittels abgeschiedenen festen Bestandteile werden *Heizflüssigkeiten* dadurch erhalten, daß etwa 36 Teile dieser festen Bestandteile mit etwa 64 Teilen des wie vorstehend denaturierten A. vermischt werden.

Kl. 23d. Nr. 211969 vom 1/3. 1907. [20/7. 1909].

Giacomo Bottaro, Genua, *Verfahren zur Gewinnung von Fettsäuren.* Das vorliegende Verf. zur Gewinnung von Fettsäuren aus den Fettkörpern unterscheidet sich von den bisher bekannten dadurch, daß die gewonnenen *Fettsäuren* entweder farblos oder jedenfalls heller als die verwendeten Rohmaterialien ausfallen, so daß sie direkt in der Seifenbereitung verwendbar sind, und daß das aus der Zerlegung der neutralen Fette entstehende *Glycerin* in konz. Lsg. gewonnen wird. Dabei wird unter Ausschluß von Dampf gearbeitet, und zwar derart, daß die aus der Verseifung der Fettkörper mittels Kalks entstehenden *Seifen* der Einw. eines gasförmigen Stromes von *Schwefligsäureanhydrid* von 30—40° ausgesetzt werden wobei sie in Fettsäuren und Calciumsulfit zerlegt werden. Z. B. wird auf diese Weise dunkles *Fischstearin* (*fish cakes*) so weiß wie Talg erhalten, auch die *Knochenfette* werden viel heller, *Palmöl* wird so geklärt, daß es ohne weiteres in der Kerzenfabrikation Verwendung finden kann. Das *grüne*, mittels *Schwefelkohlenstoff gewonnene Öl* kann in der Fabrikation weißer Seifen Verwendung finden.

Kl. 26d. Nr. 212209 vom 15/10. 1907. [24/7. 1909].

Karl Burkheiser, Aachen, *Verfahren zur Darstellung von schwefligsaurem, beziehungsweise schwefelsaurem Ammoniak bei der Gasbereitung.* Dem Verf. liegt die Idee zugrunde, die Gewinnung dieser bekannten Nebenprodukte der Leuchtgasfabrikation bei gleichzeitiger Reinigung der Gase dadurch zu vereinfachen und zu verbilligen, daß der im Gase enthaltene *Schwefel* u. das *Ammoniak* so aufeinander zur Rk. gebracht werden, daß unmittelbar schwefligsaures, bezw. schwefelsaures Ammonium erhalten wird, von denen das erstere als Düngemittel nach DECK wirk-

samer ist als schwefelsaures Ammonium. Die Ausführung gestaltet sich so, daß das von Teer befreite Gas über eine auf die Temp., wo der Schwefel sich jeweilig oxydiert, erhitzte Sauerstoff übertragende Substanz — beispielsweise *Raseneisenerz* — geleitet wird, wobei sich der Schwefelwasserstoff zu W. u. schwefliger S., bei höherer Temp. u. genügendem Sauerstoffgehalt zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert. Diese in Kontakt mit dem Sauerstoffträger entstehenden Körper — schweflige S., bezw. Schwefelsäureanhydrid — wirken nun in statu nascendi auf das noch im Gase befindliche Ammoniak ein, mit dem sie je nach ihrer verhältnismäßigen Menge *saures oder neutrales schwefligsaures, bezw. schwefelsaures Ammonium* bilden. Es entstehen dabei zuerst dicke, schwere Nebel, die sich alsbald zu einem krystallinischen Salz verdichten, das unmittelbar als Düngemittel zur Verwendung gelangen kann oder als Ausgangsstoff für andere Ammoniumverbindungen dient. Die *Regenerierung der Sauerstoff übertragenden Substanz* erfolgt entweder absatzweise oder stetig; zu letzterem Verfahren empfiehlt es sich, Luft oder Sauerstoff dem Rohgase beizumengen, wie dies von VALON zur Wiederauffrischung der erschöpften Eisenoxydhydratmasse bei der Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus Destillationsgasen vorgeschlagen worden ist. Die dabei mit den Gasen einzuführende Sauerstoffmenge muß natürlich dem Schwefelgehalt der Gase entsprechen, damit sie jeweilig zur Oxydation des Schwefels verbraucht wird.

Kl. 30h. Nr. 212112 vom 24/7. 1908. [22/7. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 205025 vom 27/7. 1907; vgl. C. **1909**. I. 607.)

Salo Bergel, Hohensalza, *Verfahren zur Gewinnung eines Wundheil- u. Blutstillungsmittels aus Tierblut.* Es hat sich gezeigt, daß die Blutfermente in getrocknetem, gegebenenfalls pulverisiertem Zustande wesentlich höhere Temp. vertragen, ohne ihre Wirksamkeit einzubüßen. Das Verf. des Hauptpat. wird daher in der Weise ausgeführt, daß die fibrinhaltige M. nach der Trocknung u. ev. Pulverisierung so erhitzt wird, daß ein vollkommen keimfreies Präparat entsteht, u. doch die wirksamen Stoffe erhalten bleiben.

Kl. 30h. Nr. 212113 vom 24/7. 1908. [22/7. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 205025 vom 27/7. 1907; vgl. vorstehend.)

Salo Bergel, Hohensalza, *Verfahren zur Gewinnung eines Wundheil- und Blutstillungsmittels aus Tierblut.* Um bei den Verf. des Hauptpat. Fibrin einerseits u. Serum mit den Leukocyten andererseits für sich zu gewinnen, wird dieses nun derart ausgeführt, daß aus der von den roten Blutkörperchen befreiten fibrinhaltigen M. vor dem Trocknen das Fibrin abgeschieden wird und das Fibrin einerseits und das Serum mit den Leukocyten andererseits nach dem Verf. des Hauptpat. weiter verarbeitet wird.

Kl. 40a. Nr. 212215 vom 13/4. 1907. [24/7. 1909].

Paul Prior, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von flüchtigen Chloriden, insbesondere der Schwermetalle.* Dieses Verf. beruht auf der Erkenntnis, daß, wenn man die oxydischen oder sulfidischen Verbb. von Metallen, welche leicht flüchtige Chloride bilden können, mit anderen Chloriden, insbesondere den *Chloriden der Alkalien oder Erdalkalien* und mit Brennstoff mischt, sodann dieses Gemisch entzündet und einen Preßwindstrom hindurchschickt, das Gemisch in Glut versetzt wird u. darin eine chemische Umsetzung unter B. der leichter flüchtigen Chloride stattfindet, welch letztere mit den Verbrennungsgasen entweichen. Demgemäß besteht das vorliegende Verfahren darin, daß ein Gemisch von oxydischen oder sulfidischen Verbb. der Schwermetalle mit Brennstoff (Kohle) und Chloriden, z. B. Kochsalz oder Calciumchlorid, in einem geeigneten Behälter nach Einleitung der

Verbrennung mittels eines Preßwindstroms verblasen wird, und die sich verflüchtigenden und aus dem Behälter entweichenden Chloride der Schwermetalle, z. B. *Zinkchlorid*, in Kondensationseinrichtungen aufgefangen werden. Es ist ohne weiteres klar, daß sich dieses Verf. auch zur *Abscheidung von Metallen*, welche flüchtige Chloride bilden, aus Gemischen dieser Metalle mit solchen Stoffen anwenden läßt, welche keine Chloride oder keine flüchtigen Chloride bilden können und auf die *Trennung von Metallen*, deren Chloride sich, wie z. B. die von *Gold und Silber*, in verschiedenem Maße verflüchtigen.

Kl. 48d. Nr. 211896 vom 8/8. 1907. [24/7. 1909].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zum Einschneiden von starken Metallgegenständen, z. B. Metallplatten u. dgl.* Dieses Verf. zum Einschneiden von starken Metallgegenständen benutzt das autogene Schneiden mittels Knallgasgebläses nach Pat. 137588 unter Verwendung eines in spitzem Winkel zu der einzuschneidenden Fläche eingestellten Brenners, u. zwar in der Weise, daß infolge der von der Bewegungsrichtung des Brenners abgekehrten Lage der Brennerspitze nur eine Einkerbung des Gegenstandes unter Herausschleudern des geschmolzenen Materials nach oben stattfindet.

Bibliographie.

Adie, R. H., Junior Chemistry. London 1909. 8. cloth. Mark 3.

Alexeyeff and Matthews, General Principles of Organic Syntheses. New-York 1909. 8. 254 pg. cloth. Mark 15.

Beilstein, F., Anleitung zur qualitativen Analyse. 9. Auflage, neu bearbeitet von **E. Winterstein** und **G. Trier**. Leipzig 1909. 8. 86 SS. Mark 2.

Berthelot, M., Die Chemie im Altertum u. im Mittelalter. Aus dem Französischen übertragen von **E. Kalliwoda**, mit Anmerkungen von **F. Strunz**, Wien 1909. gr. 8. 140 SS. mit 2 Tafeln. Mark 4.

Browning, P. E., Introduction to the Rarer Elements. 2. edition. New York 1908. 8. 217 pg. Mark 6,80.

Calmette, A., Recherches sur l'épuration biologique et chimique des Eaux d'égout, effectuées à l'Institut Pasteur de Lille. Volume IV. Paris 1909. gr. in-8. 218 pg. av. 5 planches et 30 figures.

Vols. I—III. 1905—1907. 199, 318 et 279 pg. av. 8 planches et figures. Mark 13,50 (vols. I et II épuisés). — Supplément I, par E. Rolants. 1908. 136 pg. av. 31 figures.

Chaplet, A., et **Rousset, H.**, Les succédanés de la Soie: Soies artificielles; mercerisage et machines à merceriser. 2 parties. Paris 1909. 8. 163 et 156 pg. av. figures. Mark 4,50.

Codex Medicamentarius Gallicus. Pharmacopée Française, rédigée par ordre du Gouvernement. Paris 1908. gr. in-8. 1024 pg. Mark 9.

Daur, G., Untersuchungen über das Verhalten von Farbstoffgemischen bei der Sensibilisierung von Bromsilber-Gelatine-Trockenplatten. Münster 1908. 8. 105 SS. mit 46 Figuren. Mark 2.

Fischer, B., Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten. 6. Auflage, neu bearbeitet von **G. Frerichs**. Stuttgart 1909. gr. 8. XII und 699 SS. mit 125 Figuren. Mark 15,40.

Fourcroy, A. F., Philosophie Chimique. Vérités fondamentales de la Chimie. Nouveau tirage, avec introduction. Paris 1909. 8. Mark 2.

Galder, C., L'Or (composé métallique). 2. édition. Paris 1909. 8. Mark 3.

Gérard, E., et Bonn, A., Traté pratique d'analyse des Denrées Alimentaires. 2. tirage augmentée. Paris 1909. 8. cart. Mark 12,50.

Gibson, R. J. H., Biology. London 1909. 12. 128 pg. cloth. Mark 1,50.

Girndt, M., Bautechnische Chemie. 2. Auflage. Leipzig 1909. 8. 60 SS. Mark 1,20.

Hahn, H., Grundriß der Chemie für Techniker. Teil I: Anorganische Chemie. Hannover 1909. 8. 193 SS. kart. 320.

Handbuch der Physiologie des Menschen. Bearbeitet von C. Bohr, H. Boruttau, M. v. Frey, R. Tigerstedt u. a., herausgegeben von **W. Nagel**. (4 Bände und Ergänzungsband.) Band I: Physiologie der Atmung, des Kreislaufs und Stoffwechsels. 2. Hälfte. Teil 2. Braunschweig 1909. gr. 8. SS. VIII, XI bis XIV und 609—874 mit 45 zum Teil farbigen Figuren. Mark 10.

Band I, jetzt vollständig, 896 SS. mit 86 Figuren. Mark 27. — Ferner bisher erschienen: Band II. 1907. 1039 SS. mit 3 Tafeln (2 kolor.) u. 213 Fig. Mark 32. — Band III. 1905. 823 SS. mit 2 Tafeln (1 kolor.) und 134 Fig. Mark 22. — Band IV. 1. Hälfte und 2. Hälfte. Teil 1 und 2. 1905—1908. 792 SS. mit 2 Tafeln (1 kolor.) und 132 Fig. Mark 24.

Hinard, G., Analyse des Laits. Paris 1909. 8. 190 pg. Mark 2,50.

Hoffmann, M., Mittlere Zusammensetzung der gebräuchlichsten Wirtschaftsfutterstoffe u. Handelsfuttermittel. Berlin 1909. 1 colorierte Tafel in-fol. Mark 2,50.

Hoppe-Seyler, F., Handbuch der physiologisch- u. pathologisch-chemischen Analyse für Ärzte u. Studierende. 8. Auflage, von **H. Thierfelder**. Berlin 1909. gr. 8. XX und 854 SS. mit 1 kolorierten Spektraltafel und 19 Figuren. Mark 22.

Hübl, A. v., Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochromplatten. 2., umgearbeitete Auflage. Halle 1909. 8. 82 SS. mit 2 Figuren. Mark 2.

Imbert, H., Précis de Chimie Organique. Paris 1908. 8. 1000 pg. av. figures.

Jahrbuch der Organischen Chemie, bearbeitet von J. Schmidt. Jahrgang II: Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1908. Stuttgart 1909. gr. 8. XX und 442 SS. Mark 13.

Jahrg. I (1907). 1908. 412 SS. Mark 12.

Jahresbericht über die Leistungen in der Chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie u. Gewerbestatistik für d. J. 1908. Jahrgang 54 (Neue Folge. Jahrg. 39). Bearbeitet von **F. Fischer**. Abteilung I: Unorganischer Teil. Leipzig 1909. gr. 8. XXXIV u. 665 SS. mit 256 Figuren. Mark 15.

Javet, E., Chimie. 30. édition, augmentée. Paris 1909. 12. 496 pg. av. figures. Mark 2,50.

John, G., Schulchemie. Große Ausgabe. Leipzig 1909. gr. 8. 314 SS. mit einer farbigen Tafel u. 121 Figuren. Gebunden. Mark 2,40.

Kleine Ausgabe. 221 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 121 Fig. Geb. Mark 1,80.

Jollivet-Chastelot, F., Synthèse de l'Or. L'unité et la transmutation de la matière. Paris 1909. 12. 45 pg. Mark 1.

Laval, L., Experimentelle Untersuchung des Thomasprozesses. Halle 1909. 8. mit 1 Tafel und 59 Figuren. Mark 5.

Le Chatelier, H., Leçons sur le Carbone. La combustion; les lois chimiques. Paris 1908. 8. 472 pg. av. 54 figures. Mark 10.

Linck, G., Tabellen für Gesteinskunde. 3. Auflage. Jena 1909. Lex. 8. 12 Tabellen und 4 Tafeln mit 5 SS. Text. Mark 2.

Luther, R., Photographie als Lehr- und Forschungsgegenstand. Halle 1909. 8. 24 SS. Mark 1.

Marchlewski, L., Die Chemie der Chlorophylle und ihre Beziehung zur Chemie des Blutfarbstoffs. Braunschweig 1909. 8. 197 SS. mit 7 Tafeln. Mark 10.

Morgan, J. L., Elements of Physical Chemistry. 4. Edition, revised and enlarged. New-York 1908. 8. XIV and 539 pg. bd. Mark 13,50.

Mourgues, M., Cours élémentaire de Chimie. Métaux et Chimie organique. Paris 1908. 8. toile. Mark 2.

Müller, G., Die Chemische Industrie. Unter Mitwirkung von **F. Bennigson**. Leipzig 1909. gr. 8. 496 pg. Mark 11,20.

Panayeff, J. v., Verhalten der wichtigsten seltenen Erden zu Reagenzien. Halle 1909. 8. Mark 3,60.

Poulenc, C., Les Nouveautés chimiques pour 1908. Paris 1908. 8. 362 pg. av. 200 figures. Mark. 3,60.

Renard, M., Histoire de la Houille. Bruxelles 1908. 4. 164 pg. av. planches et figures. Mark 4.

Rheinau, K. U., Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase. Halle 1909. 8. mit 24 Figuren. 1,80.

Riemann, C., Gewinnung und Reinigung des Kochsalzes. Halle 1909. 8. mit 20 Figuren. Mark 3,20.

Rogers, A., Laboratory Guide of Industrial Chemistry. London 1909. 8. 170 pg cloth. Mark 6,50.

Rupe, H., Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Teil II. Braunschweig 1909. gr. 8. IX und 236 SS. Mark 10.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1900—1909. 344 u. 245 pg. Mark 18.

Schultz, F., Technik der Färbe- und Vollendungsarbeiten. Hannover 1909. 8. 136 SS. kart. Mark 2,60.

Strache, H., Die Einheit der Materie des Weltäthers und der Naturkräfte. Wien 1909. gr. 8. 154 SS. mit 35 Figuren. Mark 6.

Tilden, W. A., Chemistry. London 1909. 12. 118 pg. cloth. Mark 1,50.

Van't Hoff, J. H., Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Heft II. Braunschweig 1909. 8. 96 SS. mit 15 Figuren. Mark 5.

Heft I. 1905. 91 SS. mit 2 Tafeln. Mark 4.

Washington, H. S., Manual of the chemical Analysis of Rocks. New-York 1909. 8. 191 pg. cloth. Mark 10.

Wedekind, E., Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. Stuttgart 1909 (Sammlung Chem. u. Chem.-techn. Vorträge). gr. 8. 40 SS. mit 5 Figuren. Mark 1,20.

Wegelin, G., Kritische Prüfung der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure. Zürich 1907. 8. 135 SS. Mark 2,60.

Weil, S., Neue Arzneimittel und ihre Untersuchung. (Polnisch.) Warschau 1908. 8. 407 SS. Mark 6.

Wichelhaus, H., Organische Farbstoffe, Ergänzung der „Vorlesungen über chemische Technologie" des Verfassers. Dresden 1909. gr. 8. 155 SS. mit 18 Figuren. Mark 4.

Witt, O. N., und **Lehmann, L.**, Chemische Technologie der Gespinstfasern, ihre Geschichte, Gewinnung, Verarbeitung und Veredlung. Lieferung 4. Braunschweig 1909. gr. 8. SS. 577—770 mit Figuren. Mark 10.

Liefg. 1—3. 1888—1902. mit 1 Tafel und Fig. Mark 18,50.

Zahn, K. H., Leitfaden der Chemie für Bau- und Maschinentechniker. 4. Auflage. Bühl 1908. 8. 74 SS. Mark 1,20.

Schluß der Redaktion: den 26. Juli 1909.