# Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II. Nr. 10. 8. September.

## Apparate.

**C. Gerhardt**, *Neues Rückschlagventil für Wasserstrahlluftpumpen.* Das Ventil (vgl. Fig. 22), das direkt unter der Luftpumpe eingeschaltet, besser an die Luftpumpe angeschmolzen wird, ist etwa 10 cm lang, das weitere Rohr hat 15 mm Durchmesser. Bei Druckunterschieden in der Wasserleitung wird der Gummikegel in die obere engere Röhre hineingepreßt, resp. angesaugt. Ist der ursprüngliche Druck wiederhergestellt, so öffnet sich das Ventil von selbst. — Gesetzlich geschützt. — Zu beziehen von C. GERHARDT, MARQUARTs Lager chem. Utensilien, Bonn. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 460—62. 15/6.) BLOCH.

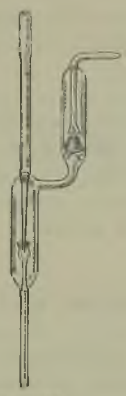


Fig. 22.

Fig. 23.

**Carl Bormann**, *Verstellbares Tiegelglühgestell Automat* (Fig. 23). Bei diesem Gestell werden die Tiegel nur an 3 Punkten festgehalten, so daß die Flamme die Tiegel von allen Seiten umspülen kann. Sie sitzen auf 3 Porzellanhaltern auf, die am oberen Ring beweglich sind, am unteren lose aufliegen. Durch Auf- und Abwärtsbewegen des unteren Ringes nähern oder entfernen sich die Endpunkte der Halter voneinander. Es können so Tiegel von 18—60 mm Durchmesser gehalten werden. Die Halter sind Porzellanstäbchen oder Nickelstäbchen mit Platinröllchen. — Zu beziehen von C. GERHARDT, MARQUARTs Lager chem. Utensilien in Bonn. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 462. 15/6.) BLOCH.

**Louis W. Bosart jr.**, *Ein geeignetes Ölbad.* Ein Gemisch aus 10 Tln. raffiniertem Baumwollsamenöl und 1 Tl. Bienenwachs stellt ein geeignetes Ölbad dar. Es stößt unterhalb 250° wenig Dämpfe aus und kann, da sein Entflammungspunkt beim Erhitzen im offenen Gefäß oberhalb 300° liegt, fast innerhalb des ganzen Temperaturintervalls eines gewöhnlichen Hg-Thermometers benutzt werden. Eine Probe Hartparaffin entflammt unter den gleichen Bedingungen bei 215°. Das Gemisch teilt mit dem Paraffinbad den Vorteil, bei gewöhnlicher Temp. fest zu sein, u. hat vor diesem den Vorzug, schneller zu schm. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 724. Juni.) ALEXANDER.

**Gustav Moßler**, *Ein Apparat zur Herstellung von absolutem Sauerstoff.* Größere Mengen von absol. O stellte Vf. durch Entw. von O aus einer schwefelsauren, konz. $KMnO_4$-Lsg. und 10%ig. $H_2O_2$ her. Die Zers. wurde in einem besonderen,

im Original genau beschriebenen App. vorgenommen, dessen Prinzip darauf beruht, daß das Gas in einem vollständig mit Fl. gefüllten, daher luftfrei zu erhaltenden Entwicklungsgefäß entsteht und selbst den Entwicklungskolben und die vorgelegten, anfänglich vollständig gefüllten Waschflaschen so weit entleert, als zur gleichmäßigen Gasentwicklung notwendig ist. Die 1. Waschflasche ist mit KOH, die 2. mit altem Terpentinöl und die 3. mit W. gefüllt. Der verwendete App. ist auch zur luftfreien Gewinnung anderer Gase geeignet. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **43**. 301—2. 3/7.) HEIDUSCHKA.

**H. Denève**, *Automatischer Regulator zum Schütteln von Flüssigkeiten mit Luft.* Die mit den zu schüttelnden Fll. gefüllten Gefäße sind an eine Vakuumleitung angeschlossen, in welche ein Elektromagnet und ein die Herst. eines doppelten Hg-Kontakts ermöglichender Glaszylinder eingeschaltet sind. Unter dem Einfluß des Vakuums wird Hg in diesen Zylinder hineingesaugt; durch den so hergestellten Kontakt wird ein Strom geschlossen und der Elektromagnet in Tätigkeit gesetzt, was die Einsaugung von Luft in ein vorher durch Vermittlung des Elektromagnets verschlossenes Glasrohr und damit eine Unterbrechung der Saugwrkg. der Vakuumleitung zur Folge hat. — Der App. wird von MAURICE DESTAPPES in Brüssel, Chemin des Cottages, angefertigt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **23**. 315—18. Juli. Mons.) HENLE.

**H. Stoltzenberg**, *Zerlegbares Sicherheitsventil.* Es wird der äußere Mantel in dem früher (Chem.-Ztg. **32**. 832; C. **1908**. II. 1077) beschriebenen Ventil in der Mitte aufgeschnitten. Die Teile werden durch einen übergeschobenen weiten Gummischlauch verbunden. — Zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. **33**. 779. 20/7. Halle.) BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Farel L. Jouard**, *Glasschneiden mit Hilfe eines elektrischen Drahtes.* Flaschen und andere Glasgegenstände können mit Hilfe eines dünnen Widerstandsdrahtes, der um das Glasgefäß gelegt und genau gerichtet worden ist, leicht abgeschnitten werden. Es kann eine 110-Voltlichtleitung verwendet werden, und außer dem Widerstandsdraht sind nur zwei isolierte Kupferdrähte Nr. 18, ein Paar Ringständer oder andere schwere Gegenstände und ein geeigneter Rheostat erforderlich. Das Gefäß muß vollkommen trocken sein. Auf der Oberfläche wird es mit einem Ritz von ca. $^1/_4$ Zoll Länge versehen, damit ein Ausgangspunkt für den Sprung vorhanden ist. Nachdem die Enden des Widerstandsdrahtes mit den Kupferleitungen verbunden worden sind, befestigt man die letzteren an den Ständern und schaltet den Rheostaten ein. Den Widerstandsdraht zieht man in einer einzigen Schleife rings um das Gefäß, so daß er über die Feilmarke geht, legt zwischen die gekreuzten Enden der Schleife ein Stück Asbestpapier, um den Kontakt zu vermeiden, und läßt dann genügend Strom durchgehen, um den Draht auf schwache Rotglut zu erhitzen. Nach wenigen Sekunden entsteht an der Feilmarke ein Sprung, der sich schnell rings um das Gefäß fortsetzt. Da der Sprung genau dem Wege des Widerstandsdrahtes folgt, hängt die Exaktheit des Bruches vollkommen von der Geradheit u. der Richtung des Drahtes ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 654. Juni. Columbia Univ. HAVEMEYER Hall, Electric Lab.) ALEXANDER.

**Albert W. Hull**, *Die Anfangsgeschwindigkeiten der durch ultraviolettes Licht erzeugten Elektronen.* E. LADENBURG und MARKAU fanden (Physikal. Ztschr. **9**.

821; C. **1909**. I. 123) in dem Spektralbereich 200—270 $\mu\mu$, daß jede Wellenlänge solche Elektronen frei macht, deren Schwingungszahl zu der des Lichtes in einer bestimmten Beziehung steht. Der Vf. untersucht Elektronen, die durch noch kleinere Wellen (123—171 $\mu\mu$) frei gemacht werden. Das von einer capillaren Entladungsröhre ausgehende Licht geht durch eine kleine Zelle, in der sich zwischen Flußspatplatten Luft von bekanntem Druck befindet, u. trifft nach dem Durchgang durch Diaphragmen auf eine isolierte, mit dem Elektrometer verbundene Elektrode, die von einem aufgeladenen Metallzylinder umgeben ist. Zylinder und Elektrode sind berußt, sie befinden sich in einem hochgradigen Vakuum. Die Elektrometerausschläge sind der Anzahl der Elektronen proportional, für welche die Energie pro Ladungseinheit das Potential des Metallzylinders übersteigt. Bei anderen Verss. wird außer der Schirmzelle noch eine Quarzplatte eingeschoben, so daß man verschiedene Wellengebiete erhält, je nachdem ob man mit evakuierter Schirmzelle, mit Quarz oder mit Quarz + Luftschicht arbeitet. Der Punkt, wo der Elektrometerausschlag Null ist, entspricht fast genau der Maximalenergie und läßt sich sicher bestimmen. Die Beziehung zwischen Wellenlänge ($\lambda$) u. Energie ($V$ = Volt), wie sie LADENBURG aufgestellt hat, $^1/\lambda_1 : {}^1/\lambda_2 = \sqrt{V_1} : \sqrt{V_2}$, gilt so genau, wie die vom Vf. benutzten Wellenlängen bekannt und scharf definiert sind. Da die Energie nach LADENBURG um so größer ist, je elektronegativer das Metall ist, muß der Wert für den Acetylenruß nahe an dem von Platin liegen, was nach der Umrechnung auf die andere, vom Vf. benutzte Wellenlänge qualitativ stimmt.

Nach den Verss. von LADENBURG u. MARKAU u. denen des Vfs. sind in dem ganzen Gebiet von 123—270 $\mu\mu$ die Anfangsgeschwindigkeiten der schnellsten, durch Licht von bestimmten Schwingungszahlen entbundenen Elektronen diesen Schwingungszahlen proportional. (Physikal. Ztschr. **10**. 537—42. 15/8. [1/7.] New-Haven, Conn. Yale Univ. Sloane Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Robert Pohl**, *Über die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes fester Metalle vom Polarisationszustand des ultravioletten Lichtes.* Während ELSTER und GEITEL nur mit fl. Legierungen oder Amalgamen arbeiten konnten (vgl. S. 497), hat der Vf. eine starke Abhängigkeit der Elektronenemission fester u. nur im kurzwelligen Licht empfindlicher Metalle vom Azimut u. Einfallswinkel des polarisierten Lichtes nachweisen können. Er benutzt spiegelnde Flächen, welche durch Kathodenzerstäubung erhalten sind (z. B. Platin). Der Übergang vom parallel zu dem senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Licht gibt, wie bei ELSTER und GEITEL, eine starke Zunahme der Elektronenemission. (Physikal. Ztschr. **10**. 542—43. 15/8. [16/7.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Siegfried Hilpert**, *Über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und magnetischen Erscheinungen bei Eisenverbindungen.* (Vgl. S. 409.) Das Molekül, nicht das Atom ist der Träger der ferromagnetischen Eigenschaften. Im gewöhnlichen Eisen liegt ein Komplex von an sich nicht ferromagnetischen Komponenten vor, der durch chemische Rkk. wie durch hohe Tempp. leicht zerstört wird. — Die schwarzen Ferrite von $Co^{II}$ und $Cu^{II}$ sind wie das Magneteisen stark magnetisch, die von anderen Oxyden fallen aus wss. Lsg. als rote und magnetische Ndd., die erst nach dem Erhitzen u. Wiederabkühlen bei niedrigen Tempp. ferromagnetische Eigenschaften zeigen. *Zinkferrit* verliert dieselben bei 61°. Da die magnetischen Ferrite des Kobalts, Kupfers u. des zweiwertigen Eisens amorph u. kolloidal sind, folgt, daß die krystallinische Struktur und das Vorhandensein eines Raumgitters keine notwendige Bedingung für das Auftreten ferromagnetischer Eigenschaften bildet. Die in der Hitze unter Druck hergestellten krystallinischen Modifikationen zeigen dieselbe Permeabilität und Leitfähigkeit wie Magnetit. Mischt man dem

Kupferferrit das schwachmagnetische Bleiferrit bei, so steigt die Permeabilität noch etwas an, während das Leitvermögen stark sinkt.

Führt man das Ferrooxyd in dem ferromagnetischen Molekül in das Ferrioxyd über, wobei die Säurenatur des ursprünglich vorhandenen Ferrioxyds erhalten bleibt, so ändert sich die Permeabilität nicht merklich. Auch der Umwandlungspunkt (ca. 500°) bleibt unverändert. Die *Umwandlung* geht nicht plötzlich vor sich. Neben der reversiblen Umwandlung verläuft eine langsamere irreversible.

Wie das Ferriferrit eine binäre Konstitution hat, dürften auch in den ferromagnetischen Metallen Kombinationen von magnetischer und unmagnetischer Substanz anzunehmen sein.

Ähnliches gilt von der Umwandlung des Kobaltooxyds in das Kobaltioxyd, das in seiner Verb. mit Ferrioxyd magnetisch bleibt u. seinen Umwandlungspunkt kaum ändert. Die *Umwandlung* scheint hier *im amorphen Zustand* vor sich zu gehen. Die Remanenz scheint durch die Krystallisation geändert zu werden. (Verh. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 293—99. 30/7. [18/6.*] Charlottenburg. Metallhüttenm. Lab. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

**J. Courmont, Th. Nogier** und **A. Rochaix**, *Chemische Wirkungen beim Eintauchen der Quarzquecksilberlampe in Wasser* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 523. 655; C. **1909**. I. 1179. 1344). Die 10 Minuten andauernde Immersion einer Quarzquecksilberlampe von 30 cm Länge erzeugt in 1500 ccm O-haltigem W. kein Ozon (KJ-Stärkepapier, m-Phenylendiaminchlorhydratlsg., $MnSO_4$-Papier, KJ-Phthaleinpapier) und verursacht keine wesentlichen Veränderungen im Gehalt an verschiedenen organischen Substanzen, $NH_3$, Nitriten und Nitraten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 160—61. [12/7.*].) GUGGENHEIM.

**Riedel**, *Messungen von Radiumemanation*. Zusammenfassende Übersicht über *Radiumemanationsmessungen* in verschiedenen Präparaten. Die Unterss. wurden mit dem ENGLER-SIEVEKINGschen *Fontaktoskop* und dem ELSTER-GEITELschen *Elektroskop* ausgeführt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **6**. 882—89. 24/7. Straßburg i. E.) BRAHM.

**Erich Regener**, *Über Zählung der α-Teilchen durch die Szintillation und über die Größe des elektrischen Elementarquantums*. Der Vf. hat früher durch Zählung der Szintillationen auf einem Schirme von künstlichem Zinksulfid sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Zahl der Lichtpunkte gleich der der auftreffenden α-Teilchen ist. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **10**. 78; C. **1908**. I. 1139). Der Vf. benutzt jetzt zu ähnlichen, aber genaueren Verss. Dünnschliffe aus homogenem Material (natürliche Zinkblende und Diamant). Die von den α-Teilchen im Vakuum transportierte Ladung wird direkt gemessen.

Mit homogenen Szintillationsschirmen erhält man zwar schwächere Lichtscheine, aber eine viel größere Gleichmäßigkeit in der Helligkeit der Lichtpunkte als mit den inhomogenen künstlichen Schirmen. Beim *Diamant* scheint die Szintillationsfähigkeit von der Färbung abzuhängen u. durch Verunreinigungen bedingt zu sein, wie ähnliches bei Erdalkaliphosphoren konstatiert ist.

Der Vf. arbeitet mit einem Mikroskop von 167 facher Vergrößerung. Die α-Teilchen treffen auf die Unterseite des auf ein Deckgläschen oder dgl. aufgekitteten Dünnschliffes. Um bei einem zur elektrischen Messung geeigneten, starken Poloniumpräparat nicht zuviel Lichtpunkte zu erhalten, wird das Präparat ca. 13 cm vom Dünnschliff entfernt, in einem auf Kathodenvakuum leergepumpten, auf die Unterseite des Objektisches gesiegelten Gefäß angebracht. Es müssen möglichst viele α-Teilchen gezählt werden, um von den natürlichen Schwankungen radioaktiver Strahlung (v. SCHWEIDLER) unabhängig zu sein. Die von dem Poloniumpräparat

nach verschiedenen Richtungen fortgeschleuderten Teile sind, wie besondere Verss. zeigen, gleich groß. Aus den in ca. 6 Monaten Abstand gezählten Szintillationspunkten ergibt sich die Abklingungskonstante $\lambda = 0{,}00535$ (Tag als Einheit).

Der Strom, den die $\alpha$-Teilchen im Vakuum hervorrufen, wird durch die Zeit bestimmt, in der sich eine bekannte Kapazität durch den vom Präparat hervorgebrachten Strom zu einem bestimmten Potential auflädt. Das Poloniumpräparat befindet sich dabei in einem starken Magnetfeld, damit die störenden negativen Strahlen und die langsamen Sekundärstrahlen vernichtet werden. Die Isolationsverluste des Elektrometers werden durch eine hübsche Kompensationsmethode eliminiert. Der von dem Präparat ausgehende Strom wird zu 0,000377 stat. Einh. gefunden, die Zahl der $\alpha$-Teilchen am selben Tage zu $3{,}935 \times 10^5$ pro Sekunde; so daß sich die Ladung zu $9{,}58 \times 10^{-10}$ stat. Einh. ergibt. Ist ein $\alpha$-Teilchen mit zwei Elementarquanten geladen, so ergibt sich ein *elektrisches Elementarquantum* zu $4{,}79 \times 10^{-10}$ stat. Einh. in guter Übereinstimmung mit dem von RUTHERFORD und GEIGER gefundenen und dem von PLANCK berechneten Wert. Nimmt man die Äquivalentladung eines Ions zu 96580 Coulomb an, so folgt aus dem angegebenen Wert des Elementarquantums, daß die *Zahl der Moleküls in einem Kubikzentimeter* bei 0° und 760 mm $2{,}70 \times 10^{19}$ ist. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1909**. 948—65. 29/7. [22/7.*] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

**P. Zeeman**, *Änderung der Wellenlänge an der Mittellinie von Tripletts.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **14**. 267—77. — C. **1909**. I. 1459.) BUSCH.

**Ernst Beckmann**, *Über ebullioskopische und kryoskopische Bestimmung von Molekulargewichten in Jod.* In Fortsetzung der Verss. in Cl u. Br (Ztschr. f. physik. Ch. **46**. 853; **65**. 289; C. **1904**. I. 425; **1909**. I. 819) fand Vf. in Gemeinschaft mit **R. Hanslian** und **Th. Klopfer** für J als Lösungsmittel die *ebullioskopische Konstante* mit Sn, Bi u. $SbSnJ_4$ zu 110°, die *kryoskopische* mit Sn, $SnJ_4$, $HgJ_2$, Sb und $CHJ_3$ zu 210°. Al in sd. J gelöst, ergab Werte für $Al_2J_6$ (analog $Al_2Br_6$ in Br); Fe ergab $Fe_2J_6$ (gegenüber $FeCl_3$ in Cl). *S* lieferte sowohl in sd. wie in gefrierendem J (wie in $CS_2$ etc.) Werte für annähernd $S_8$, verbindet sich also anscheinend nicht mit J. Bei *Se* findet in beiden Fällen Aufspaltung von $Se_{10}$ u. $Se_8$, die in $CH_2J_2$ bei +4° und in P bei +22° gefunden wurden, in etwa $Se_2$ statt. In verd. Lsgg. werden noch niedrigere Werte erhalten. Immerhin erscheint es fraglich, ob diese weitgehende Aufspaltung durch die höhere Schmelztemp. des Jods (113°) erklärt werden kann. Beim Kp. des J (183°) ist der Grad der Aufspaltung fast der der gleiche. Anscheinend verbindet sich Se leichter mit J. So behalten violette Auflösungen von J in $CS_2$ oder in $CCl_4$ (die freies Jod enthalten; vgl. BECKMANN, Ztschr. f. physik. Ch. **5**. 76; C. **90**. I. 516) ihre Färbung auf Zusatz von S auch in der Hitze bei, während beim Schütteln mit Se trotz dessen geringer Löslichkeit schon in der Kälte Farbenumschlag in Braunrot (Verb. mit dem Lösungsmittel) eintritt. Vielleicht beruht hierauf das abweichende Verhalten des Se bei den Mol.-Gew.-Beststs.; doch fanden PELLINI u. PEDRINA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 78; C. **1908**. II. 1010) bei Best. der Schmelzkurve von J und Se keine Anzeichen für eine Verb. (Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 63—64. 30/6. [29/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) HAHN.

## Anorganische Chemie.

**A. Borgo** und **M. Amadori**, *Über die Molekulargröße des in Bromform gelösten Schwefels.* (Gaz. chim. ital. **39**. I. 677—80. — C. **1909**. I. 1142.) ROTH-Cöthen.

**Alfred Himmelbauer**, *Über ein Verfahren zur Darstellung von kolloidalem Schwefel.* (Vgl. LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 236; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3079; C. **1902**. II. 1100.) Bringt man in eine Lsg. von gelbem Schwefelammonium Stücke reiner Gelatine, so färben sich diese zuerst olivengrün, beginnen dann zu opalisieren und werden vom Rande gegen das Innere zu weiß; dabei verschwindet der Geruch nach Schwefelammonium, und der nach Ammoniak bleibt zurück. Mit Agar-Agar treten die gleichen Erscheinungen ein, es scheidet sich hier überdies feinverteilter S in der Fl. selbst aus. — In einer Schwefelwasserstofflsg. beginnen feste Gelatine und Agar-Agar nach einiger Zeit zu opalisieren, u. sie färben sich innerhalb 24 Stdn. undurchsichtig weiß. Die optische Unters. einer leicht getrübten Gelatine zeigt äußerst kleine Körnchen; das Präparat zeigt das TYNDALLsche Phänomen. Nach 2 Tagen war in der Gelatine krystallisierter S (meist Sphärolite) zu sehen, die Gelatine selbst war optisch leer. In Schwefelwasserstoffwasser allein war innerhalb der Versuchszeit keine Ausscheidung von S zu konstatieren. Mit Gelatine war auch im dunkeln Raume innerhalb 24 Stdn. die Weißfärbung eingetreten. Auch mit kolloider Kieselsäure trat in einer $H_2S$-Lsg. Ausscheidung von S ein, dagegen ließ sich in der Kieselsäure kein S nachweisen. — Der Vorgang ist der, daß im $H_2S$-Wasser oder im Schwefelammonium durch den Luftsauerstoff S abgeschieden wird, ein Prozeß, der durch Gelatine, Agar-Agar, $SiO_2$ etc. beschleunigt wird. Als Ursache der Katalyse dürfte die bedeutende Oberflächenvermehrung der Fl. durch die schwammige Gelatine etc. anzusprechen sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 307—8. Mai.) BLOCH.

**Giovanni Pellini**, *Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Tellur und Schwefel.* In früheren Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. I. 629. 711; C. **1907**. I. 427. 659, sowie Vf. und VIO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 46; C. **1906**. II. 945) hat Vf. gezeigt, daß Selen und Tellur isomorph sind, dagegen ist ein Isomorphismus zwischen Tellur und Schwefel noch nicht erwiesen. Das eingehende Studium der Erstarrungskurve deutete darauf hin, daß S u. T keine Verb. untereinander bilden (vgl. folgendes Ref.) (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 701—6. 20/6. Vortrag auf der Sektion X des VII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie. London 1909. Padua. Allgem. chem Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

**Giovanni Pellini**, *Mischkrystalle zwischen Schwefel und Tellur* (vgl. vorst. Ref.) Verdünnte Lsgg. von Te in S, durch Schmelzen dargestellt, sind rot gefärbt und liefern rote monokline Krystalle. Bei der Extraktion der geschmolzenen M. mit $CS_2$ erhält man eine klare rote Lsg., aus der sich tellurhaltige Schwefelkrystalle absetzen, deren rote Färbung um so intensiver ist, je mehr Te sie enthalten. Im Gegensatz zu den monoklinen sind die aus der geschmolzenen M. mit $CS_2$ extrahierten Krystalle trimetrisch. 100 g der Mischkrystalle enthielten 0,557 g Te und zeigten nach BILLOWS $a : b : c = 0{,}81316 : 1 : 1{,}86929$. Die monoklinen Mischkrystalle enthielten im Mittel 1,9% Te. Die aus den geschmolzenen Massen extrahierten tellurreichen Krystalle verändern sich schnell unter Abscheidung von Te und amorphem S, unl. in $CS_2$. Auch die konz. Lsgg. setzen Te ab. Wenn der Gehalt an Te unter 1,2% gesunken ist, sind die Krystalle nicht mehr veränderlich. Die geschmolzenen Massen sind nicht völlig l. in $CS_2$, es hinterbleibt eine amorphe gelbrote Substanz, bestehend aus einer amorphen festen Lsg. von S und Te mit 1,54% Te. Danach setzt sich aus den $CS_2$-Lsgg. außer den Mischkrystallen auch eine feste amorphe Mischung ab. Der Umwandlungspunkt des S (95,5°) vom monoklinen zum trimetrischen wird durch Tellur erniedrigt. Mischkrystalle von S u. Te bilden sich außer durch Schmelzen auch durch Lsg. So wird eine bei 25° gesättigte Lsg. von S in $CS_2$ (oder Bzl.) auf Zusatz von durch Fällung erhaltenem

Tellur nach 10tägigem Kochen offenbar rot. Aus der $CS_2$-Lsg. schieden sich rote Krystalle mit 0,174, aus der Bzl.-Lsg. gelbrote Krystalle mit 0,104% Te ab. Auch die Mischkrystalle mit hohem %-Gehalt an Te lösen sich leicht in allen Lösungsmitteln des Schwefels. Aus Methylenjodür krystallisieren die Mischkrystalle mit intensiv gelber Färbung, aber nicht ganz deutlich; u. Mk. beobachtet man auch schwarze Massen infolge Zers. Aus einer konz. sd. Lsg. der Mischkrystalle in Äthylenbromür, Kp. 131,6°, scheiden sich monokline, dünne Krystalle ab, die sich rasch bei gewöhnlicher Temp. verwandeln, wie es sich u. Mk. beobachten läßt. Schließlich gewann Vf. noch Mischkrystalle von S und Te von der Zus. des roten *Japanschwefels* von DIVERS u. SHIMIDZU (0,17% Te); dieser Schwefel ist wahrscheinlich eine isomorphe Mischung von S, Se u. Te. — Aus seinen Unterss. folgert Vf., daß Tellur mit S sowohl im trimetrischen wie im monoklinen Zustande isomorphe Mischkrystalle bildet, und daß die Stellung des Tellurs in der 6-Gruppe des periodischen Systems durch den erwiesenen Isomorphismus zwischen S und Te eine neue Stütze erhält. Der Isomorphismus zwischen S, Se und Te kann jetzt als endgültig festgestellt angesehen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 19—24. 4/7. Vortrag auf der Sektion X des VII. Intern. Kongr. für angew. Chemie. London 1909. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**Rudolf Ladenburg**, *Über Absorption und Magnetorotation in leuchtendem Wasserstoff.* Vgl. Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **10**. 550; C. **1908**. II. 1011, wo der Vf. beim leuchtenden Wasserstoff kleine Abweichungen vom BIOT-LAMBERTschen Gesetz gefunden hatte. Der Vf. arbeitet, um eine größere Genauigkeit zu erzielen; mit weiteren Röhren, erhält aber dieselben Abweichungen, die sich indessen aus der Versuchsanordnung erklären, da mit wachsender Schichtdicke die Breite der Linien wächst.

Die Arbeit von R. LADENBURG und LORIA (Physikal. Ztschr. **9**. 875; C. **1909**. I. 253) wird fortgesetzt, indem die magnetische Drehung der Polarisationsebene in der Nähe der Absorptionslinien bestimmt wird. Wieder ist ein capillares GEISSLERsches Rohr die Lichtquelle, ein mit ihm verbundenes weites Rohr, das sich in der Magnetspule befindet, das Absorptionsrohr. Bei 3000 Gauß ist die Drehung bei der Versuchsanordnung des Vfs. quantitativ meßbar. Die Anzahl der Dispersionselektronen steigt mit steigendem Wasserstoffdruck etwas an; sie ist proportional der Amplitude des Stroms. Unter rund 50000 Molekeln befindet sich ein Dispersionselektron. (Physikal. Ztschr. **10**. 497—99. 1/8. [Juni]. Breslau. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Henry Jermain Maude Creighton**, *Feste Lösung: Die Verunreinigung des Bariumsulfatniederschlages durch Aluminium.* Der Vf. wollte feststellen, ob es sich bei dieser Verunreinigung um eine feste Lsg. oder um eine chemische Verb. handelt. Er stellte zu diesem Zweck zwei Reihen von Verss. an. Bei der ersten Reihe wurde $BaSO_4$ aus Lsgg. gefällt, welche verschiedene Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ u. eine konstante Menge von $AlCl_3$ enthielten; bei der zweiten Reihe wurden konstante Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ und wechselnde Mengen von $AlCl_3$ angewandt. Die $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. enthielt etwa 10 g des chemisch reinen Salzes im l, die $AlCl_3$-Lsg., dargestellt durch Lösen von reiner Al-Folie in HCl, enthielt 1 g Folie im l (1 ccm äquivalent 1 mg Metall). Die Fällung wurde mit einer 10%ig. Lsg. von $BaCl_2$ in kleinem Überschuß bei 100° vorgenommen, der Nd. in der h. Fl. (80—90°) während 3—4 Stdn. vor dem Filtrieren absitzen gelassen. Vor der Zugabe des $BaCl_2$ wurde die Lsg. mit HCl schwach angesäuert. — Die Ergebnisse sind: Die Ggw. von kleinen Mengen von $AlCl_3$ in Sulfat enthaltenden Lsgg. erhöht das Gewicht des durch $BaCl_2$ gefällten Nd. wesentlich. Mit steigenden Mengen $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. bei konstanten Mengen $AlCl_3$ ist der Grad der Verunreinigung des $BaSO_4$ proportional dem

Gewicht des angewandten $(NH_4)_2SO_4$; ist die Menge des $AlCl_3$ eine wechselnde, so nimmt zuerst das Gewicht des vom $BaSO_4$ aufgenommenen Al zu und wird dann konstant. — Bei der zweiten Versuchsreihe, deren Resultate auch im Diagramm dargestellt sind (Volumina $AlCl_3$ als Abszisse, Gewichtsvermehrung, wahrscheinlich durch die Ggw. von $Al_2O_3$ verursacht, in mg $Al_2O_3$ als Ordinate), zeigt sich, daß die Verteilung des Al-Salzes zwischen der festen u. fl. Phase innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler oberhalb des ansteigenden Teiles der Kurve konstant ist.

Es besteht wenig Zweifel mehr, daß diese Vorgänge Beispiele von fester Lsg. eines Al-Salzes in $BaSO_4$ sind. Bei der zweiten Versuchsreihe tritt Sättigung der Lsg. ein, wenn 25 mg Al als Chlorid vorhanden sind. Ist dieser Punkt erreicht, so sind zwei nicht mischbare feste Körper zu unterscheiden; sobald das System univariant wird, geht die Kurve bei mehr $AlCl_3$ zur Lsg. in eine Gerade über. Der Verlauf dieser Kurve ist typisch für feste Lsg. SCHNEIDER (Ztschr. f. physik. Ch. **10**. 425) hat für Eisen ähnliche Ergebnisse erhalten. Danach ist es wahrscheinlich, daß keine der Formel $Ba[Fe(SO_4)_3]_2$ (KÜSTER, THIEL, Ztschr. f. anorg. Ch. **19**. 97; C. **99**. I. 373) entsprechende Verb. gebildet wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 53 bis 58. 30/6. [26/3.] Birmingham. Univ. Chem. Abt. u. WALHOUSÉE-Univ. Halifax. Neu-Schottland.) BLOCH.

**L. Marino**, *Über einen neuen Typus von Sesquioxyden. Selenit des Bleisesquioxyds und Thalliselenit.* (Gaz. chim. ital. **39**. I. 639—49. — C. **1909**. I. 1971.) ROTH-Cöthen.

**John Jacob Fox**, *Über die Löslichkeit von Bleisulfat in konzentrierten Lösungen von Natrium- und Kaliumacetat.* (Vgl. Proceedings Chem. Soc. **23**. 200; C. **1907**. II. 1964.) Der Vf. untersuchte die Veränderungen, die festes $PbSO_4$ in den genannten wss. Lsgg. bei 25° erleidet, u. den Einfluß der Konzentration dieser Lsgg. auf die Löslichkeit von $PbSO_4$. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit regelmäßig mit dem Ansteigen der Konzentration der Acetate zunimmt, daß aber die Zunahme der Löslichkeit viel bedeutender ist, als der Zunahme der Konzentration des Acetats entspricht. Die Löslichkeit von Bleisulfat ist also nicht eine lineare Funktion des Alkaliacetats. Die Prüfung des Gleichgewichts *Bleisulfat-Kaliumacetat* bei 25° zeigte, daß keine der Lsgg. Sulfat enthielt, sondern nur Blei- und Kaliumacetat, u. daß die Löslichkeit des $PbSO_4$ in K-Acetat ausschließlich auf die B. von Bleiacetat und $K_2SO_4$ zurückzuführen ist. Die feste Phase besteht aus amorphem *Bleikaliumsulfat*, $PbK_2(SO_4)_2$, das auch beim Vermischen von überschüssigem *Bleiacetat mit Kaliumsulfat* entsteht. Es ist praktisch unl. in K-Acetat. Die B. aus Bleiacetat und $K_2SO_4$ mag auf die vorhergehende Entstehung eines komplexen Acetats, wie $PbK_2(C_2H_3O_2)_4$, zurückzuführen sein, das sich mit $K_2SO_4$ zum unl. Doppelsulfat umsetzt. Die Abwesenheit von Sulfaten in den Gleichgewichtslsgg. beim Fall des Kaliumacetats bekräftigt die Vermutung von NOYES (Amer. Chem. Journ. **27**. 747; C. **1905**. II. 449), daß die Löslichkeit von $PbSO_4$ zurückzuführen ist auf die B. von nicht ionisiertem Bleiacetat. Eine solche Erklärung darf auch für die Ammonium- und Natriumacetate angenommen werden. Mit *Natriumacetatlsgg.* entsteht (bei 25°) kein Doppelsulfat, die feste Phase besteht hier aus $PbSO_4$; die gesättigten Lsgg. scheiden nach dem Filtrieren und Abkühlen Natriumsulfatdekahydrat ab. Auch die Kurve der *Löslichkeit von Natriumsulfat in Natriumacetatlsgg.* ist von ganz anderem Charakter, als die der *Löslichkeit von Kaliumsulfat in Kaliumacetatlsgg.* Die Menge von gel. $K_2SO_4$ erreicht bei steigender Konzentration der Acetatlsgg. einen Punkt, wo sie viel geringer ist, als die äquivalente Menge von gel. Pb. Mit Natriumacetat aber war die kleinste Menge des $Na_2SO_4$ zu 14,4 Mol. auf 1000 Mol. W. gefunden worden. Diese Menge ist größer, als die je von Natriumacetatlsgg. gel. Menge Blei. Demnach sind die Natriumacetat-Bleisulfat-Gleich-

gewichte niemals gesättigt in bezug auf $Na_2SO_4$, welches deshalb nicht in der festen Phase erscheinen kann, weder als solches, noch als Doppelsulfat mit Pb.

Kaliumsulfat ist bei 25° weniger l. in Kaliumacetatlsgg. als in W. — 100 g bei 25° gesättigter *Bleiacetatlsg.* enthalten 35,9 g wasserfreies Bleiacetat, in Kaliumacetatlsgg. ist die Löslichkeit größer. Eine gesättigte Lsg. von Bleiacetat in Natriumacetat bei 25° enthielt 12,58% Natriumacetat, 32,40% Bleiacetat u. 55,02% W. entsprechend 50,2 Mol. Natriumacetat und 32,6 Mol. Bleiacetat auf 1000 Mol. Wasser. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 878—89. Mai. East London Coll.) BLOCH.

**John B. Ekeley**, *Einige organische Wolframate.* Frisch bereitete Wolframsäure, $H_2WO_4$, löst sich leicht in wss. Lsgg. der meisten aliphatischen Amine unter B. substituierter Ammoniumwolframate. Aus den entstandenen Lsgg. krystallisieren die Salze beim Eindampfen aus. Nur in einigen Fällen war es nötig, zur Trockne zu verdampfen, das überschüssige Amin bei ca. 105° zu vertreiben und dann zu krystallisieren. Alle beschriebenen Salze, bis auf zwei, sind ll. in W. Äthylendiammoniumwolframat ist, nachdem es einmal auskrystallisiert ist, wl., Diamylammoniumwolframat ist wl. in W., aber ll. in Methylalkohol. Jedes dieser Salze gibt bei langsamem Erhitzen das Amin ab, gleichzeitig wird die Wolframsäure teilweise zum blauen Oxyd reduziert, das bei weiterem Erhitzen erglüht u. schnell in gelbes $WO_3$ übergeht. $H_2WO_4$ wurde in allen Fällen dargestellt aus fein gepulvertem Natriumwolframat durch Kochen mit konz. HCl und Auswaschen des gelben Nd. durch Dekantation bis zur Entfernung der Chloride. Es wurden Salze dargestellt vom Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Diäthylamin, Propylamin, Dipropylamin, Diamylamin und Äthylendiamin. Der Krystallwassergehalt wurde ermittelt durch Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtskonstanz. $WO_3$ wurde durch Erhitzen auf schwache Rotglut bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

*Methylammoniumwolframat*, $(CH_3NH_3)_6W_7O_{24}\cdot 6H_2O$, farblose Prismen, die sofort nach dem Trocknen ihr Krystallwasser abzugeben beginnen. — *Dimethylammoniumwolframat*, $[(CH_3)_2NH_2]_{10}W_{13}O_{41}\cdot 13H_2O$, farblose, abgestumpfte Oktaeder, die ihr Krystallwasser ziemlich festhalten. — *Trimethylammoniumwolframat*, $[(CH_3)_3NH]_2W_4O_{13}\cdot H_2O$, farblose Nadeln oder Platten. — *Äthylammoniumwolframat*, $(C_2H_5NH_3)_6W_7O_{24}\cdot 5H_2O$, farblose Prismen, die ihr Krystallwasser schwerer abgeben als das entsprechende Methylaminsalz. — *Diäthylammoniumwolframat*, $[(C_2H_5)_2NH_2]_2W_4O_{13}\cdot 3H_2O$, große, strohgelbe, abgestumpfte Oktaeder oder Prismen, die bald nach Entfernung aus der Mutterlauge opak werden. Die trocknen Krystalle schm. beim Erhitzen unter Bildung einer blauen, viscösen Fl. — *Propylammoniumwolframat*, $(C_3H_7NH_3)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 6H_2O$, kleine, farblose Nadeln. — *Dipropylammoniumwolframat*, $[(C_3H_7)_2NH_2]_2W_4O_{13}\cdot H_2O$, farblose, hexagonale Platten u. gedrungene Prismen, die in dicker Schicht deutlich purpurn erscheinen u. beim Erhitzen unter Abgabe von Amin zu einer blauen Fl. schm. — *Diamylammoniumwolframat*, $[(C_5H_{11})_2NH_2]_2W_5H_{16}$, lange, strohgelbe Nadeln (aus Methylalkohol), die sofort nach Entfernung aus der Mutterlauge unter Abgabe von Krystallalkohol opak werden. Der Krystallalkoholgehalt konnte nicht bestimmt werden. — *Äthylendiammoniumwolframat*, $C_2H_{10}N_2W_2O_7$, mkr. Nadeln, die Krystallwasser enthalten. Bei der Best. des Krystallwassers wurden aber keine übereinstimmenden Resultate erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 664—66. Juni. [28/3.*] Univ. of Colorado.) ALEXANDER.

## Organische Chemie.

**E. Przewalski**, *Untersuchungen in der Hexen- und Heptenreihe.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1105; C. **1908**. II. 1854.) 30 g n. Heptylalkohol

($Kp._{747}$ 174,5—175°) und 82,5 g Palmitinsäurechlorid wurden gemischt und zur Beendigung der Rk. auf 135° erwärmt. Der entstandene *Palmitinsäureheptylester* ist ein dickes Öl und erstarrt in der Kälte bei 8—10°. Die Zers. des Esters beim Erwärmen auf 350° ist in 9—10 Stdn. beendet, und das gebildete *Hepten*, nicht ganz einheitlich, hat den $Kp._{750}$ 93—94°. $D.^{15}_4$ 0,6999, $D.^{19}_4$ 0,6966, $n^{17,5}$ = 1,4006. Bei der Oxydation dieses KW-stoffs mit $KMnO_4$ entstand *Capronsäure*.

Über die Abspaltung von Jodwasserstoff von Jod-1-methyl-2-pentan, $C_3H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2J$. Zur Darst. dieses Jodids wurde vom Methylpropylketon ausgegangen. 200 g Methylpropylketon, mit Na reduziert, gaben bis 71% Ausbeute an *Methylpropylcarbinol* vom $Kp._{749}$ 118—119°. — Dieser Alkohol mit HCl auf 110—120° erwärmt oder mit $PCl_5$ behandelt, gab das *Chlor-2-pentan*, $Kp._{746}$ 96—97°, $D.^{15}_4$ 0,8753, $D.^{20}_4$ 0,8704, $n^{19,5}$ = 1,4062. Dieses Chlorid, mit Mg u. Trioxymethylen nach GRIGNARD behandelt, lieferte das *Methyl-2-pentanol* vom $Kp._{749}$ 146—147°, $D.^{15}_4$ 0,8298, $D.^{20}_4$ 0,8263, $n^{19}$ = 1,4182. Ausbeute 51%. — Mit Jod u. Phosphor wurde aus letzterem das *Methyl-2-jod-1-pentan* erhalten. $Kp._{82}$ 72—73°, $D.^{15}_4$ 1,4496, $D.^{20}_4$ 1,4430, $n^{19}$ = 1,4938. — 74 g Methyl-2-jod-1-pentan, 55 g KOH, 130 g A. und W. wurden 10 Stdn. lang erhitzt und der entstandene KW-stoff, $C_6H_{12}$, fraktioniert. Ausbeute 18 g. $Kp._{736}$ 61,5—62,5°, $D.^{15}_4$ 0,6867, $D.^{20}_4$ 0,6820, $n^{20}$ = 1,3928. Zwecks Konstitutionsbest. wurde dieser KW-stoff oxydiert und dadurch festgestellt, daß die Abspaltung von HJ nach zwei Richtungen verläuft. Es wurden gefunden: 1. Ameisen-, Essig-, Propion- u. Buttersäure — alles normale Oxydationsprodd. des *KW-stoffs* von der Struktur $C_3H_7 \cdot C(CH_3) : CH_2$. 2. Isocapronsäure, was auf Anwesenheit eines cyclischen KW-stoffs, des *Methyläthyltrimethylens*, $C_2H_5 \cdot CH{-}CH \cdot CH_3$ ($CH_2$), hinweist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 464—69. 2/5. Moskau. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

**Th. Van Hove**, *Dynamisches Studium zweier Alkylderivate der Phosphorsäure* Es wurde die elektrolytische Dissoziation der *Diäthylphosphorsäure*, $PO(OH)(O \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$, und der *Tetrafluordiäthylphosphorsäure*, $PO(OH)(O \cdot CH_2 \cdot CHF_2)_2$, studiert, indem die elektrische Leitfähigkeit dieser beiden SS. und ihrer Na-Salze gemessen u. ferner auch ihre katalysierende Einw. auf die Inversion des Zuckers untersucht wurde. Für Diäthylphosphorsäure ergaben sich die Werte $\mu_\infty^{25}$ = 379, $K.^{25}$ 10,03; für Tetrafluordiäthylphosphorsäure $\mu_\infty^{25}$ = 382, $K.^{25}$ 62,2. — Die Darst. der Diäthylphosphorsäure geschah durch mehrtägige Behandlung von $P_2O_5$ mit Alkoholdampf. Ihr Pb Salz, $Pb(C_4H_{10}O_4P)_2$, Krystalle aus A., ist wl. in k. A., l. in W.; das Ba-Salz wird aus alkoh. Lsg. durch Ä. ausgefällt u. hat die Zus. $Ba(C_4H_{10}O_4P)_2$. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 282—94. 15/4. [6/2.*] Gent. Univ.-Lab. f. allg. Chem.) HENLE.

**Alexander Scott**, *Das Molekulargewicht des Tetraäthylammoniumbromids und das Atomgewicht des Kohlenstoffs*. In derselben Weise wie beim Ammoniumbromid (Journ. Chem. Soc. London **79**. 147; C. **1901**. I. 558) wurde das Mol.-Gew. des *Tetraäthylammoniumbromids* durch Titration einer Ag-Lsg. mit dem reinen Salz bestimmt. Als Durchschnittswert von 6 Beststt. wurde gefunden, daß 107,93 Tle. Silber durch 210,324 Tle. Tetraäthylammoniumbromid gefällt werden. Zieht man hiervon das Mol.-Gew. des $NH_4Br$ = 97,995 ab, so erhält man $C_8H_{16}$ = 112,329; ist dann H =1,0075, $H_{16}$ = 16,12, dann ist $C_8$ = 96,209 und **C = 12,026**. Dieser Wert wird durch eine Titration des Tetramethylammoniumbromids, $N(CH_3)_4Br$ = 154,150, und hieraus C = 12,024, bestätigt. Für Ag = 107,88 wird **C = 12,018**. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1200—4. Juni. The DAVY-FARADAY Lab. of The Royal Institution.) FRANZ.

**B. Menschutkin**, *Über die Löslichkeit der Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums in den sie bildenden organischen Substanzen.* In seinen Studien über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums (C. **1903**. II. 1237; **1906**. I. 334. 335. 646. 647. 1868. 1869; II. 1481. 1715. 1719. 1838. 1839. 1840; **1908**. I. 6. 1039) hatte Vf. die Löslichkeit der Molekularverbb. dieser beiden Halogensalze in den sie bildenden Solvenzien bei 42 Systemen eingehend untersucht. Diese Löslichkeitsbestst. erstreckten sich über ein ziemlich weites Temperaturintervall, meistenteils von —20° bis zu den Zersetzungspunkten der betreffenden Komplexe, die gegen 200° lagen. Um aus diesem umfangreichen Zahlenmaterial allgemeinere Schlußfolgerungen ziehen zu können, hatte Vf. nur die Löslichkeitskurven solcher Molekularverbb. miteinander verglichen, die die größte Molekülzahl der organischen Substanz enthielten, also meistenteils Komplexe der Typen $MgR_2 \cdot 6X$ und $MgR_2 \cdot 2X$. Dabei wurden die einzelnen Löslichkeitsdiagramme derart aufgezeichnet, daß die FF. der betreffenden Molekularverbb. in demselben Punkte zusammentrafen, und die entsprechenden eutektischen Punkte annähernd auf derselben Abszisse lagen. Unter diesen Bedingungen ließ sich die Gesamtheit der vom Vf. beobachteten Löslichkeitskurven in folgende vier Gruppen einteilen, welche die Figuren 24—27 veranschaulichen.

Zur ersten Gruppe (Fig. 24) gehören die Löslichkeitskurven der Hexahydrate

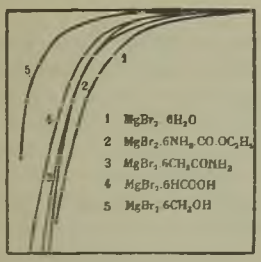



Fig. 24.

Fig. 25.

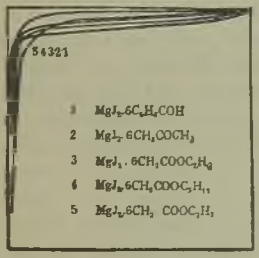



Fig. 26.

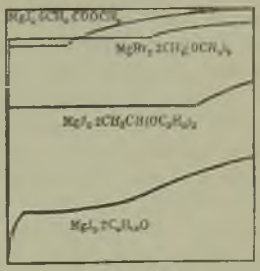



Fig. 27.

des $MgBr_2$ und $MgJ_2$, der Methylalkoholate, der Verbb. mit Ameisensäure, Acetamid, Urethan, Harnstoff und Anilin. Alle diese Kurven weisen keine Wendepunkte auf und sind untereinander vollkommen analog. Die zweite Gruppe bilden die in Fig. 25 abgebildeten Löslichkeitskurven der Krystallalkoholate außer dem Methylat und die Verbb. mit Essigsäure. Die dritte Gruppe (Fig. 26) enthält Löslichkeitskurven der Molekularverbb. mit Estern, Aldehyden und Ketonen. Diese Kurven verlaufen in dem Konzentrationsgebiet von 10—15 Gew.-% der betreffenden Verb. fast parallel der Abszissenachse, um dann eine scharfe Biegung zu machen,

und fast parallel der Temperaturachse zu gehen. Die letzte Gruppe bilden Löslichkeitskurven solcher Systeme (Fig. 27), bei welchen in einem gewissen Konzentrationsintervall zwei fl. Phasen auftreten. Es gehören hierher die Molekularverbb. mit Essigsäuremethylester, Äthyläther und den Acetalen. Alle diese Kurven weisen bei niederen Konzentrationen einen der Ordinatenachse fast parallelen Verlauf auf, erleiden beim F. des Komplexes einen Knick und verlaufen dann parallel der Abszissenachse. Ein zweiter Knick tritt in ihnen in dem Punkte auf, in welchem die eine von den beiden koexistierenden fl. Phasen verschwindet.

Betrachtet man die Reihenfolge dieser Löslichkeitskurven im Zusammenhange mit dem Charakter der organischen Substanzen, welche die betreffenden Molekularverbb. bilden und als Lösungsmittel dienen, so zeigt sich, daß sie mit der Reihenfolge der Stabilität derselben Molekularkomplexe (vgl. C. **1908**. I. 1039) vollkommen übereinstimmt. Die stabilsten Verbb. wurden durch hydroxylhaltige Substanzen, Alkohole und SS. gebildet, ihnen folgten dann Ketone, Aldehyde und zuletzt die Äther. Man kann also sagen, daß in den untersuchten Systemen, je stärker die die Molekularverb. bildende Substanz mit Magnesiumhalogenid verbunden ist, desto mehr ihre Löslichkeitskurve der Löslichkeitskurve des entsprechenden Hexahydrats ähnelt; je schwächer, desto mehr nähert sie sich der Löslichkeitskurve der Verb. $MgJ_2 \cdot 6 CH_3COOCH_3$. (Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 395—404. 10/7. [6/5.] Petersburg. Polytechnisches Inst.) V. ZAWIDZKI.

**Alfred Hoffman**, *Die Kondensation von Aceton mittels Calciumoxyd.* Verschiedene Autoren haben gezeigt, daß bei der *Einw. von CaO auf Aceton* durch Kondensation zweier Mol. Mesityloxyd und Isophoron, sowie die Xylitone aus 3, bezw. 4 Mol. Aceton entstehen. Durch die Verss. des Vfs. sollte die noch offene Frage entschieden werden, ob alle diese Prodd. gleichzeitig, oder ob zuerst die einfacheren und dann die komplexeren Verbb. gebildet werden. Sodann sollte geprüft werden, ob noch andere Prodd. bei dieser Rk. entstehen. Die Versuchsanordnung war die folgende. In einem gewöhnlichen Soxhletextraktionsapp., der CaO im Extraktionsgefäß enthielt, wurde Aceton auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das verdampfende Aceton sammelt sich über dem Kalk und hebert dann in der üblichen Weise ab. Da die Rk. sehr langsam verläuft, wird jedesmal nur ein sehr kleiner Teil des über dem Kalk befindlichen Acetons kondensiert, und da Mesityloxyd, das einfachste der Kondensationsprodd., erst bei 130° sd., verflüchtigt es sich mit dem Aceton nicht. Nach mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatten sich so viele Kondensationsprodd. angesammelt, daß das Gemisch aufhörte, zu kochen. Es wurde fraktioniert und bestand, außer unverändertem Aceton, fast ausschließlich aus Mesityloxyd. Isophoron und die Xylitone waren nur spurenweise zugegen. Hieraus geht zweifellos hervor, daß die höheren Kondensationsprodd. sekundär aus Mesityloxyd durch Kondensation mit Aceton oder mit sich selbst gebildet werden. Bei sorgfältiger Fraktionierung einer großen Menge Kondensationsprod. wurde eine kleine Menge einer Substanz isoliert, die als *Diaceton*, $(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$, identifiziert werden konnte. Da Diaceton bei der Einw. von Alkali auf Aceton entsteht, nahm Vf. an, daß aus dem CaO gebildetes $Ca(OH)_2$ die B. des Diacetons veranlaßt haben könnte. Diese Annahme bestätigte sich bei einem Vers., bei dem statt des Oxyds trockenes $Ca(OH)_2$ verwendet wurde. Das Kondensationsprod. bestand in diesem Falle ausschließlich aus Diaceton. Es ist von Interesse, daß auf diese Weise sehr konz. Diacetonlsgg. erhalten werden können, weil nach den Unterss. von KOELICHEN (Ztschr. f. physik. Ch. **33**. 171; C. **1900**. I. 1060) die Umwandlung von Aceton in Diaceton durch ein Alkali eine umkehrbare Rk. ist, und bei Wasserbadtemp. nur wenige Prozente Diaceton sich mit Aceton im Gleichgewicht befinden. Daß das bei dem ersten Vers. gebildete

Mesityloxyd tatsächlich aus Diaceton durch Wasserabspaltung entsteht, geht dadurch hervor, daß vollkommen trockenes Aceton vollkommen unverändert bleibt, wenn es im geschlossenen Rohr mit reinstem CaO mehrere Stunden lang auf 105—110° erhitzt wird. Sobald jedoch nur eine Spur $Ca(OH)_2$ zugegen ist, besteht das Prod. aus einem dicken Sirup der höheren Kondensationsprodd. Hydroxyd und Aceton allein gibt nur Aceton und eine kleine Menge Diaceton. Die Verss. liefern einen bestimmten Beweis dafür, daß die Rk., wie es früher bei den Aldehyden gezeigt worden ist, in zwei Stadien verläuft.

In der gleichen Weise konnte nachgewiesen werden, daß trockenes Mesityloxyd und Aceton mit reinem CaO nicht reagieren, daß aber die Rk. eintritt, sobald etwas $Ca(OH)_2$ zugegen ist. Welcher Art die Zwischenprodd. beim Mesityloxyd und bei den homologen Ketonen sind, soll noch festgestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 722—24. Juni. [27/4.] New-York. Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)
ALEXANDER.

**Pierre Bruylants**, *Über Glutarsäurepinakon.* Unterwirft man Glutarsäureäthylester, $C_2H_5CO_2\cdot(CH_2)_3\cdot CO_2C_2H_5$, der Einw. von Mg-Methylbromid, so entsteht *Glutarsäurepinakon*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot(CH_2)_3\cdot C(OH)(CH_3)_2 + H_2O$, Krystalle aus Bzl. vom F. 60—61°, die durch Erhitzen auf 135—140° in das bei 76—77° schm. wasserfreie Prod. verwandelt werden. — Durch 1-stündiges Erwärmen mit verdünnter $H_2SO_4$ auf 100° wird das Pinakon übergeführt in *Tetramethylpentamethylenoxyd*, $(CH_3)_2\overline{C\cdot(CH_2)_3\cdot C(CH_3)_2\cdot O}$, farblose Fl. von terpenartigem Geruch, Kp. 141—143°. Dieselbe reagiert mit HCl unter B. von *2,6-Dimethyl-2,6 dichlorheptan*, $(CH_3)_2CCl\cdot(CH_2)_3\cdot CCl(CH_3)_2$, F. 41—42°, ll. in Chlf., Ä. Das gleiche Chlorid entsteht auch bei Einw. von konz. wss. HCl auf Glutarsäurepinakon selbst; durch Erwärmen mit W. wird es umgekehrt wieder in HCl u. Glutarsäurepinakon gespalten. — Ebenso wie Glutarsäurepinakon bildet auch *Bernsteinsäurepinakon*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$, ein gut krystallisierendes Hydrat; dasselbe wird leicht durch Zusatz von W. zu dem wasserfreien Prod. erhalten, enthält 6 Mol. $H_2O$, die es bei 100° wieder abgibt, u. schm. bei 41—42°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 276—82. 15/4. [6/2.*].)
HENLE.

**Thomas Stewart Patterson** und **Harvey Hugh Montgomerie**, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen.* Teil XV. *Gemischte Lösungsmittel.* (Teil XIV.: Journ. Chem. Soc. London **95**. 321; C. **1909**. I. 1545.) Das Drehungsvermögen des *Weinsäureäthylesters* in Gemischen von *Nitrobenzol* und *Äthylenbromid* ist annähernd der Volumenzusammensetzung, nicht der Gewichtszusammensetzung des gemischten Lösungsmittels proportional, so daß es aus dieser und den Drehungswerten des Esters in den reinen Lösungsmitteln annähernd berechnet werden kann. Doch zeigen sich stets Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten, die nicht aus Änderungen der D. erklärt werden können, weil sie hierfür zu groß sind und außerdem in entgegengesetzter Richtung liegen. Da die Abweichungen stets in der Richtung zum Drehungsvermögen des Esters in Äthylenbromid liegen, könnte man annehmen, daß dieses im Gemisch einen größeren Einfluß als das Nitrobenzol auf den Ester hat. Würde man sich diesen Einfluß als eine Art von Bindung zwischen Ester und Lösungsmittel vorstellen, so müßte man aus dem Einfluß eines Lösungsmittels auf die Rotation des aktiven Esters ein Maß der hier wirkenden Affinität gewinnen können. Nun ergaben aber Mischungsverss., daß zwar eine Temperatursteigerung mit Kontraktion und eine Temperaturabnahme mit Expansion beim Mischen verbunden ist, doch scheint die Rotation mit diesen Veränderungen in keinem einfachen Zusammenhange zu stehen. Da schließlich die Gefrierpunktsdepression des Äthylenbromids

durch ein Gemisch von Weinsäureäthylester und Nitrobenzol nur wenig kleiner als die Summe der Einzeldepressionen ist, und die drei Fll. sich paarweise unter Temperaturverminderung mischen, so ist kein Anhalt für die B. einer Verb. aus Ester u. einem Lösungsmittel gegeben. Vielleicht handelt es sich bei diesen Abweichungen um den Einfluß des veränderten Lösungsvolumens; denn da die Ausdehnung bei der Mischung der drei Komponenten größer ist als die bei paarweiser Mischung, so können die inneren Kräfte in ersterer kleiner sein, als eine einfache Mischungsregel erwarten läßt, womit dann die verminderte Drehung erklärt wäre. Bemerkenswert ist, daß man gut stimmende Rotationswerte für das gemischte Lösungsmittel berechnen kann, wenn man sie dem Mittel der Volumen- u. der Gewichtszusammensetzung proportional setzt; eine physikalische Deutung dieser Berechnungsweise kann nicht gegeben werden.

Ganz andere Resultate erhält man, wenn man Nitrobenzol durch *Chinolin* ersetzt. Es war schon früher gezeigt worden, daß Weinsäureäthylester in Chinolin ein besonderes Verhalten der Rotation zeigt. In Mischungen von Chinolin und Äthylenbromid ist das Drehungsvermögen des Esters weder der Volumen-, noch der Gewichtszusammensetzung proportional. Ein Gemisch von Ester und Chinolin erniedrigt den Gefrierpunkt des Äthylenbromids erheblich weniger, als nach den Einzeldepressionen zu erwarten war. Chinolin und Ester mischen sich unter deutlicher Wärmeentw. Nach diesen Ergebnissen haben Chinolin und Weinsäureäthylester mindestens eine größere Tendenz zu einer Vereinigung als Nitrobenzol und Weinsäureester. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1128—42. Juni. Glasgow. Univ.)

FRANZ.

**J. B. Garner, Guy A. Reddick und Cail J. Fink,** *γ,γ'-Diketosäuren.* Vff. fanden, daß bei Einw. von α-Bromsäureestern auf die Na-Salze von β-Diketonen eine neue Klasse von Verbb. und zwar *γ,γ'-Diketosäureester* entstehen. Die Rk. entspricht der Gleichung:

$$RCOCHNaCOR' + R''CHBrCO_2C_2H_5 = \begin{array}{c} \overset{\gamma}{R}C\overset{\beta}{O}C\overset{\gamma'}{H}COR' \\ | \\ \underset{\alpha}{R''CH}CO_2C_2H_5 \end{array} + NaBr.$$

Bei den ausgeführten Verss. ist R = Methyl, R' = Methyl oder Phenyl, R'' = H, Methyl oder Äthyl. Die Na-Salze der β-Diketone wurden dargestellt durch Einw. von frischem $NaOC_2H_5$ auf alkoh. Lsgg. der Diketone, durch Einw. von Na auf Benzollsgg. und durch Einw. äth. Lsgg. der Diketone auf in absol. Ä. suspendiertes Na. Vor Zusatz der α-Bromsäureester wurden die Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestilliert. Die der obigen Gleichung entsprechende Umwandlung geht am schnellsten bei einer dem Kp. des Esters nahe liegenden Temp. vor sich. Sie ist beendet, wenn der charakteristische Geruch des Esters verschwunden ist. Die zur Beendigung der Rk. erforderliche Zeit schwankt zwischen $^1/_2$ und 6 Stdn. und ist am geringsten bei dem Ester mit niedrigstem, am größten bei dem Ester mit höchstem Mol.-Gew. Nach Beendigung der Rk. wird das Gemisch in W. gegossen, der Ester durch Ä. extrahiert und bei vermindertem Druck fraktioniert. Keiner der dargestellten γ,γ'-Diketosäureester ist bei gewöhnlichem Druck unzers. destillierbar. Die Ausbeuten schwanken in mehreren Fällen je nach der Art der Darst. der Na-Salze und sind dann am größten bei den in äth. Lsg. dargestellten.

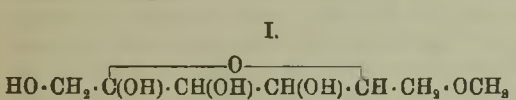
Die γ,γ'-Diketosäureester sind gelbe Fll., der Ester vom niedrigsten Mol.-Gew. ist leicht beweglich, die höher mol. sind viscös. Die DD. sind, mit Ausnahme des Esters vom niedrigsten Mol.-Gew., größer als 1. Die Ester sind im jedem Verhältnis mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Lg., mischbar. In chemischer Beziehung stellen sie sehr reaktionsfähige Körper dar. Bei Einw. von alkoh. oder wss. $FeCl_3$ entstehen intensiv gefärbte Lsgg. Alkal. Lsg. von Gold- und Platin-

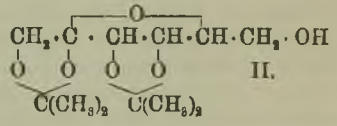
chlorwasserstoffsäure werden von den Estern leicht reduziert. Beim einfachen Vermischen mit Phenylhydrazin entstehen unbeständige, feste Monophenylhydrazone, die leicht unter Wasserabspaltung in Pyrazolone übergehen. Diese stellen rote, viscöse Fll. dar. Alle diese Substanzen geben die Pyrazolinrk. (KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 100).

*β,β-Diacetylpropionsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4$ = $(CH_3CO)_2CHCH_2CO_2C_2H_5$, entsteht bei Einw. von Bromessigsäureester auf Natriumacetylaceton. Kp.$_{55}$ 165°. Das *Pyrazolon*, $C_{15}H_{18}O_2N_2$, erhält man aus dem Ester bei 1-stdg. Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Kp.$_{33}$ 242°. *Oxim*, $C_9H_{15}O_4N$, Krystalle (aus Bzl. oder A.), F. 120°, ll. in w. Eg., unl. in Lg. — *α-Äthyl-β,β diacetylpropionsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_4$ = $(CH_3CO)_2CHCH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, aus Natriumacetylaceton und α-Brombuttersäureester bei 175—185°, Kp.$_{37}$ 205°. *Pyrazolon*, Kp.$_{45}$ 237°. — *α,α-Dimethyl-β,β-diacetylpropionsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_4N$ = $(CH_3CO)_2CHC(CH_3)_2CO_2C_2H_5$, aus Natriumacetylaceton u. α-Bromisobuttersäureester bei 166—170°, Kp.$_{22}$ 180°. Pyrazolon, $C_{17}H_{22}O_2N_2$, Kp.$_{20}$ 215°. — *β-Acetyl-β-benzoylpropionsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_4$ = $C_6H_5COCH(COCH_3)CH_2CO_2C_2H_5$, aus Natriumbenzoylaceton u. Bromessigsäureester, Kp.$_{44}$ 194°. Aus dem Ester entsteht beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. das Monophenylhydrazon (weiße Würfel, F. 101—106°), das sehr unbeständig ist und beim Stehen spontan unter Wasserabgabe in das rote *Pyrazolon*, $C_{30}H_{20}O_2N_2$, übergeht. Kp.$_{47}$ 270°. — *α-Methyl-β-acetyl-β-benzoylpropionsäureäthylester*, $C_{15}H_{18}O_4$ = $C_6H_5COCH(COCH_3)CH(CH_3)CO_2C_2H_5$, aus Natriumbenzoylaceton u. α-Brompropionsäureester, Kp.$_{69}$ 205°. *Pyrazolon*, $C_{19}H_{18}O_2N_2$, Kp.$_{55}$ 250—253°. — *α-Äthyl-β-acetyl-β-benzoylpropionsäureäthylester*, $C_{16}H_{20}O_4$ = $C_6H_5COCH(COCH_3)CH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, aus Natriumbenzoylaceton und α-Brombuttersäureester, Kp.$_{37}$ 198°. *Pyrazolon* = Säure, $C_{20}H_{20}O_2N_2$, Kp.$_{46}$ 250 bis 253°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 667—69. Juni. Crawfordsville. Ind. Peck Chem. Lab. Wabash Coll.) ALEXANDER.

**James Colquhoun Irvine** und **Alexander Hynd**, *Monomethyllävulose und ihre Derivate: Konstitution des Lävulosediacetons.* FISCHERS α-Lävulosediaceton liefert bei Einw. von $CH_3J$ und $Ag_2O$ α-Methyllävulosediaceton, das von verd. SS. schnell zu Monomethyllävulose hydrolysiert wird. Letztere reduziert FEHLINGsche Lsg., bildet ein Osazon und wird durch Brom zu einer Dioxymethoxybuttersäure oxydiert, die kein Lacton zu bilden vermag. Hiernach muß die Methyllävulose die Konstitution I. haben, woraus für das Lävulosediaceton höchstwahrscheinlich die Formel II. folgt.

I.





II.

10 g α-Lävulosediaceton (FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1164), durch Krystallisation aus PAe. von der β-Form befreit, wurde unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit in 16,5 g $CH_3J$ und wenig trocknem Aceton gel., die Lsg. langsam mit 13,5 g $Ag_2O$ versetzt und 2 Stdn. gekocht; hierauf werden 55 g $CH_3J$ und 45 g $Ag_2O$ hinzugefügt u. die Mischung weitere 6 Stdn. gekocht. Das Prod. wurde mit viel säurefreiem Ä. versetzt, 15 Min. lang gekocht, filtriert u. das Filtrat nach Behandlung mit $Na_2SO_4$ eingeengt und schließlich im Vakuum zum Sirup konz., der leicht krystallisiert und mit W. gewaschen wird. — *Monomethyl-α-lävulosediaceton*, $C_{12}H_{19}O_6 \cdot OCH_3$, bildet Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 115°, ll. in organischen Fll. wl. in W.; $[\alpha]_D^{20}$ = —135,3° (c = 2,6605 in Aceton); $[\alpha]_D^{20}$ = —136,4° (c = 1,7040 in Methylalkohol); $[\alpha]_D^{20}$ = —149,4° (c = 1,7545 in Bzl.). —

30 g dieser Verb. löst man in 525 ccm A., verd. die Lsg. mit verd. HCl auf 750 ccm, so daß die Lsg. 0,1% S. enthält, kocht 2 Stdn., entfernt die S. durch Schütteln mit Silbercarbonat, erhitzt das Filtrat 1 Stde. mit Tierkohle auf 50°, entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, zieht den bleibenden Sirup mit w. A. aus und läßt den Alkohol abdunsten; *Monomethyllävulose*, $C_6H_{11}O_5 \cdot OCH_3$, krystallisiert aus einem Gemisch von Essigester und etwas Methylalkohol, F. 122—123°, ll. in W., A., wl. in anderen organischen Fll.; reduziert FEHLINGsche Lsg., gibt die NEUBERGschen Farbenrkk. und die TOLLENSsche Pentoserk. — *Monomethylglucosazon*, $C_{18}H_{21}O_3N_4 \cdot OCH_3$, aus Monomethyllävulose beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazinacetat in verd. Essigsäure in 10 Min., gelbe Nadeln aus verd. A., F. 142 bis 144°, viel leichter l. als Glucosazon.

Die aus Essigester oder Aceton krystallisierte Monomethyllävulose zeigt das Verhalten der $\alpha$-Lävulose, indem die — Drehung abnimmt; die Mutarotation wird durch eine Spur Alkali beschleunigt. Durch Schmelzen des Zuckers und schnelles Wiederabkühlen erhält man ein Gemisch, in dem die $\beta$-Form überwiegt, da nun die — Drehung zunimmt: In 1%ig. Lsgg. werden für $[\alpha]_D^{20}$ folgende Werte erhalten:

| | Anfangsdrehung der $\alpha$-Form | | Konstante Drehung | | Anfangsdrehung des geschmolz. Zuckers |
|---|---|---|---|---|---|
| in Wasser . . . . . | —70,5° | → | —53,1°; | —51,1° ← | —41,9° |
| in Methylalkohol . . | —74,1° | → | —22,1°; | —21,9° ← | —12,5°. |

Hervorzuheben ist, daß der Eintritt der Methylgruppe $[\alpha]_D^{20}$ in W. der $\alpha$-Lävulose von —104 auf —70,5° vermindert, während $\alpha$-Tetramethyllävulose $[\alpha]_D^{20}$ = —125° hat. Der optische Effekt ist daher eine Summe einander entgegengerichteter Werte, womit der oft beobachtete relativ kleine Einfluß der vollständigen Substitution der HO-Gruppen in Zuckern auf das Drehungsvermögen erklärt wird.

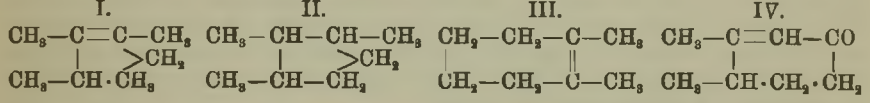
Eine Lsg. von 5 g Monomethyllävulose in W. behandelt man innerhalb 8 Stdn. unter Kühlung und Umschütteln mit einer Lsg. von 10 g Brom in W., schüttelt dann die Lsg. noch 1 Tag, entfernt dann das überschüssige Brom bei 40° unter vermindertem Druck, dampft dann die jedesmal stark verd. Lsg. viermal in einem partiellen Vakuum zur Hälfte ein, neutralisiert den Rückstand mit Silbercarbonat, filtriert, fällt mit $H_2S$, dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein und zieht den Rückstand mit Methylalkohol aus, der *$\alpha,\beta$-Dioxy-$\gamma$-methoxybuttersäure*, $C_4H_7O_4 \cdot OCH_3$, als Sirup hinterläßt, die durch etwas Weinsäureanhydrid verunreinigt ist.

Bei 4-stdg. Erwärmen in 25 Tln. 0,22%ig. methylalkoh. HCl geht Monomethyllävulose in *Monomethylmethylfructosid*, $C_6H_{10}O_4(OCH_3)_2$, über, das nach Entfernung der S., Behandeln mit Tierkohle und Verdampfen des Lösungsmittels als farbloser Sirup erhalten wird; scheint ein Gemisch einer stark + und einer schwach + oder sogar — drehenden Form zu sein; wird sehr leicht hydrolysiert u. geht beim Auflösen in viel Aceton, das etwas HCl enthält, vollständig in Monomethyllävulosediaceton über; $CH_3J$ und $Ag_2O$ verwandelt es in Tetramethylmethylfructosid, das bei der Hydrolyse Tetramethyllävulose liefert. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1220—28. Juni. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvator u. St. Leonard. Chem. Research Lab.) FRANZ.

**A. Kölliker**, *Kupferkalksaccharate.* Bei der Herst. einer Kupferkalkzuckerbrühe zur Bekämpfung von Pflanzen-, besonders Weinstockkrankheiten nach DRP. 198106 war anzunehmen, daß sich ein Doppelsalz zwischen Kupfer und Calciumsaccharat bildete. Der Vf. konnte nun drei verschiedene Doppelsalze feststellen. Es bildet sich beim freiwilligen Verdunsten ein grünes, leicht zersetzliches Doppelsalz, welches in W. l. ist, beim Verdunsten im Vakuum oder über $H_2SO_4$

ein blaues, leicht zersetzliches Doppelsalz, das ebenfalls in W. l. ist, u. beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein wohl charakterisiertes, krystallinisches Doppelsalz, in der Farbe zwischen den beiden ersten liegend, das aber nicht in W., sondern nur in verd. Säure l. ist. (Chem.-Ztg. **33**. 770. 17/7.) BLOCH.

**W. A. Noyes** und **C. G. Derick**, *Molekulare Umlagerungen in der Campherreihe. II. Laurolen.* (Vgl. NOYES, HOMBERGER, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 278; C. **1909**. I. 1094.) Es sind zwei vom Campher sich herleitende, wohl definierte KW-stoffe, $C_8H_{14}$, bekannt. *Laurolen*, Kp. 120—122°, wurde erhalten aus Camphansäure aus allocampholytischer S. ($\gamma$-Lauronolsäure), aus Calciumcamphanat durch Dest., aus Aminolauronsäure bei Einw. salpetriger S. und aus dem Nitrosoderivat des Aminolauronsäureanhydrids durch Kochen mit NaOH. Gewöhnlich wurde es in optisch-aktiver Form erhalten, doch schwanken die Angaben über die Drehung zwischen +22,9° (ZELINSKY, LIEBIGs Ann. **319**. 311) u. —29,2° (WALKER, HENDERSON, Journ. Chem. Soc. London **69**. 749). Vff. fanden die untenstehenden Werte. *Isolaurolen*, der andere KW-stoff ist aus Kupfercamphorat, aus Sulfocamphylsäure und aus $\beta$-campholytischer S. durch Dest. dargestellt worden. Nach BLANC (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1084; C. **1906**. II. 108) ist Isolaurolen *1,1,2-Trimethyl-$\Delta^2$-cyclopenten*. Die Konstitution des Laurolens ist noch nicht aufgeklärt. Auf Grund refraktometrischer Unterss. hat EIJKMAN (Chemisch Weekblad **3**. 653; C. **1907**. II. 1208) die Formeln I. für Laurolen und II. für Dihydrolaurolen vorgeschlagen. Die Ergebnisse der im folgenden wiedergegebenen Verss. der Vff. sprechen sehr zugunsten dieser Formeln.

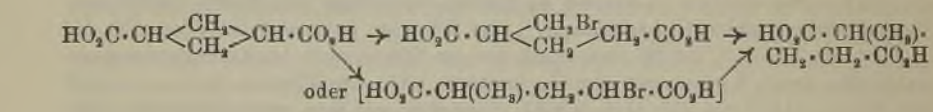



Experimentelles. *Laurolen*, dargestellt durch Einw. von $NaNO_2$ auf Aminolauronsäurehydrochlorid, Ausbeute 10% der Theorie, $[\alpha]_D = +23,6°$ bei 15° und +22,8° bei 23°, $D.^{15}_4$ 0,8030, dargestellt aus der Nitrosoverb. des Aminolauronsäureanhydrids durch Kochen mit NaOH, Ausbeute 53% der Theorie, $[\alpha]_D = -14,5°$ bei 20° u. —14,7° bei 35°, $D.^{15}_4$ 0,8043. Nachdem mit dem rechtsdrehenden KW-stoff ausgeführte Verss. zu dem Ergebnis geführt hatten, daß bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wahrscheinlich ein mit Monoketon vermischtes Diketon entsteht, wurde der linksdrehende KW-stoff in der folgenden Weise oxydiert. In ein Gemisch aus 5 g KW-stoff und Eis wurden 200 ccm 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. eintropfen gelassen, während das Gemisch geschüttelt u. durch Eis gekühlt wurde. Nach vollkommener Reduktion des Permanganats wurde das die Manganoxyde enthaltende Gemisch direkt mit Ä. extrahiert und das Ä.-Extrakt in einem mit einer SPRENGELschen Pumpe erhaltenen Vakuum destilliert. Bei gewöhnlicher Temp. ging unveränderter KW-stoff über, bei 60° dagegen eine Verb., deren Analyse auf die Formel $C_8H_{14}O_2$ stimmende Werte gab. Der größte Teil dieser Verb. stellt ein erst bei sehr niedriger Temp. erstarrendes Öl dar. Es ist optisch-aktiv, $[\alpha]_D = -8,5°$ in 32,5%ig. äth. Lsg., $D.^{15}_{15}$ 0,9888, $D.^{20}_{20}$ 0,9881. Eine kleine Menge des zuletzt übergehenden Destillats erstarrte und bildete eine bei 68° (korr.) schm. feste M. von derselben Zus. wie das Öl. Die Verb. gibt mit entfärbter Fuchsinlsg. keine Aldehydrk. Das Oxim und Hydrazon wurden nur als Öle erhalten. Das Semicarbazon ist wl. in W. und A. und konnte auch nicht in reiner Form gewonnen werden. Ob die feste Substanz nur die reinere Verb., oder ob sie die racemische Form, das Öl dagegen teilweise die optisch-aktive Form darstellt, konnte nicht festgestellt werden.

Die ermittelten Tatsachen zeigen deutlich, daß die bei der Oxydation des

Laurolens entstehende Verb. ein Diketon ist. Ein Diketon von der ermittelten Zus. kann nur eine offene Kette besitzen. Mit der B. eines solchen Ketons ist außer der EIJKMANschen Formel nur noch die Formel III. vereinbar, die auch nach den Formeln der Aminolauronsäure neben der EIJKMANschen Formel allein für Laurolen in Betracht kommen könnte. Ein Hexen von der Formel III. (1,2-Dimethyl-$\Delta^1$-cyclohexen) müßte aber, ebenso wie das durch Oxydation aus demselben enstehende 2,6-Octandion, inaktiv sein, da es kein asymm. C-Atom enthält. Sowohl Laurolen, als auch das Diketon sind aber optisch-aktiv. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß Laurolen die von EIJKMAN vorgeschlagene Formel besitzt, d. h. daß es *1,2,3-Trimethyl-$\Delta^1$-cyclopenten* ist. Beim Erhitzen scheint sich das Diketon unter Wasserabgabe zu kondensieren. Dabei wird wahrscheinlich ein cyclisches Keton, und zwar entweder 3,4-Dimethyl-$\Delta^2$-cyclohexenon (IV.) oder 1,2-Dimethyl-3-acetyl-$\Delta^2$-cyclopenten gebildet. Dieses Kondensationsprodukt scheint mit dem *Laurenon* von TIEMANN und TIGGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2950; C. **1900**. II. 1176) identisch zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 669—73. Juni. Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

**William Henry Perkin jun.** und **John Lionel Simonsen**, *Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure und einige ihrer Derivate.* Der geringe Unterschied in der Zus. von Methylnopinol und Nopinol bewirkt eine große Differenz in der Beständigkeit des Brückenvierringes in beiden Verbb.; denn ersteres wird durch verd. $H_2SO_4$ leicht in Terpinhydrat verwandelt, während letzteres gegen dieses Reagens völlig beständig ist (WALLACH, LIEBIGS Ann. **356** 241; C. **1907**. II. 982. 1791.). Ähnliche Beobachtungen sind nun auch bei den Cyclobutancarbonsäuren zu machen; denn Cyclobutancarbonsäure und Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure können leicht bromiert werden, auch ist letztere gegen HBr bei 100° beständig; dagegen wird cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure durch HBr zu einer Monobromsäure aufgespalten, die bei der Reduktion $\alpha$-Methylglutarsäure liefert:




Ferner liefert diese S. bei Einw. von Brom unter Substitution u. Anlagerung von HBr $\alpha,\beta,\delta$-Tribrombutan-$\beta,\delta$-dicarbonsäure, $HO_2C \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$, deren Methylester durch Zink und Essigsäure quantitativ in Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure zurückverwandelt wird. Diese Rk. ist bemerkenswert wegen der Leichtigkeit, mit welcher die *Ringbildung* erfolgt; sie zeigt aber weiter, daß der Cyclobutanring leichter als der Cyclopropanring gebildet wird, der ja aus dieser Verb. ebenfalls entstehen könnte. Die Norpinsäure aber, welche das 2,2-Dimethylderivat der Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure ist, zeigt nun wieder eine ungewöhnliche Beständigkeit des Ringes und kann durch Brom nur schwierig substituiert werden, was im scharfen Gegensatz zur Unbeständigkeit des Dimethylcyclobutanringes des Pinens steht, die sich in der leichten Umwandlung des Pinens in Isobornylchlorid äußert.

Experimentelles. Zur Darst. der *cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure* (SIMONSEN, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1778; C. **1909**. I. 151) wurde der aus Natriummethylendimalonsäureäthylester (aus 35 g Ester und 2,5 g Na in Ä. suspendiert) u. Monochlormethyläther (10 g) erhaltene *$\delta$-Methoxybutan-$\alpha,\alpha\,\gamma,\gamma$-tetracarbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{28}O_9$, farbloses Öl, Kp.$_{24}$ 215—220°, (3 g) mit 50%ig. HCl (25 ccm) 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt u. die erhaltene Lsg eingedampft, oder es wurde Methylendimalonsäureäthylester (20 g) mit Methylal (30 g) und $ZnCl_2$ (0,5 g) im Rohr 2 Stdn.

auf 150—160° und 1 Stde. auf 170° unter zeitweiligem Umschütteln erhitzt, das Prod. in W. gegossen, mit Ä. aufgenommen u. das bei $Kp._{20}$ 200—220° sd. Öl mit 50%ig. HCl hydrolysiert. Die durch Krystallisation aus Ä. gereinigte S. wurde zur völligen Entfernung der trans-Form mittels Acetylchlorid in das *Anhydrid* verwandelt, das bei $Kp._{20}$ 175—177° sd. und zu einer bei 50—51° schm. Krystallmasse erstarrt. *cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure*, $C_6H_8O_4$, F. 135—136°, (2 g) liefert beim Digerieren mit 5,8 g $PCl_5$, darauffolgendem 5-stdg. Erhitzen mit 4,6 g Brom im Rohr auf 100° und 2-tägigem Behandeln des Chlorids mit Eis *α,β,δ-Tribrombutan-β,δ-dicarbonsäure*, $C_6H_7O_4Br_3$, welche nach dem Eindampfen der äth. Lsg. und Trocknen auf Ton Krusten kleiner Tafeln aus Ä., F. 172° (unter Zers.), ll. in Ä., Ameisensäure, h. W., wl. in Bzl., Chlf., PAe., bildet. — *Methylester*, $C_8H_{11}O_4Br_3$, aus dem rohen Chlorid beim Eingießen in Methylalkohol, gelbliches Öl. 4 g Methylester, in Eg. und wenig W. gel., liefert bei Einw. von 20 g Zinkstaub in der Kälte und dann auf dem Wasserbade einen durch W. abzuscheidenden, bromfreien Ester, der bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH fast quantitativ cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure gibt. — *α-Brombutan-β,δ-dicarbonsäure*, $C_6H_9O_4Br$, aus 1 g cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure bei 3-stdg. Erhitzen im Rohr mit 10 ccm bei 0° gesättigter wss. HBr auf 100° u. Eindampfen der Lsg., Warzen von Nadeln aus Bzl, F. 106—107°, ll. in W., Ä., Ameisensäure, zll. in Bzl., wl. in Chlf., PAe., liefert bei der Reduktion mit viel Na-Amalgam α-Methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_4$.

Die nach BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 22; C. **96**. I. 544) aus Pinen dargestellte *Pinonsäure* (I.) wurde zur Reinigung mittels A. und $H_2SO_4$ verestert u. der *Pinonsäureäthylester*, $C_{13}H_{20}O_3$, $Kp._{16}$ 147—148°, wieder hydrolysiert, wobei ein halbfestes Gemisch von cis- u. trans-Pinonsäure entsteht; nach dem Trocknen auf Ton erhält man farblose Prismen aus W., F. 103—105°. — *cis-Pinsäure* (II.), nach BAEYER dargestellt, liefert einen *Äthylester*, $Kp._{20}$ 156°. — *cis-Brompinsäure*, $C_9H_{15}O_4Br$ (III.), entsteht aus 43 g cis-Pinsäure beim Vermischen mit 100 g $PCl_5$, Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade während ½ Stde., Zusatz von 13 g Brom zum erhaltenen Chlorid, 3-stdg. Erhitzen des Ganzen auf dem Wasserbade, Eingießen des Prod. in überschüssige wasserfreie Ameisensäure und Erhitzen der Lsg. bis zur völligen Zers., Tafeln aus Ameisensäure, F. ca. 154°. — *cis-Oxypinsäure* (IV.) erhält man aus cis-Brompinsäurechlorid bei der Zers. mit Eis; der entstandene Sirup wird mit Ä. extrahiert, 1 Stde. mit $Ba(OH)_2$ digeriert, die alkal. Lsg. filtriert, konz., angesäuert und ausgeäthert; Krystallmasse aus Ä., F. 191—193°. — *cis-Oxypinsäureäthylester*, $C_{13}H_{22}O_5$, aus der S. durch alkoh. $H_2SO_4$ erhalten, farblose Nadeln aus PAe., F. 58—60°, $Kp._{16}$ 179°. — *cis-Norpinsäure* (V.), nach BAEYER

I. $CH_3 \cdot CO \cdot CH < \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

II. $HO_2C \cdot CH < \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

III. $HO_2C \cdot CH < \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CHBr \cdot CO_2H$

IV. $HO_2C \cdot CH < \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$

V. $HO_2C \cdot CH < \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$

VI. $HO_2C \cdot CBr < \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CBr \cdot CO_2H$

durch Oxydation von Oxypinsäure mit $CrO_3$ dargestellt, liefert mit alkoh. $H_2SO_4$ *cis-Norpinsäureäthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$, farbloses Öl, $Kp._{20}$ 140°. — *cis-Norpinsäureanhydrid*, $C_8H_{10}O_3$, aus der S. beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 220°, Tafeln aus Ä., F. 135°, destilliert unter 10 mm; liefert beim Erwärmen mit W. cis-Norpinsäure, F. 173—175°. — *trans-Norpinsäure*, $C_8H_{12}O_4$, aus der cis-Säure bei 2-stdg. Erhitzen mit Salzsäure auf 180°; die weniger l. cis-Säure wird

durch Krystallisation aus Ä. abgetrennt; mkr. Prismen aus Salzsäure, F. 144° nach dem Erweichen bei 137°. — cis-Norpinsäure (2 g) wird durch $PCl_5$ (5 g) in das Chlorid verwandelt, das beim 48-stdg. Erhitzen mit 3,7 g Brom auf 100° u. weiterem 3-stdg. Erhitzen auf 120° nur unvollständig bromiert wird; die durch Eis daraus gewonnene *1,3-Dibromnorpinsäure*, $C_8H_{10}O_4Br_2$ (VI.), konnte nicht rein erhalten werden, wie auch der aus dem gebromten Chlorid gewonnene *Methylester*, $C_{10}H_{14}O_4Br_2$. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1166—78. Juni. Manchester. Univ. The SCHUNCK Lab.) FRANZ.

**Victor Herbert Veley**, *Die Geschwindigkeit der Bildung von Azokörpern aus aromatischen Diaminen.* Die colorimetrisch gemessene Geschwindigkeit der B. von *Bismarckbraun* aus m-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumnitrit, die unter dem Einfluß der hydrolytisch abgespaltenen HCl erfolgt, charakterisiert die Rk. als eine simultane lineare Rk., die nach der Gleichung: $\Delta x / \Delta t = k$ verläuft. Die Menge des entstehenden Farbstoffes ist eine lineare Funktion der Konzentration, während die Steigerung der Geschwindigkeit eine logarithmische Funktion der Konzentration ist. Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temp. gilt die ESSONsche Formel: $K_1 / K = (T_1 / T)^m$. Durch Zusatz von HCl oder anderen SS. wird anfänglich eine Beschleunigung erzielt, doch kommt die Rk. bald zum Stillstand, so daß die Menge des gebildeten Farbstoffs schließlich vermindert ist. Eine Veränderung der Konzentration eines der beiden Agenzien erhöht die Geschwindigkeit, besonders dann, wenn das Chlorhydrat im Überschuß vorliegt, was auf die größere Menge der hydrolytisch abgespaltenen HCl zurückzuführen ist. — Die B. von *Vesuvin* aus m-(2,4)-Tolylendiaminchlorhydrat verläuft mit etwas geringerer Geschwindigkeit u. kommt viel früher zum Stillstand als die B. des Bismarckbrauns. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1186—99. Juni.) FRANZ.

**G. Ponzio** und **G. Charrier**, *Über die Acylazoaryle.* Aus den *Acylarylhydrazinen* RCONHNHAr lassen sich, entgegen den bisherigen Erfahrungen, die *Acylazoaryle* RCON : NAr glatt gewinnen, wenn man die betr. Hydrazine in wasserfreiem Ä., worin sie fast alle in der Kälte swl. sind, suspendiert, der Einw. eines $HNO_2$-Stromes (aus $As_2O_3 + HNO_3$, D. 1,38) unter fortwährendem Rühren u. guter Eiskühlung unterwirft, die äth. Lsg. mit verd. NaOH zur Entfernung des sekundär gebildeten *Nitrosohydrazins* wäscht, über wasserfreiem $Na_2SO_4$ trocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die so fast rein erhaltenen festen, gut krystallisierenden, roten bis braunen Acylazoaryle RCON : NAr werden, in einem organischen Lösungsmittel, am besten in Ä., gel., durch Phenylhydrazin, langsamer in alkoh. Lsg. durch nascierenden H, zu den Acylarylhydrazinen, aus denen sie entstehen, bereits in der Kälte reduziert:

$$RCON : NAr + C_6H_5NHNH_2 = RCONHNHAr + C_6H_6 + N_2.$$

*Benzoylazophenyl*, $C_6H_5CON : NC_6H_5$. B. Aus Benzylphenylhydrazin, $C_6H_5CONHNHC_6H_5$ durch $N_2O_3$. Rote Prismen (aus A.), $C_{13}H_{10}ON_2$, F. 30° ohne Zers., wl. in k. A. und PAe., ll. in andern organischen Solvenzien. Wird sehr leicht durch k. Phenylhydrazin oder durch Zn + Essigsäure zu *Benzoylphenylhydrazin*, $C_{13}H_{12}ON_2$, F. 168°, reduziert. — *Anisoylazophenyl*, $CH_3OC_6H_4CON : NC_6H_5$. B. aus dem entsprechenden Phenylhydrazin, $CH_3OC_6H_4CONHNHC_6H_5$, durch $N_2O_3$. Breite Blättchen (aus A.), $C_{14}H_{12}O_2N_2$, F. 40° ohne Zers., wl. in A. und PAe., ll. in anderen organischen Solvenzien. Wird leicht durch Essigsäure u. Zinkpulver in alkoh. Lsg., bezw. in äth. Lsg. durch Phenylhydrazin zu *Anisoylphenylhydrazin*, $CH_3OC_6H_4CONHNHC_6H_5$, weiße Krystalle (aus A.), F. 178°, reduziert. — *p-Toluylazophenyl*, $CH_3C_6H_4CON : NC_6H_5$. Rote Prismen (aus A.), $C_{14}H_{12}ON_2$, F. 41°, wl. in A. und

PAe., ll. in organischen Solvenzien; wird durch nascierenden H und durch Phenylhydrazin zu *p-Toluylphenylhydrazin*, $CH_3C_6H_4CONHNHC_6H_5$, F. 167—168°, reduziert. — *Benzoylazo-p-bromphenyl*, $C_6H_5CON : NC_6H_4Br$. Nadeln (aus A.), F. 71°, wl. in k. A. u. PAe., ll. in andern organischen Solvenzien. Gibt mit Phenylhydrazin, bezw. Zn + Essigsäure *Benzoyl-p-bromphenylhydrazin*, $C_6H_5CONHNHC_6H_4Br$, F. 156° — *Anisoylazo-p-bromphenyl*, $CH_3OC_6H_4CON : NC_6H_4Br$. B. Aus dem *Anisoyl-p bromphenylhydrazin*, $CH_3OC_6H_4CONHNHC_6H_4Br$, bereitet aus p-Bromphenylhydrazin (2 Mol.) in wasserfreiem Ä. durch Anisoylchlorid (1 Mol.), weiße Blättchen (aus A.), F. 183° unter Zers., swl. in k. A. u. Chlf., fast unl. in Ä., Bzl. u. PAe., durch $N_2O_3$. Granatrote Nadeln (aus A.), F. 72°, l. in k. Ä. und Chlf., swl. in k. PAe.; bildet mit Phenylhydrazin oder mit Zn + Essigsäure das Anisoyl-p-bromphenylhydrazin zurück. — *p-Toluylazo-p-bromphenyl*, $CH_3C_6H_4CON : NC_6H_4Br$. B. Aus dem p-Toluyl-p-bromphenylhydrazin, $CH_3C_6H_4CONHNHC_6H_4Br$, bereitet aus p-Bromphenylhydrazin durch *p*-Toluylchlorid, weiße Nädelchen (aus A.), F. 202° unter Zers., swl. in k. A., wl. in w. Bzl. und Chlf., fast unl. in Lg. und Ä., durch $N_2O_3$. Braune Blättchen (aus A.), $C_{14}H_{11}ON_2Br$, F. 98°; wl. in k. A. u. Lg., swl. in PAe., l. in Ä. u. Chlf.; bildet mit Phenylhydrazin oder nascierendem H das p-Toluyl-p-bromphenylhydrazin zurück. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 596—603. 13/7. [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

A. **Korczyński**, *Über anormale Salze. II. Teil.* (I.: Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 633; C. **1908**. II. 2009.) Vf. hat seine früheren Unterss. fortgesetzt u. eine große Zahl neuer anormaler Ammoniumsalze erhalten. Aus den gefundenen Tatsachen (vgl. den experimentellen Teil) zieht er folgende Schlüsse: Die $NO_2$-Gruppe übt bei Nitrophenol oder Nitrobenzoesäure einen größeren Einfluß auf die anormale Salzbildung in der p- als in der o- oder m-Stellung aus. Obwohl zwei Nitrogruppen dann den größten Einfluß besitzen, wenn sie sich in di-o-Stellung zum Phenolhydroxyl befinden, kommt Halogenen ein größerer Einfluß in der o-p- als in der di-o-Stellung zu, was bei Kresolen bewiesen wurde. Wird im 2,4,6-Trihalogenphenol ein Halogenatom durch eine Nitrogruppe ersetzt, so vermindert sich die Fähigkeit der anormalen Salzbildung, wenn sie die o-, nicht dagegen, wenn sie die p-Stellung zum Hydroxyl einnimmt; wird im 2,4,6-Trinitrophenol eine Nitrogruppe durch Halogen ersetzt, so wird die Fähigkeit zur B. von anormalen Salzen nicht verändert, wenn das Halogen die o-Stellung zum OH einnimmt, tritt es in p-Stellung, so kommt es nur beim J zu einer Verminderung. Allgemeiner: Falls Phenol durch zweierlei negative Gruppen (Halogene, Nitrogruppe) in der Stellung 2 : 4 : 6 trisubstituiert ist, so kann es zu einer Verminderung der Fähigkeit zur B. von anormalen Salzen nur dann kommen, wenn beide gleichartigen Substituenten diese Stellung einnehmen, welcher bei Disubstitution der größte Einfluß zukommt. Die Ggw. von F oder J im Mol. einer cycl. S. oder eines Phenols vermag ebenso wie Cl, Br, $NO_2$ die Betätigung der Nebenvalenzen des Säurewasserstoffs auszulösen. Die $NO_2$-Gruppe hat im Nitrozimtsäuremolekül den größten Einfluß auf die anormale Salzbildung in der o-, den kleinsten in der p-Stellung, umgekehrt wie bei Nitrobenzoesäure. Die durch Halogen monosubstituierte Benzoesäure vermag nur dann anormale Salze zu bilden, wenn das Halogen sich in o-Stellung befindet. Die Fähigkeit zur B. von anormalen Salzen ist eine Funktion der Anwesenheit von negativen Gruppen im Molekül der S., der Konfiguration und des At.-Gew. dieser Gruppen. Letztere Beobachtung wurde auch bei dem p-substituierten o-Nitrophenol und o-substituierten p-Nitrophenol gemacht. — Eine Scheidung in *negative und positive Gruppen*, die sich nach VORLÄNDER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4142; C. **1903**. I. 278 etc.) auf Grund der Dissoziationskonstanten nicht streng durchführen läßt, ließe sich höchstwahrscheinlich, sei es nur auf dem Gebiete der Molekularverbb. von organischen Körpern, je nach dem

Additionsvermögen für Ammoniak oder SS. seitens dieser Gruppen oder je nach dem auf diese Additionen von ihnen ausgeübten Einfluß durchführen.

Eine Gegenüberstellung der Resultate der Addition von $NH_3$ an Phenole und von HCl an Nitraniline (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4379; C. **1909**. I. 443) zeigt, daß die negative $NO_2$-Gruppe die Addition von $NH_3$ an Nitrophenol am meisten in der Stellung begünstigt, in der sie die Addition von HCl an Nitranilin am meisten hindert. — Die Erscheinung, daß 1,6-Dinitronaphthol-(2) glatt 2 Mol. $NH_3$ bei gewöhnlicher Temp., 2,4-Dinitronaphthol-(1) dagegen nur 1 Mol. bindet, findet ihre Erklärung in der *sterischen Naphthalinformel* von KAUFLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3250; C. **1907**. II. 1071), wobei Stellung 1 und 6 eine Art von di-o-Substitution des Hydroxyls bewirken. — Die bis jetzt auf dem Gebiete der anormalen Salzbildung erhaltenen Resultate machen die Ergebnisse von LLOYD und SUDBOROUGH (Journ. Chem. Soc. London **75**. 590; C. **99**. II. 98) vollkommen verständlich, wonach die di-o-Substitution einer S. dieselbe an Salzbildung mit Basen von hohem Mol.-Gew. nicht hindert. — Da beim Übergang des normalen Ammoniumsalzes in das anormale bei vielen Nitrophenolen Farbenveränderung eintritt (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 167; C. **1909**. I. 740), hat das durch Nebenvalenz gebundene Ammoniakmolekül augenscheinlich denselben Einfluß wie das Krystallwasser bei anderen Salzen von Nitrophenolen, die nach HANTZSCH (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1533; C. **1907**. I. 1689 und früher) in drei Modifikationen auftreten. — Die Darst. der nachfolgend beschriebenen Salze erfolgte nach der in der ersten Abhandlung beschriebenen Methode u., soweit nicht anders angegeben, bei Zimmertemp.

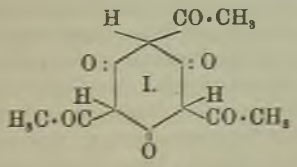
*m-Nitrophenol* ergab $C_6H_4(NO_2)OH \cdot NH_3$. — *3,5-Dichlorkresol-(4)* absorbierte $1 NH_3$, bei —15° $2 NH_3$. — *3,5-Dichlorkresol-(2)*: $2 NH_3$, vollständig erst nach ca. 36 Stdn. — *3,5-Dibromkresol-(4)*: $NH_3$, bei —15° $2 NH_3$, letzteres Salz gibt bei gewöhnlicher Temp. 1 Mol. $NH_3$ wieder ab. — *3,5-Dibromkresol-(2)*: $2 NH_3$. — *Trijodphenol* absorbierte $2 NH_3$, wobei wie beim Tribromphenol (l. c.) verfahren wurde. — *Trinitro-m-kresol*: $3 NH_3$, gelb. — *3,5-Dichlor-2,4,6-tribromphenol*: $2 NH_3$. — *Pentabromphenol*: $2 NH_3$. — *2-Nitro-4-chlorphenol*: $NH_3$, rot; bei —15° $2 NH_3$, gelb. — *2-Chlor-4-nitrophenol*: $2 NH_3$, gelb. — *2-Brom-4-nitrophenol*: $NH_3$, gelb; unterhalb 0° $2 NH_3$. — *2-Jod-4-nitrophenol*: $NH_3$, gelb. — *2,4-Dichlor-6-nitrophenol*: $NH_3$, orange, verhält sich genau wie das entsprechende Dibromphenol, d. h. das Salz liefert keine genauen Analysenresultate; bei —15° absorbiert es $2 NH_3$, gelb. — *2,4-Dijod-6-nitrophenol*: $NH_3$, orange; bei —15° $2 NH_3$, gelb. — *4-Chlor-6-brom-2-nitrophenol*: $NH_3$, orange; bei —15° $2 NH_3$, gelb. — *4-Brom-6-chlor-2-nitrophenol*: $NH_3$, orange; bei —15° $2 NH_3$, gelb. — *2,6-Dichlor-4-nitrophenol*: $2 NH_3$, gelb. — *2,6-Dibrom-4-nitrophenol*: $2 NH_3$, gelb. — *2,6-Dijod-4-nitrophenol*: $2 NH_3$, gelb. — *2,4-Dinitro-6-chlorphenol*: $2 NH_3$, gelb. — *2,4-Dinitro-6-bromphenol*: $2 NH_3$, gelb. — *2,4-Dinitro-6-jodphenol*: $2 NH_3$, gelb. — *2,6-Dinitro-4-chlorphenol*: $2 NH_3$, orange. — *2,6-Dinitro-4-jodphenol*: $NH_3$, rot; bei —15° $2 NH_3$, gelb. — *6-Nitrothymol*: $NH_3$. — *6-Brom-2-nitrothymol* wurde wegen seiner leichten Schmelzbarkeit nur im Kältegemisch untersucht, absorbierte $2 NH_3$, gelb. — *2,6-Dinitrothymol* + $1 NH_3$, orange, bei —15° $3 NH_3$, gelb. — *1-Nitro-2-naphthol* bindet $1 NH_3$. — *2-Nitro-1-naphthol*: $NH_3$, bei —15° $2 NH_3$, beide Salze sind rot. — *2,4-Dinitronaphthol-(1)*: $NH_3$, orange; bei —15° $2^1/_2 NH_3$, gelb. — *1,6-Dinitronaphthol-(2)*: $2 NH_3$, gelb. — *2,4,5-Trinitronaphthol-(1)*: $2 NH_3$, bei —15° $4 NH_3$, beide gelb. — *Trinitroresorcin*: $4 NH_3$, bei —15° $5 NH_3$, beide gelb. — *p-Oxyazobenzol* absorbiert $1 NH_3$; die Azogruppe absorbiert HCl (vgl. l. c.), hat also als positive Gruppe keinen solchen Einfluß auf die anormale Salzbildung wie die Halogene oder die Nitrogruppe.

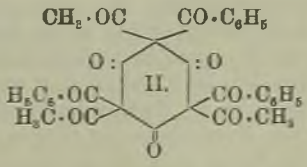
*o-Fluorbenzoesäure*: $NH_3$, bei —15° $3 NH_3$. — *o-Brombenzoesäure*: $NH_3$, bei —15° $2 NH_3$. — *o-Jodbenzoesäure*: $2 NH_3$. — Die *m- und p-Halogenbenzoesäuren* ab-

sorbierten nur 1 Mol. $NH_3$. — *3,5-Dibrombenzoesäure*, *3,4,5-Tribrombenzoesäure* u. *2,4,6-Tribrombenzoesäure* absorbierten $2NH_3$. — *o-Nitrozimtsäure*: $1^1/_2 NH_3$, bei —15° $2^1/_2 NH_3$. — *m-Nitrozimtsäure*: $NH_3$, bei —15° $1^1/_2 NH_3$. — *p-Nitrozimtsäure*: $1NH_3$. — *Maleinsäure*: Da bei gewöhnlicher Temp. die M. zusammenbackt, und infolgedessen die Absorption langsam vonstatten geht, wurde direkt bei —15° absorbiert: $2NH_3$, bei gewöhnlicher Temp. behielt die S. unter gleichem Barometerdruck $1^1/_2 NH_3$. — *Fumarsäure*: $2NH_3$. — *Chinon* bildet bei —15° ein grünlichschwarzes Additionsprod.; Molekularverhältnisse konnten nicht konstatiert werden; zweifellos bilden sich hier Körper, die mit den von ZINCKE und HEBEBRANDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 1556) erhaltenen verwandt sind.

*Trinitro-m-xylol* löst sich in fl. $NH_3$ mit violettblauer Farbe auf, bildet aber mit gasförmigem keine ähnlichen Verbb. wie Trinitrobenzol oder Trinitrotoluol (vgl. l. c.). — *3,5-Dinitroanisol* löst sich in fl. $NH_3$ mit violetter, *m-Dinitrobenzol* mit der Farbe einer Chamäleonlsg. auf. — *Pikrinsaures Kalium* wird unter Einw. von fl. $NH_3$ rot; nach Verdunstung des $NH_3$ bleiben neben Kaliumpikrat kleine Mengen eines roten Körpers zurück, welcher $NH_3$ enthält. — Zum Schluß stellt Vf. alle bis jetzt von ihm erhaltenen anormalen Ammoniumsalze mit Barometerstand u. Temp., bei welchen sie dargestellt wurden, sowie Farbe der entstandenen Verbb., soweit sie auftritt, zusammen. Aus derselben ergibt sich außer vorstehendem noch die Farbe folgender Salze: *p-Nitrophenol*, *2,4-Dinitrophenol*, *3,5-Dinitrophenol* + $1^1/_2 NH_3$, *2 6-Dinitrophenol*, *Trinitrophenol* + $2NH_3$ sind gelb; *3,5-Dinitrokresol-(4)*, *3-Nitrokresol-(4)*, *2-Nitro-4-bromphenol*, *2,6-Dinitro-4-bromphenol*, *2,4-Dibrom-6-nitrophenol* und *3-Brom-5 nitrokresol* + $1NH_3$ sind orange, + $2NH_3$ gelb. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 610—27. April. [5/4.*].) BUSCH.

**Gustav Heller**, *Umlagerung eines Phloroglucinderivats in ein solches des Triketohexamethylens.* Während durch eine Anzahl von Rkk. der Nachweis erbracht worden ist, daß Phloroglucin eine tautomere Substanz ist und sich in manchen Fällen wie Triketohexamethylen verhält, war es bisher nicht bekannt, daß auch Derivate, die sich von der Trioxybenzolformel ableiten, in solche der tautomeren Gruppierung umgelagert werden können. — Vf. hat in vorliegender Arbeit festgestellt, daß sich das *Phloroglucintriacetat*, das unzweifelhaft ein Phenolderivat ist, bei 3-stünd. Erhitzen im Ölbad auf 130° mit gleichen Teilen Chlorzink zum *Triacetotriketohexamethylen* (I.) umlagert. Es konnten bei der Rk. auch die Acylgruppen vom O weggewandert und an den C getreten sein; man sollte dann erwarten, daß sie am Benzolkern festhaften; die Formulierung der Verbindung als I. ist aber deshalb anzunehmen, weil die Acetylreste sehr leicht abgespalten werden können, die Verb. ausgesprochen aliphatischen Charakter und weitgehende Übereinstimmung mit dem Diacetylessigester (vgl. MICHAEL und SMITH, LIEBIGS Ann. **363**. 48; C. **1908**. II. 1720), der auch die Gruppe $\cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot$ enthält, zeigt. Einer aus dem Triacetotriketohexamethylen gewonnenen Tribenzoylverb. kommt die Formel II. zu, da sie keine Rk. mit $FeCl_3$ mehr zeigt und vollständig bis zum Phloroglucin verseifbar ist.




Experimenteller Teil. (Nach Verss. von **Otto Langkopf**) *Triacetotriketohexamethylen*, $C_{12}H_{12}O_6$ (I.); farblose, verfilzte Nadeln, aus Bzl. oder A., F. 156°;

ll. in den meisten Lösungsmitteln, kaum l. in Lg.; die alkoh. Lsg. wird von $FeCl_3$ intensiv blutrot gefärbt; ll. in NaOH und $Na_2CO_3$, fällt mit S. unverändert wieder aus; wird durch längere Einw. des Alkalis oder Erwärmung verseift; gibt ein grünes Kupfersalz. Vorverss. zur Best. der Acetylzahl zeigten, daß es beständiger als Phloroglucintriacetat ist und erst beim Erhitzen mit einer Mischung von zwei Raumteilen konz. $H_2SO_4$ auf 1 Tl. W. in Lsg. geht. Es entsteht auch, aber in schlechterer Ausbeute, als nach obigem Verf., beim Erhitzen von Phloroglucin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink im Rohr auf über 150°. — *Tribenzoyltriacetotriketohexamethylen*, $C_{33}H_{24}O_9$ (II.); B. aus der vorher beschriebenen Verb. in Pyridinlsg. + Benzoylchlorid; krystalliert aus Aceton, F. gegen 220° unter Bräunung und Gasentw.; ll. in h. Bzl., Chlf., Eg., schwerer in Ä., A. und Lg., l. in wss. Alkali in der Hitze sehr langsam unter Gelbfärbung, wobei ein cumarinartiger Geruch auftritt. Die Verseifung zum Phloroglucin geschah durch 1-stünd. Erhitzen am Rückflußkühler in 80%ig. $H_2SO_4$. — Verss., statt der Benzoylgruppen drei Acetylgruppen einzuführen, sowie Phloroglucintribenzoat umzulagern, waren ohne Erfolg. — Gegen die Einw. von Hydroxylamin erwies sich das *Triacetyltriketohexamethylen* sehr widerstandsfähig, doch gelang leicht die Darst. eines *Monoxims*, $C_{12}H_{13}O_6N$; weiße Nadeln, aus Bzl. oder A. + Bzl., F. 187° unter Bräunung und Zers.; ll. in Ä., A., Chlf., Eg., wl. in Bzl. und $CS_2$; ll. in k. Soda, gibt mit $FeCl_3$ tiefdunkelrote Färbung. Beim Lösen des Oxims (nach BECKMANN) in Eg. + Essigsäureanhydrid und Sättigen der Fl. unter Kühlung mit HCl-Gas resultierte unter Abspaltung der Oximgruppe Triacetyltriketohexamethylen; das Trioxim des Phloroglucins dagegen verhielt sich bei der BECKMANNschen Umlagerung anders, indem sich bei derselben Behandlung unverändertes Material abschied. Im vorliegenden Falle ist also wahrscheinlich nur eine Acetylgruppe oximiert. In obige Tribenzoylverb. konnten keine Oximinogruppen eingeführt werden.

Bei der Einw. von 3 g Phenylhydrazin u. der gleichen Menge 50%ig. Essigsäure auf 1 g des Triacetotriketohexamethylens in Eg. unter gelindem Erwärmen trat ein Phenylhydrazinrest in das Mol. ein unter B. der *Verb.* $C_{18}H_{18}O_5N_2$, büschelförmig verwachsene, gelbe Nadeln (langgestreckte Rhomboeder), aus A., beginnt gegen 145° unter schwacher Gasentw. zu schm., ll. in A., Aceton, Bzl., Ä., wl. in Lg. — Bei 2-stünd. Erhitzen derselben Mengen auf Wasserbadtemp. resultierte ein Gemisch von zwei verschiedenen *Verbb.* der gleichen Zus. $C_{24}H_{24}O_4N_4$, gelbe Nadeln vom F. 154° ($\alpha$) u. 184° ($\beta$), die sich mit A., in dem erstere leichter l. ist, trennen lassen; die $\alpha$-Verb. ist ll. in h. Bzl., l. in A., wl. in Ä., Lg.; unl. in Soda, langsam l. in verd. NaOH; diese Lsg. entfärbt FEHLINGsche Fl.; die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelbraune Farbenrk. — Tribenzoyltriacetotriketohexamethylen wurde in essigsaurer Lsg. von Phenylhydrazin nicht angegriffen; beim Erhitzen ohne Lösungsmittel mit der Base im Wasserbade resultierte neben Harz Benzoylphenylhydrazin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2736—42. 24/7. [10/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. v. E. BECKMANN.) BUSCH.

**Arthur Michael**, *Das Chinon vom Standpunkt des Entropiegesetzes und der Partialvalenzhypothese.* Die außerodentlich große chemische Reaktionsfähigkeit des Chinons ist bedingt durch seinen bedeutenden Gehalt an freier chemischer Energie und durch die große Entropiezunahme, welche mit der Entstehung der p-Bindungen verbunden ist. Im 2. Faktor liegt zugleich der Grund, warum das Chinon stets danach strebt, in ein Hydrochinonderivat überzugehen. Das Gegenstück zu der Oxydation von Hydrochinon zu Chinon liegt in der Reduktion von p- und o-Dinitrobenzol zu Salzen chinoider Derivate bei Ggw. von Alkali. Diese Umlagerung eines Benzolderivats in ein Chinonderivat wird durch die große Energie des Alkalis (Salzbildung) zustande gebracht; ersetzt man in diesen nitronsauren Salzen das

Metall durch H, so gehen sie unter Wasserverlust und Kernumlagerung in Benzolderivate über. — Vf. bespricht dann die charakteristischen Rkk. des Chinons und legt dar, wie die Berücksichtigung des chemischen Potentials und der bei den Umsetzungen auftretenden Entropieverhältnisse des Chinons zum Verständnis des eigenartigen chemischen Verhaltens führt, und daß der Versuch THIELEs und besonders POSNERs (LIEBIGs Ann. **336**. 85; C. **1904**. II. 1295), dasselbe vom Standpunkt der Partialvalenzhypothese aus zu erklären, zu Schlüssen führt, die teils mit dem Experiment in Widerspruch stehen, teils einander widerstreiten, teils völlig unhaltbar sind.

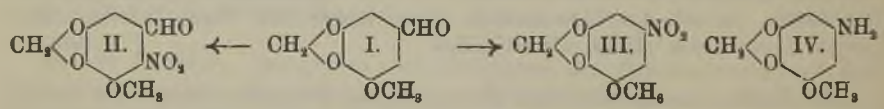
1. Die B. von Chlorhydrochinon aus Chinon u. HCl erfolgt nach intermediärer B. von Chinhydron und Chlorchinon. — 2. Die Rkk. der Benzolsulfinsäure mit Hydrochinon u. Phenol sind bedingt durch die Fähigkeit der Sulfinsäure, zu oxydieren und zu reduzieren; bei der Einw. von Chinon (B. von Dihydroxydiphenylsulfon) ist dieses der reduzierte, die Benzolsulfinsäure der oxydierte Anteil. — 3. Die einfachste Erklärung der B. von *Dianilinochinon* aus Anilin u. Chinon liegt in der Annahme, daß in der Lsg. zunächst ein aus 2 Mol. Anilin u. 3 Mol. Chinon bestehendes „KEKULÉsches Doppelmolekül" gebunden wird, u. daß durch den Zerfall in Dianilinochinon u. Hydrochinon die größte Entropiezunahme dieses Systems erreicht wird. — 4. Die Einw. von Acetylchlorid u. -bromid auf Chinon ist der von Halogenwasserstoff analog; die Zerlegung des Acetylhalogens wird durch die Verwandtschaft des Chinons einerseits zu Acetyl, andererseits zu Halogen bedingt, wobei zunächst Hydrochinondiacetat und Halogenchinon entstehen, und durch weitere Einw. des Reagens auf das letztere entsteht ein Gemisch von Mono- und Dihalogenhydrochinondiacetat. — 5. Chinondichlorid lagert sich nicht freiwillig in 2,3-Dichlorhydrochinon um. Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Hydrochinon wirkt ersteres zunächst oxydierend unter B. von Chinon, dann liefert es das Halogen zur B. von Chinondichlorid und wirkt nur langsam, gleichzeitig oxydierend und reduzierend, auf dieses unter B. von Dichlorhydrochinon ein.

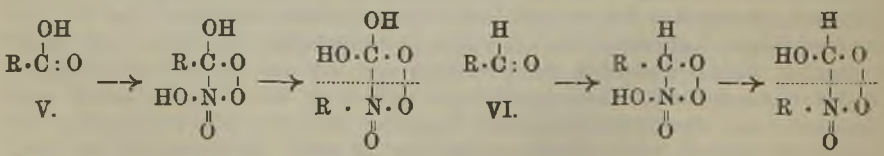
6. Die Oxydation von *Thiophenochinon* zu Dithiophenylchinon durch POSNER (l. c.), worauf die Beweisführung der Konstitution des ersteren gegründet wird, war in Wirklichkeit die Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon, da Thiophenochinon in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln sofort in seine Komponenten zerfällt. Mit der von POSNER befürworteten Struktur des Thiophenochinons stehen auch die Eigenschaften des Körpers im Widerspruch. — 7. Gegen die Auffassung des *Phenochinons* als Diphenoxydiketohexamethylen spricht, daß dieser Formulierung eine chinoide Struktur nicht zukommt, und daß p-Diketohexamethylen und seine sämtlichen Derivate farblos sind. — Die Auffassung des Phenochinons, sowie des Thiophenochinons und ähnlicher Verbb. als aus den Komponenten bestehende, lockere Additionsprodd., deren Stuktur nicht numerisch durch Änderungen der Valenzen zum Ausdruck kommen kann, d. h. als sogenannte Doppelmoleküle, ist die einzige, die mit den Eigenschaften dieser Klasse von Verbb. übereinstimmt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 418—40. 26/4.) HÖHN.

**M. Padoa**, *Versuche über die Phototropie einiger Phenylhydrazone.* Um etwaige Beziehungen zwischen Phototropie und Polymorphismus aufzufinden, hat Vf. Krystallmischungen untersucht, die aus einem phototropischen und einem nicht phototropischen Körper bestanden, welch letzterer aber mit dem ersteren feste Lsgg. zu bilden imstande war. Derartige Körper sind z. B. das Phenylhydrazon eines Aldehyds und das Additionsprodukt desselben Aldehyds mit Benzylamin, wie $C_6H_5NHN:CHC_6H_5$ und $C_6H_5CH_2N:CHC_6H_5$. In allen Fällen zeigten die festen Lsgg. im Lichte ein anderes Verhalten als die reinen phototropischen Substanzen. — Das *Phenylhydrazon des Benzaldehyds*, aus Phenylhydrazin und Benzaldehyd

bereitet, bildet Krystalle (aus A.), F. 155°, das *Benzalbenzylamin*, aus Benzaldehyd und Benzylamin, zeigt $Kp._{20}$ 205°. Kryoskopische Beetst. des letzteren im Phenylhydrazon, dessen kryoskopische Konstante in Diphenyl, Triphenylmethan und Naphthalin im Mittel K zu 112,9 ermittelt wurde, ergaben statt des ber. Mol.-Gew. 195 für $C_6H_5CH_2N:CHC_6H_5$ 214,2, bezw. 218,2, so daß also feste Lsgg. dieser beiden Verbb. anzunehmen sind. Während sich reines Phenylhydrazon rasch an der Sonne färbt u. lange Zeit braucht, um im Dunkeln seine Färbung wieder zu verlieren, rötete ein Gemisch des Phenylhydrazons mit Benzalbenzylamin (4,6 %) sich an der Sonne, aber veränderte sich bald im Dunkeln u. war in 1 Stde. wieder weiß. Bei Ggw. von 1 % Benzalbenzylamin ging die an der Sonne eintretende Rötung im Dunkeln fast vollständig in 24 Stdn. zurück, jedenfalls schneller als bei reinem Phenylhydrazon. Während letzteres für sich allein bei langsamem Erhitzen im diffusen Lichte bei 115—120° völlig entfärbt wird, tritt dies bei der 1 %ig. festen Lsg. bei 95—100°, bei der 3 %ig. bei 80—85° ein. — Zur Darst. fester Lsgg. von *Benzaldehydphenylhydrazon*, $C_6H_5CH:NNHC_6H_5$, mit *Diazoaminobenzol*, $C_6H_5N:NNHC_6H_5$, wurden 1 g des ersteren und 0,4 g des letzteren in etwa 30 ccm Lg. gel. und so ein Gemisch des Phenylhydrazons mit 4,92 % der Diazoverb. gewonnen; analog wurde ein Gemisch mit 1,57 % der Diazoverb. bereitet. Die erstere Mischung, dunkelgelbes Pulver, war absolut unempfindlich gegen Licht, die zweite Mischung, hellgelbes Pulver, färbte sich ziemlich schwach und war nach 24 Stunden wieder entfärbt. — *Phenylhydrazon des Anisaldehyds*, $CH_3OC_6H_4CH:NNHC_6H_5$, Krystalle (aus A.), F. 120—121°, wurde mit dem *Anisylidenbenzylamin*, $CH_3OC_6O_4CH:NCH_2C_6H_5$, gemischt, das aus äquimolekularen Mengen von Anisaldehyd und Benzylamin gewonnen wurde; weiße Krystalle (aus PAe.), F. 33°. Das reine Phenylhydrazon färbt sich am Lichte violett, bei Ggw. von 1 % des Benzylamins tritt die Färbung rascher und intensiver auf, es entfärbt sich aber auch rascher, wenn auf 55—60° erhitzt, im Vergleich zum reinen Phenylhydrazon. Körper, die mit dem phototropen Körper keine festen Lsgg. geben, haben, geschm. mit diesem, keinen Einfluß auf das Verhalten am Licht. Dagegen üben Körper, die mit dem phototropen Körper feste Lsgg. zu bilden vermögen, auf die Fähigkeit derselben, sich im Lichte zu färben, eine negative oder positive Wrkg. aus. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 694—99. 20/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH Cöthen

**Arthur Henry Salway**, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf die Äther aromatischer Oxyaldehyde.* Myristicinaldehyd (I.) wird durch k., rauchende $HNO_3$ zum Teil in Nitromyristicinaldehyd (II.), zum Teil aber in 5-Nitro-1-methoxy-2,3-methylendioxybenzol (III.) verwandelt. Die Konstitution des letzteren, das durch Ersetzung der Aldehydgruppe durch die Nitrogruppe entstanden ist, folgt aus der Identität seines Reduktionsprod. mit dem aus Myristicinsäureamid durch unterhalogenigsaures Salz dargestellten Amin (IV.). Ebenso wird Myristicinsäure unter gleichen Be-




dingungen teils direkt, teils unter Verdrängung von Carboxyl nitriert; in letzterem Falle entsteht dasselbe Prod. wie aus dem Aldehyd. Bei dieser Ersetzung der

Aldehyd- oder Säuregruppe handelt es sich sicher nicht um eine gewöhnliche $CO_2$-Abspaltung, da aus dem Aldehyd keine S. erhalten wird, die doch in diesem Falle Zwischenprod. sein müßte. Es scheint vielmehr das den beiden Gruppen gemeinsame Carbonyl der Träger dieser eigentümlichen Rk. zu sein, deren Verlauf man sich vielleicht so denken kann, daß ein Salpetersäureadditionsprod. eine Art BECKMANNscher Umlagerung erleidet; das Prod. derselben zerfällt dann in Nitrokörper und Kohlensäure, bezw. Ameisensäure, je nachdem das Ausgangsmaterial S. (V.) oder Aldehyd (VI.) war; die Ameisensäure wird natürlich sofort oxydiert. Dieselben Erscheinungen beobachtet man auch beim Piperonal und Vanillinmethyläther, dagegen wird Anisaldehyd nur in Nitroanisaldehyd übergeführt; offenbar ist auch das von GINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 108) beschriebene Nitroprod., F. 116°, des Apiolaldehyds, dem keine Formel erteilt werden konnte, *Dinitroapion*, das durch Ersetzung der Aldehydgruppe u. gleichzeitige Nitrierung entstanden ist. Aus diesen Angaben u. den Ausbeuteverhältnissen läßt sich herleiten, daß die Anhäufung der Äthergruppen die Eliminierung der Aldehydgruppe befördert.

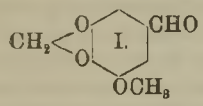
Experimentelles. Man trägt *Myristicinaldehyd* bei 0° in 7 Tle. $HNO_3$ (D. 1,42) ein, läßt die bald $CO_2$ entwickelnde Lsg. 1 Stde. bei 0° stehen, gießt sie dann in Eiswasser und schüttelt den mit W. gewaschenen Nd. mit wss. Natriumdisulfit; der in Lsg. gegangene *Nitromyristicinaldehyd*, $C_9H_7O_6N$ (II.) wird durch verd., wss. NaOH wieder abgeschieden, er bildet farblose Nadeln aus A., F. 131—132°, ll. in organischen Fll. außer PAe., wird am Licht schnell gelb; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Nitromyristicinsäure (s. unten). Der in wss. $NaHSO_3$ unl. Teil des Prod. (60,6 % des angewandten Aldehyds) ist *5-Nitro-1-methoxy-2,3-methylendioxybenzol*, $C_8H_7O_5N$ (III.), fast farblose Nadeln aus A., F. 143—144°, ll. in A., Essigester, Bzl.; sublimiert leicht; beim Erwärmen mit alkob. KOH entsteht *5-Nitro-1-oxy-2,3-methylendioxybenzol*, gelbe Nadeln aus W., F. 94°, das sich mit tiefroter Farbe in Alkali löst.

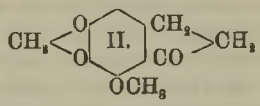
*Myristicinsäurechlorid*, $C_9H_7O_4Cl$, aus je 1 Mol. Myristicinsäure und $PCl_5$ bei kurzem Erhitzen auf 100°, farblose Nadeln aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 105°, Kp.$_{20}$ 189—190°. — *Myristicinsäureamid*, $C_9H_9O_4N$, aus dem Chlorid beim Schütteln seiner Lsg. in Bzl. mit konz., wss. $NH_3$, Nadeln mit 1 $H_2O$ aus W., F. 184°, ll. in h. A., wl. in W. — *5-Amino-1-methoxy-2,3-methylendioxybenzol*, $C_8H_9O_3N$ (IV.), aus Myristicinsäureamid bei mehrstdg. Schütteln mit der berechneten Menge einer frischen Lsg. von NaOCl und darauffolgendem kurzem Erhitzen auf 100° oder aus 5-Nitro-1-methoxy-2,3-methylendioxybenzol bei 1-stdg. Erwärmen mit 5 Tln. $SnCl_2$ und 15 Tln. konz. HCl, Zers. des abgeschiedenen Zinndoppelsalzes durch $H_2S$ und Zusatz von $Na_2CO_3$ zur eingeengten wss. Lsg., farblose Blättchen aus W., F. 85—86°, ll. in Bzl., Ä., Chlf., Essigester, A., wl. in PAe. Chlorhydrat, farblose Nadeln aus verd. A., zers. sich bei ca. 245°. — *Benzoylderivat*, $C_{15}H_{13}O_4N$, farblose Nadeln aus A., F. 128—129°.

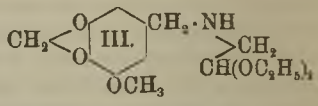
Aus 5 g *Piperonal* u. 50 ccm $HNO_3$ (D. 1,41) entstehen bei 0° ca. 70 % *Nitropiperonal*, gelbe Nadeln aus einem Gemisch von A. und Essigester, F. 98° und ca. 30 % *4-Nitro-1,2-methylendioxybenzol*, $C_7H_5O_4N$, gelbe Nadeln aus A., F. 145°. — *Vanillinmethyläther* liefert unter gleichen Bedingungen 94 % *Nitrovanillinmethyläther* und 6 % *4-Nitroveratrol*, $C_8H_9O_4N$, tiefgelbe Nadeln aus A., F. 96°. — *Anisaldehyd* liefert ausschließlich *Mononitroanisaldehyd*, farblose Nadeln aus A., F. 84°; *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, F. 132°. — Beim Eintragen von 20 g Myristicinsäure bei 0° in 300 ccm $HNO_3$ (D. 1,41) beginnt bald eine lebhafte $CO_2$-Entw; das durch W. zur Abscheidung gebrachte Prod. kann mit $Na_2CO_3$ in einen neutralen Teil, 5-Nitro-1-methoxy-2,3-methylendioxybenzol (57,5 % Ausbeute) und einen sauren Teil, *Nitromyristicinsäure*, $C_9H_7O_7N$, gelbe Nadeln aus Eg., F. ca. 245° (Zers.), ll. in A., Essigester, Eg., wl. in Bzl., Chlf., h. W. (33/5 % Ausbeute), zerlegt werden. (Journ.

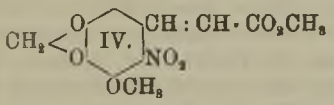
Chem. Soc. London **95**. 1155—65. Juni. London, E. C. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

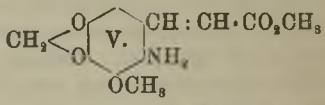
**Arthur Henry Salway**, *Die Synthese von Verbindungen, die mit dem Kotarnin verwandt sind.* Ausgehend von Myristicin wurde eine Reihe von Verss. angestellt, die eine Synthese des Kotarnins zum Ziele hatten. Dieses wurde indessen nicht erreicht. Denn das aus Myristicinaldehyd (I.) über die entsprechende Zimtsäure dargestellte Methoxymethylendioxy-$\alpha$-hydrindon (II.) bildet ein Oxim, das sich der BECKMANNschen Umlagerung zum Dihydroisochinolin entzieht, während das Myristicinylaminoacetal (III.) bei Verss. zu einer inneren Kondensation völlig verharzt wurde. Schließlich wurde aus Nitromyristicinaldehyd (vgl. vorst. Ref.) der 2-(6-)Nitro-3-methoxy-4,5-methylendioxyzimtsäuremethylester (IV.) dargestellt, der nach der Reduktion zum Amin (V.) in 2-Keto-8-(5-)methoxy-6,7-methylendioxy-1,2-dihydrochinolin (VI.) umgewandelt wurde. Da aus diesem ein monomolekulares Reduktionsprod. nicht dargestellt werden konnte, wurde es methyliert. Das N-Methylderivat lieferte dann bei der Reduktion Oxyisokotarnin (VII.), dessen weitere Reduktion zum Isokotarnin nicht möglich war.

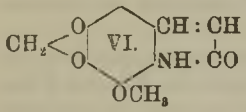


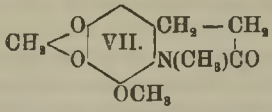



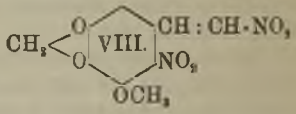




Experimentelles. Zur Darst. von *Myristicinaldehyd* erhitzt man 5 Tle. Myristicin aus Muskatnußöl 24 Stdn. mit einer Lsg. von 4 Tln. KOH in 15 Tln. A. auf dem Wasserbade u. versetzt dann 10 g des hierbei entstandenen Isomyristicins, in W. emulgiert, bei 60—65° unter Schütteln allmählich mit 20 g $KMnO_4$, in 500 ccm W. gel., kühlt dann ab, filtriert, wäscht den Mn-Nd. mit k. W., trocknet ihn auf Ton, extrahiert ihn im Soxhlet mit Chlf. und wäscht den Extrakt gut mit Ä.; aus dem Filtrat des Mn-Nd. erhält man beim Ansäuern die als Nebenprod. entstehende Myristicinsäure. — *3-Methoxy-4,5-methylendioxyzimtsäure*, $C_{11}H_{10}O_5$ = $CH_2<(O)_2>C_6H_2(OCH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$, aus 150 g Myristicinaldehyd, in 400 g Essigester gel., und 37,5 g feinverteilten Na; nach beendeter Rk. läßt man bei gewöhnlicher Temp. einige Zeit stehen, hydrolysiert mit überschüssigem alkoh. KOH, verjagt den A., fügt W. hinzu, zieht mit Chlf. aus und säuert die alkal. Lsg. mit verd. $H_2SO_4$ an; farblose Nadeln aus Eg., F. 228° (Zers.), nach dem Sintern bei 220°, ll. in h Eg., wl. in sd. A., swl. in Ä., unl. in W. — *$\beta$-3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenylpropionsäure*, $C_{11}H_{12}O_5$ = $CH_2<(O)_2>C_6H_2(OCH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, aus 50 g 3-Methoxy-4,5-methylendioxyzimtsäure, in verd. NaOH gel., bei der Reduktion mit 800 g 4%ig. Na-Amalgam unter zeitweiligem Abstumpfen des Alkalis durch HCl und schließlichem Ansäuern der Lsg., farblose Warzen aus einem Gemisch von Bzl. und wenig A., F. 124—125°, wl. in Bzl., PAe., Chlf., ll. in Ä., Essigester, h. W., sll. in A., Aceton, Eg. — *Methoxymethylendioxy-$\alpha$-hydrindon*, $C_{11}H_{10}O_4$ (II.), aus 20 g $\beta$-3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenylpropionsäure, in 300 ccm sd. Bzl. gel., und 100 g $P_2O_5$ bei mehrstdg. Erhitzen auf dem Wasserbade u. Zers.

der dunkelroten P-Verb. mit Eiswasser; die wss. Lsg. zieht man mit Ä. aus und wäscht die äth. Lsg. mit NaOH und W.; farblose Nadeln aus A., F. 141—142°, ll. in Ä., Bzl. — *Oxim*, $C_{11}H_{11}O_4N$, farblose Nadeln aus A., zers. sich bei ca. 250°, swl. in h. A., Essigester, unl. in Bzl., Ä., Chlf., PAe., ist gegen $PCl_5$ in Ä. beständig, wird aber durch andere Umlagerungsmittel anscheinend weitgehend zers.

*Myristicinalaminoacetal*, $C_{15}H_{21}O_5N = CH_2<(O)_2>C_6H_2(OCH_3)CH:N\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, aus 20 g Aminoacetal und 27 g Myristicinaldehyd bei 2-stdg. Erhitzen auf 100°, farbloses, zähes Öl, Kp.$_{15}$ 234°, Kp.$_{25}$ 244°, mischbar mit Ä., A., Chlf., wl. in PAe., wird durch SS. sehr schnell in die Komponenten gespalten. — Bei der Reduktion von 20 g Myristicinalaminoacetal, in verd. A. gel., mit zweimal 4 g amalgamierten Al-Spänen entstehen die durch PAe. voneinander zu trennenden *Verb.* $C_{30}H_{44}O_{10}N_2$, farblose Nadeln aus einem Gemisch von Bzl. u. PAe., F. 128°, ll. in organ. Fll., außer PAe., u. *Myristicinylaminoacetal*, $C_{15}H_{23}O_5N$ (III.), farbloses Öl, Kp.$_{27}$ 240°, mischbar mit Bzl., A., Ä., Essigester, wl. in PAe., wird beim Erwärmen der mineralsauren Lsgg. schnell zers. $C_{15}H_{23}O_5N\cdot HCl$, farblose Tafeln aus einem Gemisch von Essigester und A., F. 133° (Zers.), ll. in A., W., unl. in Essigester. — 10 g *3-Methoxy-4,5-methylendioxyzimtsäure* lösen sich in 50 ccm $HNO_3$ (D. 1,41) unter Kühlung mit einer Kältemischung zu einer tiefroten Fl., die bald $CO_2$ zu entwickeln beginnt; nach ½ Stde. gießt man die Lsg. in Eiswasser, nimmt den Nd. in Ä. auf und wäscht die äth. Lsg. mit NaOH; die äth. Lsg. hinterläßt *ω-2-(6-)Dinitro-3-methoxy-4,5-methylendioxystyrol*, $C_{10}H_8O_7N_2$ (VIII.), citronengelbe Nadeln aus A., F. 148°, ll. in organ. Lösungsmitteln; ist schwach sauer; liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Nitromyristicinsäure; ist aus der Zimtsäure durch Ersetzung von Carboxyl durch die Nitrogruppe (vgl. vorst. Ref.) entstanden. — Die hiernach durch direkte Nitrierung nicht zugängliche *2-(6-)Nitro-3-methoxy-4,5-methylendioxyzimtsäure*, $C_{11}H_9O_7N$, entsteht aus 50 g Nitromyristicinaldehyd bei 6-stdg. Erhitzen mit 26 g geschm. Natriumacetat und 100 ccm Essigsäureanhydrid auf 160°; die ammoniakal. Lsg. des Prod. wird mit Ä. gewaschen und angesäuert; gelbe Tafeln aus Eg.; die bei 260° verkohlen, wl. in A. — *Methylester* (IV.), aus der S. u. Methylalkohol bei 1½-stdg. Einleiten von HCl in die h. Mischung, gelbe Nadeln aus einem Gemisch von A. und Essigester, F. 192°. — *Äthylester*, gelbe Nadeln, F. 166°.

3 g 2-(6-)Nitro-3-methoxy-4,5-methylendioxyzimtsäuremethylester verwandeln sich bei ½-stdg. Erwärmen mit einer Lsg. von 12 g $SnCl_2$ in 36 ccm konz. HCl in ein Chlorhydrat, aus dem NaOH *2-(6-)Amino-3-methoxy-4,5-methylendioxyzimtsäuremethylester*, $C_{12}H_{13}O_5N$ (V.), gelbe Nadeln aus A., F. 153°, l. in A., Chlf., Essigester, freimacht; die Lsgg. in SS. sind farblos. — Bei der Hydrolyse mit verd. HCl entsteht *2-Keto-8-(5-)methoxy-6,7-methylendioxy-1,2-dihydrochinolin*, $C_{11}H_9O_4N$ (VI.), Nadeln mit ½ $H_2O$ aus W., F. 181—182°, ll. in h. A., Chlf.; aus der Lsg. in konz. HCl krystallisiert das Chlorhydrat in farblosen Blättchen, die sich bei 225° zers. u. durch W. hydrolysiert werden; aus der Lsg. in konz., wss. NaOH wird es durch W. gefällt. — Bei der Reduktion von 2 g des Dihydrochinolins, in verd. A. gel., mit 200 g 3½%ig. Na-Amalgam scheidet sich eine *Verb.* $(C_{11}H_{10}O_4N)_X$ ab, farblose Nadeln aus Eg., die bis 310° nicht schm., unl. in Essigester, Chlf., A., Ä., SS., Basen; aus der roten, alkal. Fl. fällt nach dem Verjagen des A. verd. HCl *Verb.* $(C_{11}H_{10}O_4N)_X$, farblose Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 290°, swl. in W., A., l. in Chlf.; beim Reduzieren in Essigsäure entstehen dieselben Prodd. — *8-(5-)Methoxy-6,7-methylendioxycarbostyrilmethyläther*, $C_{12}H_{11}O_4N$, aus Ketomethoxymethylendioxydihydrochinolin u. $CH_3J$ beim Erhitzen in Chlf. mit trocknem $Ag_2O$; die filtrierte Lsg. wird mit NaOH u. W. gewaschen und eingedampft; Nadeln aus A., F. 113°, wl. in h. W.; das Chlorhydrat ist in verd. wss. Lsg. beständig; wird beim Erhitzen mit konz. HCl verharzt. Liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit $CH_3J$ auf 120° *2-Keto-8-(5-)methoxy-6,7-methylendioxy-1-methyl-1,2-dihydrochinolin*, $C_{12}H_{11}O_4N$, das auch aus

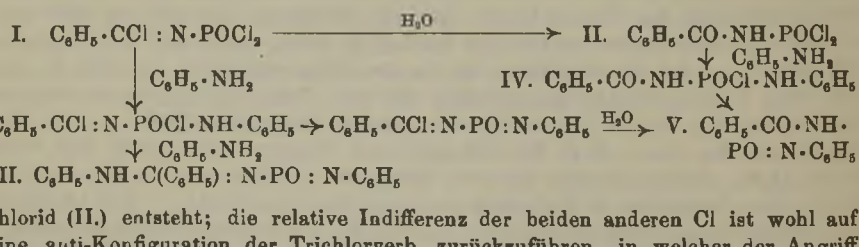
der Stammverb. bei mehrstdg. Erhitzen mit $CH_3J$ in Ggw. von Natriummethylat entsteht; farblose Nadeln aus A., F. 179°, unl. in verd. HCl. — 1 g diese Verb., in verd. A. gel., liefert bei der Reduktion mit 200 g 3%ig. Na-Amalgam neben einem sich abscheidenden, hochmolekularen Prod., Prismen aus A., F. 280°, *Oxyisokotarnin* [2-Keto-8 (5-)methoxy-6,7-methylendioxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin], das aus dem angesäuerten Filtrat nach Vertreiben des A. mit Wasserdampf durch Alkali abgeschieden und mit Ä. gesammelt wird; $C_{12}H_{13}O_4N$ (VII.) bildet Tafeln aus verd. A., F. 113°, ll. in A., Chlf., Ä., wl. in h. W.; ist nur schwach basisch; konnte nicht weiter reduziert werden. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1204—20. Juni. London. E. C. THE WELLCOME Chemical Research Lab.) FRANZ.

**N. Bunge**, *Über die Einwirkung von Jod auf Benzoesäure und Salicylsäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 456; C. **82**. 359; Monatshefte f. Chemie **14**. 81; C. **93**. I. 636.) Vf. versuchte, ob durch Einw. von Jod auf Silbersalze von SS. der aromatischen Reihe, ähnlich wie SIMONINI es beobachtet hatte, labile Zwischenprodd. sich bilden, was auch bei der Benzoesäure beobachtet wurde, bei der Salicylsäure aber nicht. — Durch Einw. von Jod auf benzoesaures Ag mit u. ohne Benzol als Lösungsmittel entstand die *Verbindung* $(C_6H_5CO)_2O \cdot AgJO$, kleine Prismen; ll. in h. Bzl.; wird von Feuchtigkeit zu Benzoesäure zersetzt; mit $NH_3$ tritt Schwarzfärbung auf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 455—60 2/5. [27/2.] Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

**Arthur Walsh Titherley** und **Elizabeth Worrall**, *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzamid* (vgl. STEINKOPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3571; C. **1908**. II. 1684). Die Rk. zwischen Phosphorpentachlorid und *Benzamid* scheint in der Kälte ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und $\alpha$-Chlorbenzimid, $C_6H_5 \cdot CCl : NH$, zu liefern, da zunächst nur 1 Mol. HCl entwickelt wird; die Isolierung des reinen $\alpha$-Chlorbenzimids war aber bei seiner großen Tendenz, in Benzonitril und HCl zu zerfallen, nicht möglich. Offenbar ist aber das $\alpha$-Chlorbenzimid selbst ein Zerfallsprod. des nur vorübergehend existierenden $\alpha,\alpha$-Dichlorbenzylamins, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH_2$; denn wenn man den Vers. bei 50° oder in Ggw. von Chlf. oder Bzl. ausführt, so tritt die Abspaltung von HCl aus der Molekel gegen eine Umsetzung des primären Prod. mit $POCl_3$ zurück, welche im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH_2 + POCl_3 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot POCl_2 + HCl$$

zu $\alpha,\alpha$-Dichlorbenzylphosphamidsäurechlorid führt, das unter Abspaltung von HCl in $\alpha$-Chlorbenzalphosphamidsäurechlorid (I.) übergeht. In diesem wird durch W. zunächst nur das am C stehende Cl eliminiert, wobei Benzoylphosphamidsäure-




chlorid (II.) entsteht; die relative Indifferenz der beiden anderen Cl ist wohl auf eine anti-Konfiguration der Trichlorverb. zurückzuführen, in welcher der Angriff des W. auf diese durch die Phenylgruppe sterisch gehindert wird. Beide Phosphamidsäurechloride reagieren mit Anilin, indem zunächst ein am P stehendes Cl durch den Anilinrest ersetzt wird, während das zweite nur als HCl abgespalten werden kann. Aus $\alpha$-Chlorbenzalphosphamidsäurechlorid erhält man so schließlich Phenyl-

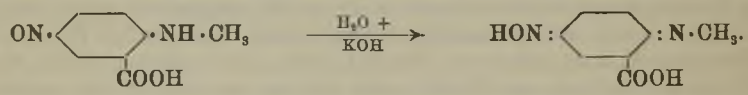
iminophosphorylphenylbenzamidin (III.), während Benzoylphosphamidsäurechlorid Benzoylaminoanilinophosphorylchlorid (IV.) u. Phenyliminophosphorylbenzamid (V.) liefert. Die Nomenklatur dieser Verbb. gründet sich auf den Zusammenhang mit der Phosphorsäure, in die sie bei der totalen Hydrolyse übergehen; STEINKOPF hat die von ihm dargestellten analogen Verbb. als Derivate der Phosphorigsäure aufgefaßt.

Experimentelles. Bei 8° entwickelt sich aus 1,5 g Benzamid und 2,6 g $PCl_5$ 1 Mol. HCl; die entstandene gelbliche Fl. liefert mit W. Benzonitril u. $H_3PO_4$, beim Erhitzen auf 50° Benzonitril und $POCl_3$; durch PAe. wird ein Öl gefällt, das aus unreinem *α-Chlorbenzimid* bestehen kann u. mit W. Benzonitril, Benzoylphosphamidsäure und eine geringe Menge eines Phosphorigsäurederivats des Dibenzamids liefert. — Bei 50° werden 2 Mol. HCl entwickelt; das ölige Prod. besteht aus Benzonitril, $POCl_3$ und α-Chlorbenzalphosphamidsäurechlorid als Hauptprod., das nicht rein erhalten, aber durch die beim Stehen an der Luft eintretende B. von Benzoylphosphamidsäurechlorid nachgewiesen werden konnte. — *α-Chlorbenzalphosphamidsäurechlorid*, $C_7H_5ONCl_3P$ (I.) wird ziemlich rein als Öl erhalten, wenn man $PCl_5$ u. Benzamid in Ggw. von wenig Chlf. oder Bzl. bei 50° reagieren läßt und dann das Prod. im Vakuum auf 60° erhitzt. — *Benzoylphosphamidsäurechlorid*, $C_7H_5O_2NCl_2P$ (II.), aus einem innigen Gemisch von 24,2 g Benzamid und 41,8 g $PCl_5$ bei schnellem Behandeln mit 100 g Bzl., Erhitzen auf 50° während 20 Min. und 12-stdg. Stehen des Prod. an der Luft, farblose Tafeln, F. 110—115°, zers. sich schon zum Teil unter 100°, unl. in k. Bzl., PAe., wl. in h. Bzl., k. A., Ä., Chlf., l. in Aceton; gegen k. W. beständig; zerfällt bei 120° schnell in $POCl_3$, HCl, Benzonitril und Phosphorsäure; zers. sich in h. Lsgg. in Ggw. von Feuchtigkeit zu Benzoylphosphamidsäure, beim Kochen mit W. in HCl, $H_3PO_4$ und Benzamid; liefert mit Alkalien, $NaHCO_3$ oder Natriumacetat sofort Salze der Benzoylphosphamidsäure.

5 g Benzoylphosphamidsäurechlorid, in 30 ccm W. suspendiert, geben beim Verreiben mit 8 g Anilin *Phenyliminophosphorylbenzamid*, $C_{13}H_{11}O_2N_2P$ (V.), farblose Nadeln aus A., F. 226°, wl. in A., Ä., Bzl., $CCl_4$, zl. in Aceton, Chlf., Methylalkohol; da es l. in verd. wss. NaOH, aber unl. in wss. $Na_2CO_3$ ist, müssen die Salze von der tautomeren Form $C_6H_5 \cdot C(OH) : N \cdot PO : N \cdot C_6H_5$ abgeleitet werden, da $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : P(OH) : N \cdot C_6H_5$ eine in $Na_2CO_3$ l. S. sein müßte. — Beim Schütteln von 4,8 g Benzoylphosphamidsäurechlorid mit 50 ccm absol. Ä. und 7 g Anilin entsteht neben dem mit W. zu entfernenden Anilinchlorhydrat *Benzoylaminoanilinophosphorylchlorid*, $C_{13}H_{12}O_2N_2ClP$ (IV.), Nadeln aus A., F. 176°, zl. in Methylalkohol, A., Aceton, wl. in Ä., Bzl., Chlf.; Anilin spaltet HCl ab; löst sich unter Zers. in wss. NaOH; aus dieser Lsg. scheiden SS. farblose Nadeln, F. 162°, ab, die vielleicht Säure $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(NH \cdot C_6H_5) \cdot OH$ sind. Aus der äth. Mutterlauge gewinnt man beim Eindampfen neben dem in 1%ig. NaOH ll. Phenyliminophosphorylbenzamid eine weniger l. Substanz, die vielleicht $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$ ist und leicht in Phenyliminophosphorylbenzamid übergeht. — *Benzoylphosphamidsäure*, $C_7H_8O_4NP = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(OH)_2$, aus Benzoylphosphamidsäurechlorid beim Eindunsten der Lsg. in Aceton in Ggw. der berechneten Menge W., Krystalle aus einem Gemisch von Methylalkohol und etwas Bzl., F 157—158°, ll. in W., A., wl. in Aceton, unl. in Bzl., Ä., Chlf., Essigester; beim Kochen mit W. entsteht $H_3PO_4$ und Benzamid. — *Phenyliminophosphorylphenylbenzamidin*, $C_{19}H_{16}ON_3P$ (III.), entsteht bei Zusatz von Anilin zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von α-Chlorbenzalphosphamidsäurechlorid in Bzl.; nach 48 Stdn. läßt man die filtrierte Lsg. 12 Stdn. in einer offenen Schale stehen; Nadeln aus A., F. 227—228°, wl. in A., Methylalkohol, Chlf., unl. in Ä., Bzl., $CCl_4$, zl. in Aceton. (Journ. Chem. Soc London 95. 1143—54. Juni. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

**A. J. Van Peski jr.**, *Über die Verseifung des Phenylisonitroacetonitrils zum Amid mittels Wasserstoffsuperoxyd.* Veranlaßt durch STEINKOPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 619; C. **1909**. I. 911), berichtet Vf. über die Darst. und einige Eigenschaften des Natriumphenylisonitroacetamids. Zur Verseifung erwärmt man das *Natriumphenylisonitroacetonitril* (aus Benzylcyanid und Äthylnitrat in Ggw. von Na-Äthylat) mit etwas mehr als der berechneten Menge 3%ig. $H_2O_2$-Lsg. + NaOH unter Schütteln auf 40—50° und läßt über Nacht stehen. Durch teilweises Konzentrieren der Lsg. erhält man das Na-Salz des Phenylisonitroacetamids; weiße Stäbchen aus A.; wl. in A.; die Lsg. wird durch alkoh. $FeCl_3$ rotbraun; durch verd. HCl scheidet sich aus der k., wss. Lsg. das Phenylisonitroacetamid(?) ölig aus; es zers. sich sehr schnell. — Gibt man zu der mit $H_2O_2$ behandelten Lsg. des Natriumphenylisonitroacetonitrils die berechnete Menge Br, so entsteht das Amid, $C_6H_5 \cdot CBr(NO_2)CO \cdot NH_2$; weiße Nädelchen aus Bzl.; F. 113°; liefert beim Erhitzen über den F. unter N- u. Br-Abspaltung *Phenylglyoxylsäureamid* (CLAISEN). — Die Verseifung mit $H_2O_2$ ist demnach ein ausgezeichnetes Mittel zur Darst. von Amiden, die sonst nicht oder nur schwer zugänglich sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2763—64. 24/7. [12/7.] Delft. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

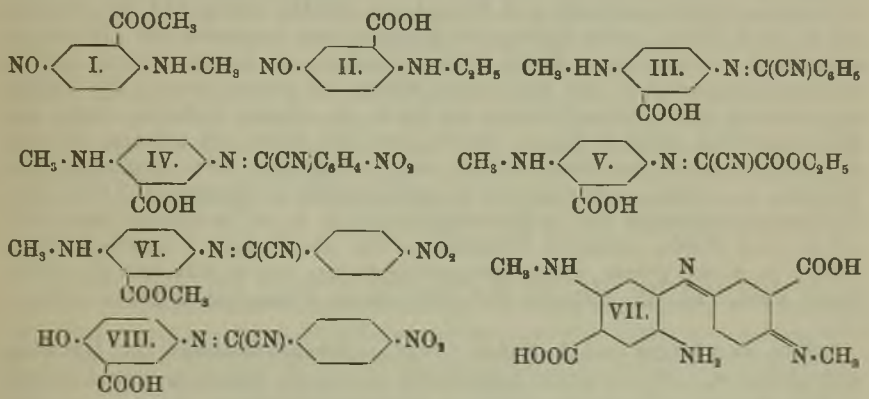
**J. Houben, Walter Brassert** und **Leo Ettinger**, *Über aromatische Nitrosoverbindungen, Azomethincarbonsäuren und die Darstellung der Chinonoximcarbonsäure.* Beim Kochen mit Alkalien liefert 5-Nitroso-N-methylanthranilsäure unter Abspaltung von Methylamin eine S. von der Zus. der *p-Nitrosophenol-* oder *p-Chinonoximcarbonsäure* (HOUBEN, BRASSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4739; C. **1908**. I. 360). Offenbar verläuft die Rk. analog der Zers. des p-Nitrosodimethylanilins durch Alkali. Bis zur endgültigen Aufklärung der Verhältnisse bezeichnen Vff. die S., wie bisher, als Chinonoximcarbonsäure. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die 5-Nitrosomethylanthranilsäure in wss.-alkal. Lsg. sich folgendermaßen umlagert:




Dafür spricht der beim Lösen in Alkali eintretende Farbenumschlag von Smaragdgrün in Schwarzbraun (in wasserfreiem, alkoh. Alkali bleibt die grüne Farbe erhalten); auch das chemische Verhalten steht im Einklang mit dieser Annahme. Die Leichtigkeit, mit der die Methylaminabspaltung erfolgt, ist vielleicht mit der Auffassung der S. als Chinonimidoximcarbonsäure zu erklären. Wenn die S. in alkal. Lsg. ein wirklicher Nitrokörper bliebe, so müßte sie sich leicht mit Verbb. kondensieren, die eine saure Methylengruppe enthalten (EHRLICH, SACHS), was indessen nur in geringem Maße der Fall ist. Arbeitet man dagegen, statt in wss.-alkal. Lsg., in A. in Ggw. von Na-Alkoholat, so verläuft die erwartete Rk. vollkommen glatt. Dabei ist zu bemerken, daß die EHRLICH-SACHSsche Kondensation sich überhaupt in wasserfreier Lsg. besser vollzieht, als in wasserhaltiger; es empfiehlt sich, statt NaOH Na-Äthylat oder -Methylat in absol. alkoh. Lsg. zu verwenden. — Auf diesem Wege gelang es, nicht nur die p-Nitrosoderivate der Alkylanthranilsäuren selbst, sondern auch die nitrosierten Ester in Azomethinverbb. überzuführen, ohne daß Verseifung eintrat; die grünen Ester verwandeln sich dabei fast momentan in leuchtend gelbe oder rote Verbb. — Ferner liefern die p-Nitrosäuren u. ihre Ester beim Erwärmen mit Anilinchlorhydrat, β-Phenylnaphthylamin, β-Äthylnaphthylamin, Diphenyl-m-phenylendiamin, Ditolylnaphthylendiamin, Toluylendiamin etc. in Eg. + HCl die mannigfaltigsten blauen, roten und violetten Farbstoffe. — Durch Mg oder Zn in $NH_3$ + $NH_4Cl$ entfärbt sich die 5-Nitrosomethylanthranilsäure bald und geht dann in einen intensiv blauen Farb-

stoff über. — Eine ergiebige u. bequeme Darstellungsweise für die 5-Nitrosomethylanthranilsäure fand man in der direkten Nitrosierung der Methylanthranilsäure in rauchender HCl. — Chinonoximcarbonsäure läßt sich sehr glatt gewinnen, wenn man bei der Zers. der Nitrosomethylanthranilsäure mit freien Alkalien arbeitet. Die Reaktivität der S. ist ähnlich wie bei der Nitrosomethylanthranilsäure.

*5-Nitrosomethylanthranilsäure;* man löst reine Methylanthranilsäure in rauchender HCl, kühlt mit Eiskochsalz, versetzt allmählich unter Umschütteln mit fein zerriebenem $NaNO_2$ und läßt 24 Stdn. stehen. Verreibt man das entstandene, getrocknete, gelbe Chlorhydrat mit W. + Soda (oder Na-Acetat), so erhält man die smaragdgrüne S.; Krystalle aus A. oder Eg.; nicht unbeträchtlich l. in h. W. — Chlorhydrat, l. in verd. HCl, wl. in konz. HCl; W. zers. unter Abscheidung der freien S. — *5-Nitroso-N-methylanthranilsäuremethylester* (I.) durch Einw. von Amylnitrit auf Methylanthranilsäuremethylester in k., mit HCl gesättigtem A. und Zers. des Chlorhydrats mit k. W., oder besser, durch Nitrosieren in konz. HCl mit $NaNO_2$; hellgrüne Nädelchen aus viel PAe. + wenig Lg. (auch aus h. Lg. umkrystallisierbar); F. 119° (korr.). — In analoger Weise gewinnt man den *5-Nitroso-N-methylanthranilsäureäthylester*, $NO \cdot C_6H_3(NH \cdot CH_3)CO_2C_2H_5$, grasgrüne Nädelchen aus A., besser aus Lg.; schm. bei 89° zu einer smaragdgrünen Fl.; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, auch beträchtlich in h. W., aus welchem es sich beim Erkalten in langen, seideglänzenden, grünen Fäden ausscheidet.




*5-Nitroso-N-äthylanthranilsäure* (II.) aus o-Äthylnitrosaminbenzoesäure (F. 90—91°) durch Umlagerung in k. A. + HCl; das zunächst gebildete Chlorhydrat verreibt man mit verd. Soda und fällt die Lsg. vorsichtig mit HCl. Auch durch Nitrosierung der Äthylanthranilsäure in k., rauchender HCl mit Natriumnitrit kann man II. gewinnen; hellgrüne, rektangulärprismatische Stäbchen aus Bzl.; glänzende, grüne Nädelchen aus viel h. W., verpufft bei ca. 152° unter Entw. brauner Dämpfe, beginnt aber schon von 140° an, sich langsam zu zers.; ll. in A. und Ä.; ist, namentlich im feuchten Zustande, sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, weshalb man zweckmäßig die Krystallisation aus Bzl. in $CO_2$-Atmosphäre vornimmt. Die S. ist weit empfindlicher als die 5-Nitroso-N-methylanthranilsäure, namentlich HCl gegenüber, durch die sie leicht in ein glänzendes, schwarzes Krystallpulver verwandelt wird. — *4-Methylamino-3-carboxyphenyl-μ-cyanazomethinphenyl* (III.), durch Kondensation von 5-Nitroso-N-methylanthranilsäure mit Benzylcyanid in A. + Na-Äthylat und Zers. des Na-Salzes in w. W. mit verd. HCl; gelbrote Krystalle aus absol. A.; F. 223—224°; wl. in k. Ä.; färbt Baumwolle in gelben Tönen. — Na-Salz, rote Nadeln aus A.

In gleicher Weise entsteht *4-Methylamino-3 carboxyphenyl-μ-cyanazomethin-4'-nitrophenyl* (IV.), wenn man 5-Nitrosomethylanthranilsäure mit p-Nitrobenzylcyanid kondensiert; dunkelrote Nadeln aus Eg.; F. 260°. Die S. löst sich noch weniger in Ä. als die vorhergehende; die Krystalle zeigen Dichroismus, indem sie gleichzeitig rot und violettblau schimmern; beim Erwärmen mit Mineralsäuren erfolgt leicht Spaltung in eine Methylphenylendiamincarbonsäure und p-Nitrobenzoylcyanid. — Na-Salz, dunkelrot. — *4-Methylamino-3 carboxyphenyl-μ cyanazomethincarbonsäureäthylester* (V.), durch Kondensation von 5-Nitrosomethylanthranilsäure mit Cyanessigester in A. mittels Na-Äthylat; rote Krystalle aus Bzl.; F. 203—204°. — *4-Methylamino-3-carbomethoxyphenyl-μ-cyanazomethin-4'-nitrophenyl* (VI.), aus 5-Nitrosomethylanthranilsäuremethylester u. p-Nitrobenzylcyanid in A. + Na-Äthylat; rotbraune, blauschimmernde Nadeln aus Eg., Lg., Bzl. oder A.; F. 200 bis 201°; ll. in w. Lg., Bzl., A.; wl. in Ä., PAe.

Löst man 5-Nitrosomethylanthranilsäure in $NH_3$ und gibt viel W., $NH_4Cl$ und Mg-Späne hinzu, so erfolgt unter $H_2$-Entw. Entfärbung, dann Dunkelblaufärbung. Die entstandene Verb. (VII.?) läßt sich nicht krystallisieren; sie bildet blaue Körner von kupferartigem Glanz; l. in h. Anilin und k. Eg. mit tiefblauer Farbe, sonst unl.; die Lsg. in Mineralsäuren ist rotblau; besitzt keinen erkennbaren F. Kleine Mengen der Substanzen färben große Quantitäten $NH_3$-Wasser tiefblau. — *Darst. der Chinonoximcarbonsäure* (gemeinsam mit **Erich Kellner**); man läßt 5-Nitrosomethylanthranilsäure in k. Natronlauge 12 Stdn. stehen und fällt langsam mit k., verd. $H_2SO_4$; grüne Nadeln oder Schuppen aus trockenem Bzl. Die so gewonnene S. ist beständiger als die früher erhaltene; in kleinen Mengen aus W. umkrystallisierbar; in Ä. und den meisten Mitteln mit grüner Farbe l.; Na-Disulfitlsg. reduziert leicht. Beim Titrieren ist die S. ihr eigener Indicator; durch den Farbenumschlag (Grün in Braun) erkennt man den Punkt, bei welchem sich das Mononatriumsalz quantitativ gebildet hat. — Ag-Salz, braun; explodiert beim Erhitzen. — *4-Oxy-3-carboxyphenyl-μ-cyanazomethin-4'-nitrophenyl* (VIII.?), aus Chinonoximcarbonsäure und p-Nitrobenzylcyanid in A. + Na-Äthylat beim Zers. mit k., verd. $H_2SO_4$; mattgelbe Krystalle aus Bzl. oder Toluol; F. unscharf 231 bis 236°; l. in A. mit grüner, in Eg. mit dunkler Farbe; unl. in PAe. und Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2745—59. 24/7. [7/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

**Eug. Bamberger** und **A. Fodor**, *Über o-Nitrosobenzaldehyd* [*15. Mitteilung über Anthranil.*] Die Prognose BAMBERGERs in der 12. Mitteilung über Anthranil (S. 206), daß der *o Nitrosobenzaldehyd* ein äußerst veränderlicher, vielleicht gar nicht isolierbarer Stoff sein dürfte, hat sich zum Teil als Irrtum erwiesen; der Aldehyd ist existenzfähig u. entsteht bei Zers. des nitrosierten o-Hydroxylaminobenzaldehyds durch Mineralsäuren; weiße, glänzende Nadeln, F. 109—110°. Er ist so leicht veränderlich, daß er bei der Oxydation des Anthranils unter den von HELLER gewählten Bedingungen schwerlich gefunden werden kann, entsteht jedoch bei geeigneter Oxydationsweise auch aus Anthranil; ferner scheint es sich bei der Oxydation des Nitroso-o-hydroxylaminobenzaldehyds zu bilden.

Nachschrift zur XII. Mitteilung über Anthranil. Nach einer von **O. Baudisch** aufgefundenen Methode können aromatische *Nitrokörper* mit Zinkstaub bei Ggw. von Amylnitrit direkt ohne Isolierung der intermediären Arylhydroxylamine in *Nitrosoarylhydroxylamine* verwandelt werden: $Ar \cdot NO_2 \longrightarrow Ar \cdot N(NO)(OH)$. Aus dem *o-Nitrobenzaldehyd* erhält man auf diese Weise *o-Aldehydonitrosophenylhydroxylamin*, $C_6H_4(CHO) \cdot N < {}^{NO}_{OH}$, das sich mit der aus Anthranil u. $HNO_2$ dargestellten S. identisch erwies. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2573—74. 10/7. [18/6.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. des Polytechn.) HÖHN.

**N. Bunge**, *Synthese der Methoxyzimtsäure.* (Vgl. Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **41**. 56; C. **1908**. I. 1233) 67 g Bromessigester, 48 g Anisaldehyd u. Zink wurden zur Rk. gebracht und gekühlt. Nach einer Woche wird das feste Prod. mit wss. Ä. zers. und nach üblicher Reinigung fraktioniert. Die Fraktion, der *Methoxyzimtsäureäthylester*, vom $Kp._{28-31}$ 195—202,5°, wurde fest u. konnte aus A. umkrystallisiert werden; Plättchen vom F. 49—50°. Ausbeute 34,9 g. Eine äth. Bromlsg. wurde schnell entfärbt unter B. eines *Bromids* vom F. 111,5°. Durch Verseifung des Esters entstand die *Methoxyzimtsäure* vom F. 170—171°. — $Ag \cdot C_{10}H_9O_3$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 460—63. 2/5. [27/2.] Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

**Emil Erlenmeyer**, *Zimtsäuren verschiedenen Ursprungs.* (Mitbearbeitet von **O. Herz** und **G. Hilgendorff**) *Synthetische Zimtsäure* läßt sich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 502; C. **1909**. I. 847) in *Storaxsäure* und *Heterosäure* zerlegen; die drei SS. sind durchaus verschieden voneinander. — Bei der krystallographischen Unters. ihrer Dibromide zeigte sich, daß das aus Storaxsäure gewonnene Prod. zugleich Krystalle des Heterodibromids enthielt. Da nun eine S., die äußerlich die Form der Storaxsäure aufweist, trotzdem Heterosäure enthalten kann, so mußte untersucht werden, ob sich aus der käuflichen Storaxsäure nicht etwa geringe Mengen synthetischer oder Heterosäure abscheiden ließen. — Zur Entscheidung der Frage fraktionierte man ca. 100 g Storaxzimtsäureester; die bis 271° übergehende Hauptmenge gab bei der Verseifung Storaxsäure; eine geringe Menge höher sd. Anteile (271—275°) lieferte äußerst dünne, nach Art der Storaxsäure umgrenzte Krystalle, welche bereits den sehr charakteristischen Geruch der Heterosäure deutlich erkennen ließen. Aus dem Rückstand ergab sich durch Verseifung synthetische Zimtsäure (bei einem zweiten Vers. Hetero-$\beta$-zimtsäure). — Durch Erhitzen wird Storaxester zwar stark zers.; doch entsteht dabei weder synthetische, noch Heterosäure. — In geringer Menge wird also in der Pflanze Heterozimtsäure gebildet; zur Gewinnung von Anhaltspunkten über die hier stattfindende Synthese der S. untersuchte man die nach anderen synthetischen Methoden gewonnenen Zimtsäuren.

Bei der Darst. aus Benzalaceton beim Erhitzen mit unterchlorigsaurem Na entstand in 3 Fällen ein Gemisch von Storax- und Heterozimtsäure. — Zers. man Benzalmalonsäure durch vorsichtiges Erhitzen, so hinterbleibt, nach Abtrennung der Allozimtsäure mit Lg., eine Zimtsäure, die sich aus äth. Lsg. in ziemlich dicken Tafeln von der Form der Storaxsäure abscheidet. — Bei einem Vers. lieferte eine aus der Mutterlauge gewonnene Benzalmalonsäure. eine Zimtsäure vom Charakter der Heterosäure. — Ferner erhielt man aus einem Gemisch der beiden erwähnten Benzalmalonsäuren synthetische S. — Nach dem Behandeln mit Eg. gab das Benzalmalonsäuregemisch bei der Zers. gut ausgebildete Storaxsäurekrystalle. — Ein Zimtsäurepräparat, gewonnen durch Verseifung der aus Benzaldehyd und Essigester dargestellten Zimtester, zeigte vollkommene Übereinstimmung mit der durch die PERKINsche Rk. erhaltenen synthetischen Zimtsäure. — Man ersieht aus diesen Verss., daß sich nach den drei erwähnten Methoden synthetische S. gewinnen läßt, und daß die bei den Zimtsäuren beobachteten Unterschiede auch bei anderen Benzolverbb. auftreten.

Durch Reduktion von Phenylpropiolsäure mit Zinkstaub-Eg. entsteht Storaxsäure; bei einem Vers. ließen sich geringe Mengen synthetischer S. isolieren. Etwas bessere Ausbeute lieferte eine aus Storaxsäure hergestellte Phenylpropiolsäure. — Aus Heterozimtsäureester gewonnene Phenylpropiolsäure (Nadeln aus Bzl.; F. 138°) lieferte einmal Heterosäure; bei anderen Verss. erhielt man synthetische, bezw. Storaxsäure. Die Tatsache, daß man von Heterosäure über die Phenylpropiolsäure wieder zu Heterosäure gelangen kann, beweist, daß die die Storaxsäure in der syn-

thetischen Zimtsäure begleitende S. der Phenylacrylsäurereihe angehören muß. Nach diesen Ergebnissen wird die Ursache der Verschiedenheit nicht in der Seitenkette, sondern im aromatischen Rest zu suchen sein. — SS., die in üblicher Weise nach der PERKINschen Rk. gewonnen wurden, besaßen stets synthetischen Charakter; hieran ließ sich auch durch die mannigfachsten Abänderungen in den Reaktionsbedingungen nichts ändern. Weiterhin wurde daher untersucht, ob es möglich ist, den die synthetische Zimtsäure liefernden Benzaldehyd zu trennen in einen Bestandteil, aus dem bei der Kondensation direkt Storaxsäure, und einen, aus dem Heterosäure entsteht. (Vgl. das folgende Ref.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2649—55. 24/7. [30/6.] Dahlem b. Berlin. Kais. Biol. Anst.) JOST.

**Emil Erlenmeyer**, *Die Abhängigkeit der Unterschiede bei den Zimtsäuren von dem Ausgangsmaterial.* (Mitbearbeitet von **O. Herz** und **G. Hilgendorff**.) Ebensowenig wie der synthetische Zimtester, zeigt chlorfreier *Benzaldehyd* einen scharfen Kp.; bei häufig wiederholter Fraktionierung gewinnt man auch hier einen flüchtigeren Anteil und ein bei 182—184° sd. Prod. Unterwirft man diese (zur Befreiung von sauren Anteilen mit Soda behandelten) Fraktionen der PERKINschen Rk., so ergibt das flüchtigere Prod. bei der Krystallisation aus Ä. dünntafelige *Storaxzimtsäure*, das höher sd. *Hetero-β-säure*. — Diese verschieden reagierenden Destillate lassen sich jedoch nur durch mehrfache Fraktionierung des Benzaldehyds gewinnen. — Oxydiert man Heterozimtsäure in der Kälte mit einer unzureichenden Menge $KMnO_4$ und verarbeitet den entstandenen Benzaldehyd nach PERKIN, so erhält man eine S. von denselben Eigenschaften wie die angewandte Hetero-β-zimtsäure. Die Ursache der abweichenden Eigenschaften ist also im aromatischen Rest zu suchen; sei es, daß dieser zu geringem Teil Substituenten enthält, die bisher nicht nachzuweisen waren, sei es, daß der Benzolrest als solcher innerer Veränderungen fähig ist.

Während der gewöhnliche Benzaldehyd synthetische Zimtsäure liefert (vgl. das vorige Referat), gewinnt man aus natürlichem Benzaldehyd (GEHE), der noch die Blausäure enthält, eine Zimtsäure, die zum größten Teil aus Storaxsäure besteht. Von 134 g des letztgenannten Aldehyds destillieren 60 g bei 150 bis 178°, 63 g bei 178—180° und 6 g von 180—181,5°; 5 g hinterblieben als Rückstand. Der unter 178° sd. Anteil lieferte Storaxsäure, die Fraktion 178—180° synthetische Säure und der (von Benzoesäure befreite) Rückstand Hetero-β-säure. Ein Storaxsäure gebender Benzaldehyd lieferte, nach dem Befreien von Blausäure, synthetische S.; einmal gewann man aus einem Präparat des natürlichen, von HCN befreiten Aldehyds (SCHIMMEL & Co.) fast einheitliche Heterosäure. Durch Wasserdampfdest. aus Sodalsg. gelang es auch, natürlichen Storaxaldehyd in synthetischen überzuführen.

Umwandlung der Zimtsäuren in einander. Synthetische und Heterozimtsäure sind selbst bei 50-stdg. Erhitzen mit 20%ig. NaOH beständig. — Erhitzt man synthetische S. mit Acetanhydrid, so ergibt sich nach der Aufspaltung Storaxsäure; die nicht in Anhydrid verwandelte S. lieferte Storax-β-säurekrystalle. — Mit Heterozimtsäure vorgenommene Sublimationsverss. machen es wahrscheinlich, daß bei fortgesetzter Sublimation eine Umwandlung in Storaxsäure stattfindet. Bei einem Vers. wurde synthetische S. in Sublimate verwandelt, die aus Ä. in der Storaxsäureform herauskamen. Auch bei der Dest. erhält man leicht Storaxsäure (+ Heterosäure). — Storaxsäure ist sehr stabil. Weder beim Erhitzen des Storaxsäureesters, noch beim Erhitzen der S. mit Acetanhydrid findet Veränderung statt; entgegen einer früheren Angabe bleibt Storaxsäure auch beim Kochen mit 20%ig. NaOH unverändert. Bei längerem Stehen der Lsg. in $H_2SO_4$ findet dagegen allmählich Umwandlung in Hetero-β-säure statt; bei Lichtabschluß erfolgt diese

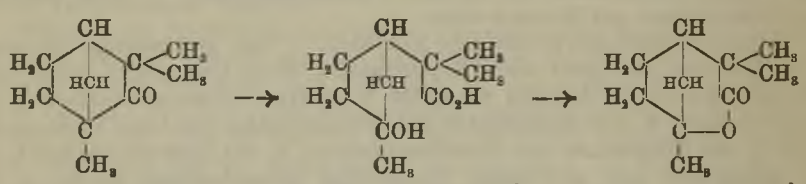
Umwandlung nur in geringem Maße. Häufig ließ sich beim Umkrystallisieren aus Ä. auch der Übergang in Hetero-$\alpha$-säure beobachten; wird letztere im Verhältnis 4 : 5 mit Storaxsäure aus Ä. krystallisiert, so resultiert synthetische S. — Oxydiert man Storaxzimtsäure in der Wärme mit $KMnO_4$ unter gleichzeitiger Wasserdampfdest., so erhält man fast immer einen Benzaldehyd, der bei der PERKINschen Rk. synthetische S. liefert.

Durch Zusatz von Kupfer oder wasserfreiem Cu-Acetat entsteht mittels der PERKINschen Rk. aus gewöhnlichem Benzaldehyd Storaxzimtsäure. — Wird der bei der Darst. der synthetischen S. unverändert gebliebene Benzaldehyd von neuem nach PERKIN verarbeitet, so bildet sich stets Storaxsäure; auch der hierbei nicht reagierende Aldehyd liefert wiederum Storaxsäure. — Nach den bisherigen Beobachtungen entsteht Storaxzimtsäure: 1. aus natürlichen Quellen; 2. aus synthetischer S. durch Krystallisation, durch die Esterdest., durch fraktionierte Fällung und über die Phenylpropiolsäure; 3. aus Storaxaldehyd, der gewonnen wird aus natürlichem, blausäurehaltigem Benzaldehyd (GEHE), aus käuflichem Benzaldehyd durch Dest., durch Oxydation der Storaxsäure oder bei der Darst. der synthetischen S. (nicht in Rk. getreten); 4. aus käuflichem Benzaldehyd in Ggw. von Cu oder Cu-Acetat; 5. aus natürlicher Allosäure durch Umlagerung; 6. aus wl. Benzalmalonsäure; 7. durch Umwandlung bei der Sublimation; 8. durch Umwandlung der synthetischen S. mit Acetanhydrid; 9. aus Storaxsäuredibromid; 10. aus synthetischer Storax- und Heterophenylpropiolsäure. — Synthetische Zimtsäure erhält man: 1. aus käuflichem Benzaldehyd; 2. aus blausäurefreiem Benzaldehyd; 3. aus Benzaldehyd, der bei der Oxydation der Storaxsäure in der Hitze entsteht, ohne Neutralisation des Alkalis; 4. aus Bluteiweiß; 5. aus Heteropropiolsäure; 6. aus synthetischer $\beta$-Bromzimtsäure; 7. aus Benzalaceton; 8. aus dem Gemisch der schwerer und leichter l. Benzalmalonsäure; 9. durch Mischung von Hetero $\alpha$-säure und Storax-$\alpha$-säure.

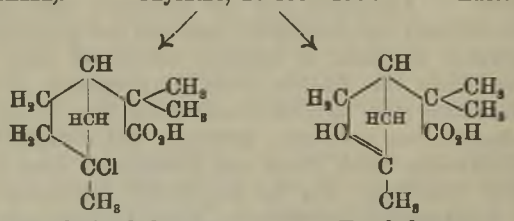
Hetero-$\beta$-zimtsäure läßt sich gewinnen: 1. aus synthetischer Zimtsäure durch Trennung, und zwar durch Krystallisation, durch Dest., durch fraktionierte Fällung, sowie bei der Addition von ClOH; 2. aus Heterophenylpropiolsäure; 3. aus Heterodibromid; 4. aus synthetischer und Storaxzimtsäure mit konz. $H_2SO_4$ in der Kälte; 5. aus Heterosäure über Heterobenzaldehyd; 6. aus Heterobenzaldehyd, der aus künstlichem und natürlichem Benzaldehyd herausdestilliert wurde; 7. aus ll. Benzalmalonsäure. — Abgesehen von der Annahme einer Isomerie bleibt als Ursache der Verschiedenheit von Storaxsäure einerseits und synthetischer und Heterozimtsäuren andererseits nur eine in letzteren beiden SS. etwa vorhandene Beimengung kleinster, durch die Analyse nicht nachweisbarer Mengen einer substituierten Zimtsäure oder einer Acrylsäure mit einem dem Phenyl ähnlichen Rest. Das Nichtvorhandensein von methoxyl-, hydroxyl- und methylsubstituierten Zimtsäuren ließ sich nachweisen durch Darst. von Mischungen dieser S. mit Storaxsäure und darauf folgende Trennung. Aus den genetischen Beziehungen der Zimtsäuren zu den bei ihrer Kondensation verwendeten Benzaldehyden geht hervor, daß die Verschiedenheit mit dem Benzaldehyd in das Molekül der Zimtsäure gebracht wird. Die Annahme, die Verschiedenheit der Zimtsäuren beruhe auf der Beimengung einer nicht isomeren Begleitsäure, ist auf Grund der Bildungsweisen der verschiedenen SS. nicht haltbar. — Polymerie kann deshalb nicht in Frage kommen, weil die polymeren Zimtsäuren bei der Oxydation keinen Benzaldehyd liefern, und es deshalb nicht möglich wäre, die Heterozimtsäure auf dem Wege über den durch Oxydation gewonnenen Benzaldehyd zu regenerieren. Auch die sonst festgestellten genetischen Beziehungen von Benzaldehyden und Zimtsäuren schließen nicht nur Polymerie, sondern ganz besonders auch Polymorphie aus, da beide sich in den fl. Aldehyden nicht erhalten könnten.

Aus den vergleichenden krystallographischen Untersuchungen der *Dibromide* von *Storaxsäure, synthetischer* und *Heterozimtsäure* (HINTZE, RICHARZ), die im Original tabellarisch zusammengestellt sind, geht hervor, daß die Dibromide der Heterosäure in der Achsenschiefe und im Achsenverhältnis vom synthetischen und vom Storaxpräparate abweichen, im optischen Achsenwinkel dagegen nur von letzterem. Das Storaxsäuredibromid und das synthetische Dibromid zeigen nur im optischen Achsenwinkel eine Differenz. Im Dibromid der synthetischen S. dürfte sowohl Storaxsäuredibromid, wie auch Heterozimtsäuredibromid vereinigt vorhanden sein; für diese Annahme spricht das stets gestörte Achsenbild des synthetischen Präparats, das auf eine nicht einheitliche Substanz hinweist. — Aus synthetischer Zimtsäure lassen sich durch fraktionierte Fällung der Na-Salzlsg. mit HCl Storax- und Heterozimtsäure gewinnen; die hier zutage tretende verschiedene Stärke der SS. untersuchte man durch Best. der Leitfähigkeit (BUBE). Die gewonnenen Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Aus der Tatsache, daß die SS. sich auch bei 40° erst nach längerer Zeit in W. lösen, scheint hervorzugehen, daß man es nicht mit einer reinen Auflösung zu tun hat, sondern mit einer Umsetzung unter dem Einfluß des W., wofür auch die Leitfähigkeitswerte sprechen. Trotzdem die Unterschiede in der Säurestärke nicht groß sind, genügen sie, um die Trennung durch fraktionierte Fällung zu ermöglichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2655—75. 24/7. [30/6.] Dahlem bei Berlin. Kais. Biol. Anst.) JOST.

**A. Blumann** und **O. Zeitschel**, *Beitrag zur Oxydation des Fenchylalkohols.* Oxydiert man durch Umlösen aus Lg. gereinigten Fenchylalkohol (F. 45°; $[\alpha]_D = -12^0\,42'$) mit Natriumdichromat + $H_2SO_4$, so geht bei der Dest. unter 25 mm Druck zunächst Fenchon bei 90—93° über; aus der Fraktion 140—150° läßt sich durch Ausfrieren *Oxydihydrofencholensäurelacton*, $C_{10}H_{16}O_2$, isolieren;



Fenchon (SEMMLER). Oxysäure, F. 106—107°. Lacton, F. 77—78°.



Hydrochlorfencholensäure, F. 97—98°. α-Fencholensäure.

100 g Alkohol liefern etwa 1 g. Das Lacton besitzt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen; große Platten aus Lg., lange derbe Prismen aus A.; F. 77—78°; leicht flüchtig; $[\alpha]_D = +17^0\,41'$ (9,377%ig. alkoh. Lsg.). — Da unter den angewandten Bedingungen Umlagerungen kaum zu erwarten sind, so dürfte diese Beobachtung für die Lsg. der Konstitutionsfrage des *Fenchons* nicht wertlos sein. Fenchon selbst läßt sich nicht zu dem Lacton oxydieren, da es von der Chromsäuremischung selbst bei dreitägiger Behandlung nicht angegriffen wird; Fenchon scheint also im Entstehungszustande leichter oxydierbar zu sein. Unter den Oxy-

pationsprodd. des Fenchylalkohols war das entsprechende Lacton der $\beta$-Oxydihydrofencholensäure (F. 68—69°), bezw. die Oxysäure (F. 110°) nicht aufzufinden; man wird demnach annehmen müssen, daß hier die Sprengung des Fenchonrings nur in eindeutiger Weise erfolgt (s. obiges Schema).

Behandelt man das Lacton mit w., 10%ig. KOH (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 438; C. **1907.** I. 724), so erfolgt Aufspaltung zur *Oxysäure;* F. 106—107°; l. in der 20-fachen Menge h. W.; $[\alpha]_D = -3^0\,13'$ (10,11%ig. alkoh. Lsg); geht, über den F. erhitzt, in das Lacton über. — Kocht man die Oxysäure mit verd. $H_2SO_4$, so entsteht neben dem Lacton eine ungesättigte S., in der SEMMLER (l. c.) *$\alpha$-Fencholensäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, vermutete; Vff. haben diese Vermutung durch Verss. bestätigt. Die S. vom $Kp_{12}$ 144—146° dürfte jedoch auf Grund ihrer Darstellungsweise nicht einheitlicher Natur sein. Durch Lösen in konz. $H_2SO_4$ erhält man das Lacton, durch Schütteln mit konz. HCl *Hydrochlorfencholensäure* (F. 97—98°); letztere liefert, über den F. erhitzt, unter HCl-Abspaltung das Lacton; Alkalien bilden Fencholensäure zurück. — Zum Schluß stellen Vff. die Eigenschaften von auf verschiedenen Wegen erhaltenen $\alpha$-Fencholensäuren zusammen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62.** 2698—2702. 24/7. [7/7.] Hamburg-Billwärder. Lab. d. Firma ANTON DEPPE Söhne.) JOST.

**C. Hartwich** und **A. Jama**, *Bemerkung über das ätherische Öl der Kamille.* Die Rand- und Scheibenblüten der *Kamille* (Matricaria Chamomilla) einerseits und der Blütenboden andererseits liefern äth. Öle, die etwas voneinander verschieden sind. Beide Öle sind bei gewöhnlicher Temp. dickfl., dasjenige aus den Blüten in höherem Maße als das andere; das Öl der Blüten (Ausbeute 0,35%) ist tiefblau, dasjenige aus Blütenböden (Ausbeute 0,51%) schwach grünlich, sehr bald gelbgrün werdend. $D.^{15}$ 0,954, bezw. 0,949. In 0,5%ig. alkoh. Lsg., $n_D^{21} = 1,3637344$, bezw. 1,3637166, sind beide Öle optisch-inaktiv; bei spektroskopischer Unters. der Lsgg. lassen sich Absorptionsbänder nicht beobachten, beim Blütenöl zeigt sich Auslöschung der roten Seite des Spektrums bis über D hinaus, und beim gelbgewordenen Öl aus Blütenböden eine solche der blauen Seite bis zu b. VZ. 74,4, bezw. 33,7; nach der Verseifung besitzt das Blütenöl noch vollen Kamillengeruch, während der Geruch beim Öl aus Blütenböden alsdann an Lavendel erinnert.

Da das Öl aus Blütenböden sehr bald seine Farbe ändert, so sollte man, um ein in der Farbe haltbares Kamillenöl zu haben, nach Meinung der Vff. dieses ausschließlich aus den Blüten destillieren. (Apoth.-Ztg. **24.** 585—86. 14/8. Zürich. Pharm. Abt. des Eidgenöss. Polytechnikums.) HELLE.

**Louis Edgar Andés**, *Rotes Akaroidharz.* Dieses Harz wird von mehreren Arten der Pflanze Xanthorrhoea in Australien geliefert; das Handelsprod. ist von sehr verschiedenartiger Beschaffenheit. Vf. beschreibt nach der Literatur V. des Akaroidharzes und seine Gewinnung. Das Harz läßt sich nach Verss. vom Vf. nicht schmelzen, ohne seine Eigenschaften zu ändern. Mehr als andere Arten soll X. Drumondii Harz liefern; aus Harz und Blättern dieser Art soll man angeblich vorteilhaft ein *Leuchtgas*, D. 0,888, gewinnen. Aus X. tateana wird ein hohlblasiges Harz erhalten, l. in hochprozentigem A.; aus der alkoh. Lsg. hinterbleibt beim Abdampfen *Benzoesäure.* Das Harz von X. hastilis dient zu Zementierungen; 94% dieses Harzes sind in A. l.; aus der alkoh. Lsg. schied sich Benzoesäure ab; F. des gereinigten Harzes 97,7°. Außer den genannten Xanthorrhoeaarten werden als Harz liefernde Pflanzen noch angegeben: X. arborea und australis, deren Harze Vf. noch kurz charakterisiert. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **16.** 160—61. Juli.) ROTH-Cöthen.

**Ferd. Schulz**, *Die Harzölsäuren.* Das *Harzstocköl* gibt nach der Neutralisation mit Kalkhydrat unter bestimmten Bedingungen ein Hydroleogel, das bekanntlich als Wagenfett Verwendung findet. Nach A. TSCHIRCH und M. WOLFF (Arch. der Pharm. **245**. 1; C. **1907**. I. 1331) findet sich *Abietinsäure* in den sauren Bestandteilen der Harzöle, doch lassen sich nach den Erfahrungen der Wagenfettfabrikanten, die Vf. durch einen eigenen Vers. bestätigen konnte, die im Harzöle vorkommenden SS. nicht durch Abietinsäure ersetzen. Bei der Dest. von 100 kg *amerikanischem Harz Type C* aus einer kleinen gußeisernen Retorte von etwa 200 l Inhalt erhielt Vf.:

| Fraktion | % vom dest. Harz | Farbe | D.$^{15}$ | Flammpunkt Open-Test |
|---|---|---|---|---|
| 1. (Harzessenz) . . . . . | 3,5 | gelb | 0,958 | 31° |
| 2. (Harzstocköl) . . . . . | 10,9 | gelblich-braun | 0,997 | 83° |
| 3. „ . . . . . | 10,7 | | 1,002 | 85° |
| 4. „ . . . . . | 10,5 | | 1,006 | 94° |
| 5. „ . . . . . | 10,8 | violettbraun | 1,011 | 98° |
| 6. „ . . . . . | 11,1 | blau | 1,01 | 88° |
| 7. (Harzblauöl) . . . . . | 9,7 | blaugrün | 1,008 | 84° |
| 8. „ . . . . . | 13,0 | grasgrün | 1,008 | 84° |
| 9. W., Gas, Koks . . . . . | 19,8 | | | |
| | 100,0% | | | |

Die Acidität der einzelnen Fraktionen, bestimmt durch Titrieren einer Lsg. von 10 g Harzöl in 50 g Bzl. + 50 g A., D.$^{15}$ 0,922, mit n. NaOH und Phenolphthalein unter sehr starkem Schütteln, ergab für Fraktion 1.: SZ. 53,8, für 2.: SZ. 63,8, für 3.: 65,0, 4.: 66,6, 5.: 67,8, 6.: 36,4, 7.: 30,8 und 8.: 30,2; für die letzten 3 Fraktionen ist das Ergebnis nicht ganz sicher. Destillationen unter anderen Bedingungen lieferten andere Resultate. Aus dem Stocköl der Fraktionen 2.—6. wurden die reinen Harzölsäuren bei 95—100° durch 4%ig. KOH abgeschieden. Das Harzstocköl enthält nach Vf. 18—29% von organ. SS., die F. 60° (nach KRAEMER und SARNOW, Chem. Ind. **26**. 55; C. **1903**. I. 599), SZ. 192,6, entsprechend dem Mol.-Gew. 291, u. in einer 1%ig. alkoh. Lsg. bei 17° $[\alpha]_D = +45°$ zeigen. Diese SS sind wahrscheinlich identisch mit der von C. A. BISCHOFF und O. NASTVOGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 1919) beschriebenen *Isosylvinsäure.* Die Ausbeute an diesen SS. während der Dest. richtet sich nach den für die Krackdest. gültigen Regeln; mit zunehmender Steighöhe der Öldämpfe sinkt die Menge von SS.; durch eine rasche Dest. sowie durch Anwenden von Vakuum kann man die Ausbeute erhöhen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **16**. 186—89. August.) ROTH-Cöthen.

**Adolf Baeyer**, *Dibenzalaceton und Triphenylmethan.* (X. Mitteilung. Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3083; C. **1907**. II. 813) Die Unters. hat die folgenden Beobachtungen zur Grundlage. Bringt man *Triphenylmethylchlorid* mit *Phenol*krystallen zusammen, so färben sich diese sofort braun. Beim Erwärmen erhält man bei genügender Konzentration eine tiefbraune Lsg.; bei stärkerem Er-Erhitzen verschwindet die Farbe fast ganz, kehrt aber beim Erkalten mit der ursprünglichen Intensität wieder. Zugleich beobachtet man fast vom ersten Moment an die B. von HCl, die in der Hitze erheblich zunimmt. m-Kresol verhält sich in bezug auf Färbung und B. von HCl wie Phenol. Eine bestimmte Verb. von Triphenylmethylchlorid mit Phenol aus der braunen Lsg. zu isolieren, gelang nicht; durch alle Lösungsmittel wird die braune Lsg. schon bei mäßiger Verdünnung entfärbt. Zusatz von W. entfärbt ebenfalls; war die braune Lsg. vor dem Zusatz von W. frisch bereitet, so findet sich nun neben HCl Triphenylcarbinol darin vor, hatte sie einige Zeit gestanden, oder war sie erwärmt worden, so findet sich nach dem

Wasserzusatz ferner noch *Oxytetraphenylmethan* $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ vor. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß weder dieses, noch *Triphenylcarbinolphenyläther*, $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C_6H_5$ (aus Triphenylmethylchlorid und Phenolkalium erhältlich, sechsseitige Blättchen oder Prismen, F. 103°, wl. in Gasolin, ll. in h. Ä.), an dessen B. man etwa denken könnte, Träger der braunen Farbenrk. sein können; letztere Verb. ist gegen Alkalien sehr beständig, wird aber schon durch ganz geringe Mengen HCl zers. — Die braune Farbe der Lsg. muß danach einer Anlagerung des Triphenylmethylchlorids an Phenol zugeschrieben werden.

Viele Phenole verhalten sich ähnlich wie $C_6H_5 \cdot OH$, andere geben weniger intensive Färbung; gar keine Färbung ergeben gewisse o-substituierte Phenole, z. B. Guajacol. Bermerkenswerterweise wird aber die farblose Lsg. des Triphenylmethylchlorids in Guajacol auf Zusatz von $SnCl_4$ intensiv braun; ebenso gibt das $SnCl_4$-Doppelsalz des Triphenylmethylchlorids mit Guajacol Braunfärbung.

Tri-p-chlortriphenylmethylchlorid und die analoge Tri-p-bromverb. lösen sich in Phenol mit brauner, die analoge Tri-p-jodverb. mit rotvioletter Farbe; Tri-o-anisylmethylchlorid löst sich nicht nur in Phenol, sondern auch in Guajacol mit intensiv blauer Farbe.

Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß etwaige Ionisierung nicht als Erklärung für die Braunfärbung der Lsg. des Triphenylmethylchlorids in Phenol in Betracht kommt. Ebensowenig kommt etwa eine chinoide Umlagerung im Sinne GOMBERGS in Betracht (vgl. IX. Mitteilung).

Ein Zusammenhang zwischen Farbe und Reaktionsfähigkeit erhellt aus folgendem Verhalten des Triphenylmethylchlorids. Die braune Lsg. in Phenol entwickelt fast momentan HCl und enthält nach kurzem Stehen Oxytetraphenylmethan. Die farblose Lsg. in Guajacol entwickelt auch nach längerem Stehen keinen HCl. Ist hingegen $SnCl_4$ zugegen, so färbt sich die Guajacollsg., wie bereits erwähnt, braun; diese braune Lsg. entwickelt nun HCl und enthält nach 8-tägigem Stehen *Oxymethoxytriphenylmethan*, $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_3(OH)(OCH_3)$ (farblose Nadeln oder Prismen aus Eg, F. 220°, wl. in Ä.)

Theoretisches. Die Farbenerscheinungen des Triphenylmethylchlorids stehen offenbar mit der Farbe des freien Triphenylmethyls im Zusammenhang. Nach früheren Darlegungen des Vfs. ist das Triphenylmethyl einem Metallatom vergleichbar; die vierte Valenz des Zentralkohlenstoffatoms hat ihren ursprünglichen Charakter, den sie im Carbinol und Chlorid gehabt, verloren. Die Abschwächung dieser vierten Valenz ist auf die Veränderung zurückzuführen, welche der Benzolring erleidet, wenn er aus dem farblosen in den gefärbten Zustand übergeht. Beim freien Triphenylmethyl könnte man sich z. B. denken, daß die freie Valenz des Zentralkohlenstoffatoms mit den zentrischen Valenzen des Benzolringes sich vereinigt, und daß dadurch die Symmetrie des Benzolringes gestört wird. Durch diese Störung der Symmetrie wird Farbe hervorgerufen. Nachdem ein Teil der vierten Valenz so beschäftigt ist, bleibt noch ein Rest übrig, der dem Triphenylmethyl die abgeschwächte metallähnliche Affinität verleiht. Die Eigenschaften des Zinndoppelsalzes des Triphenylmethylchlorids wären so zu erklären, daß durch den Eintritt des Cl-Atoms in die Wirkungssphäre des $SnCl_4$ ein gewisser Betrag der vierten Valenz des Zentralkohlenstoffatoms frei wird, welcher darauf mit den zentralen Valenzen der Benzolringe zusammentritt. Wie das $SnCl_4$ können nun offenbar auch andere Substanzen wirken, z. B. das Phenol. In den braun gefärbten Lsgg. befindet sich das Triphenylmethylchlorid in einer ähnlichen Form wie in den gefärbten Doppelsalzen. Tritt aber Kondensation zu Oxytetraphenylmethan ein, so nimmt die vierte Valenz ihre ursprüngliche Stärke wieder an, während die Benzolringe in den farblosen Ruhezustand zurücksinken.

Der bei der Entstehung der braunen Lsgg. sich abspielende Vorgang ist nun

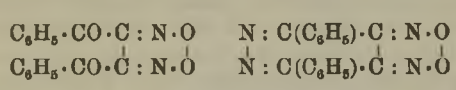
aber ein doppelter. Erstens geht des Triphenylmethylchlorid in den salzartigen, gelb gefärbten Zustand über, zweitens lagert es sich als solches an das Phenol an; hierdurch wird auch dessen Benzolring in Mitleidenschaft gezogen, wodurch die Farbe des Komplexes anders erscheint als die des salzartigen Triphenylmethylchlorids, ähnlich wie dies bei den Chinhydronen der Fall ist, wo die Farbe je nach der Natur des Phenols verschieden ist.

Das im Vergleich mit Phenol träger wirkende Guajacol vermag das Chlorid nicht in die gefärbte, aktive Form zu verwandeln; ist das Chlorid aber schon durch $SnCl_4$ aktiviert, so verbindet es sich mit Guajakol ebenso wie mit Phenol.

Zum Schluß erörtert Vf. die Ähnlichkeit der beschriebenen Vorgänge mit der katalytischen Rk. zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei Gegenwart von Platin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2624—33. 24/7. [2/7.] München. Lab. d. Akad. der Wissensch.) PRAGER.

**Oskar Widman** und **Erik Virgin**, *Versuche, Oxalyldiacetophenon und einige andere Oxalylverbindungen in Hexaketone überzuführen.* Zu diesem Zweck haben Vff. zunächst versucht, die Methylengruppen im Oxalyldiacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, direkt mittels saurer Oxydationsmittel in Ketogruppen überzuführen. — Bei der Einw. von w. $HNO_3$ (Vol.-Gew. 1,4) werden aber neben viel Öl, das nicht näher charakterisiert werden konnte, nur *Diphenyldinitrosacyl* (I.), F. 180—181°, u. *Isodiphenyldinitrosacyl* erhalten; letzteres bildet schwach gelbe, spitzige, rhombische Tafeln oder unregelmäßige, sechsseitige Tafeln, aus Methylalkohol, F. 85,5°, sll. in A., verpufft beim Erhitzen im Rohr u. verbreitet dabei einen bittermandelartigen Geruch (Benzonitril?), gibt bei der Oxydation mit alkal. Chamäleonlsg. Benzoesäure; beide Verbb. erwiesen sich mit den früher von HOLLEMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 3360; **21**. 2835) beschriebenen als identisch. Wahrscheinlich tritt bei der Rk. zuerst Nitrierung ein, darauf Abspaltung von Oxalsäure u. Zusammentreten der Reste. Das Diphenyldinitrosacyl bildet sich auch beim Eintragen von Oxalyldiacetophenon in eiskalte stärkste Salpetersäure (Vol.-Gew. 1,52). — Beim Kochen des Diphenyldinitrosacyls (I.) + Hydrazinchlorhydrat am Rückflußkühler in Methylalkohol entstand eine bicyclische Verb., das *Azin des Diphenyldinitrosacyls* (II.); äußerst kleine, quadratische, orangegelbe Tafeln, schm. bei 207° unter schwacher Gasentw. zu einer blutroten Fl.; unl. in NaOH; swl. in rauch. HCl, auch beim Kochen, mit gelber Farbe.

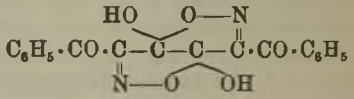
I.



II.



III.



Weiter haben Vff. verschiedene Methoden, um saure Methylengruppen in Ketogruppen überzuführen, angewandt: Zers. entsprechender Isonitrosoverbb. mit sd. $H_2SO_4$ oder salpetriger S., Substitution der Methylenwasserstoffatome gegen Br und Ersatz derselben durch O und drittens Kochen der Azomethine mit verd. Mineralsäuren. Wenn auch die gesuchten Hexaketone sich als nicht isolierbar erwiesen haben, gelang es doch, diesen nahestehende Derivate zu erhalten.

Bei der Einw. von Amylnitrit u. alkoh. HCl auf Oxalyldiacetophenon in Chlf. oder besser durch Einleiten von Stickstofftrioxyd (durch Erwärmen von $HNO_3$, D. 1,3, mit arseniger S.) in die Chlf.-Lsg. resultiert das *Diisonitrosoderivat des Oxalyldiacetophenons*, $C_{18}H_{12}N_2O_6$ (III.), harte, schwachgelbe, kurze Prismen, aus Bzl., F. 130° unter stürmischer Gasentw., nicht ganz ll. in sd. Bzl.; bei größerer Verdünnung der Lsgg. krystallisiert der Körper auch in benzolhaltigen, rein weißen,

weichen, langen, platten Prismen; sll. in k. A. und Essigester, wl. in Bzl. u. Eg., zwl. in Ä.; die alkoh. Lsg. wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt; unl. in k. W.; l. in NaOH mit gelber Farbe, beim Ansäuern mit Essigsäure oder HCl fällt nichts heraus. Die Verb. verhält sich nicht ganz wie eine Isonitrosoverb., wird weder in Chlf., noch in W. von Amylnitrit oder salpetriger S. angegriffen und gibt mit m,p-Toluylendiamin kein Chinoxalinderivat; dies erklären Vff. dadurch, daß eine Ringschließung (vgl. Formel III.) eingetreten ist. Im Einklang damit steht, daß es sehr leicht in Oxalsäure und Benzoylcyanid zerfällt, so schon in der Kälte beim Versetzen der alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin, Anilin, Hydroxylamin, m,p-Toluylendiamin oder Pyridin, bezw. deren essigsauren Salzen; desgl. tritt teilweise Zers. beim Kochen mit W. ein; beim Schm. entweicht $CO_2$ und CO (?), und das noch feuchte, rückständige, stechend riechende Öl ergibt bei der Dest. HCN und Benzoesäure. Gegen starke Mineralsäuren ist es sehr beständig; l. in k. $HNO_3$ (Vol.-Gew. 1,4), fällt beim Verdünnen mit W. unverändert aus; kann in Methylalkohol mit viel rauch. HCl mehrere Tage stehen, auch erwärmt werden ohne Zers.; beim Kochen mit verd. $H_2SO_4$ tritt dagegen Spaltung in Benzoylcyanid u. Oxalsäure ein. — Verss., mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Phenylisocyanat eine Hydroxylrk. zu erhalten, schlugen fehl. — Beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in eine trockne, sd. Lsg. der Diisonitrosoverb. in Chlf. und $1^1/_2$-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° wurde eine geringe Menge öldurchtränkter Krystalle, F. 112°, erhalten. — Auch von Formaldehyd wird das Nitrosoderivat nicht angegriffen.

*Oxalyldiaceto-m-xylol*, $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot]_2$, B. analog wie das Oxalyldiacetophenon (vgl. BRÖMME und CLAISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 1134; P. F. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1206; C. **88**. 745; **95**. II. 87) aus 2 Mol. Acetyl-m-xylol, 1 Mol. Äthyloxalat, absol. A., 2 At. Na, in absol. Ä. als Lösungsmittel; feine, hellgelbe Nadeln, aus Eg., F. 169—170°, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerer l. als die entsprechende Phenylverb., wird wie diese in alkoh. Lsg. von $FeCl_3$ rot gefärbt. — Gibt beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in seine Mischung mit 10 Tln. Chloroform bis zur Sättigung das *Diisonitrosoderivat*, $C_{22}H_{20}O_6N_2$; kleine, harte, gelbweiße Prismen, aus Bzl., F. 113—114° unter stürmischer Gasentw.; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln weniger l. als die entsprechende Phenylverb., verhält sich sonst wie diese. — *Oxalyldi-p-acetoanisol*, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot)_2$, B. nach dem angegebenen Verf.; kleine, gelbe, nadelförmige Krystalle, aus Eg., F. 182°, schwerer l. als die entsprechenden Benzol- u. Xylolderivate. — *Diisonitrosoderivat*, $C_{20}H_{16}O_8N_2$; kleine, harte Krystallballen, aus Bzl., F. 122—123° unter starker Gasentw.; etwas schwerer l. als die oben beschriebenen Nitrosoverbb., mit denen sie in ihrem chemischen Verhalten übereinstimmt; am besten l. in A., etwas schwerer in Ä., am schwersten in Bzl. und Eg.

*Tetrabromoxalyldiacetophenon*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot)_2$, B. durch Zuführen von 11 g Br mittels eines trocknen Luftstroms zu einer Lsg. von 5 g der Oxalylverb. in 200 g Chlf., der 5 g fein pulverisiertes, wasserfreies $Na_2CO_3$ zugesetzt wird, um den HBr zu absorbieren; bildet nach dem Verdunsten des Chlf. und Entfernen geringer Verunreinigungen mit k. Ä. gelbe, derbe Prismen, F. 196—197° unter vorherigem Sintern; Umkrystallisieren aus Eg., selbst Auskochen mit A. drückt den F. um ca. 3° herunter; verbreitet beim Schm. auf dem Platinblech einen gelben Rauch von stechendem Geruch; swl. in A. und Ä.; scheidet sich aus Bzl., darin am leichtesten l., etwas benzolhaltig aus, wird von Eg., worin zll., nicht unbeträchtlich zers. Beim Kochen mit stärkerer NaOH zerfällt der Körper in Methylenbromid, Oxalsäure und reine Benzoesäure, woraus hervorgeht, daß sich die Br-Atome in der aliphatischen Brücke befinden. — Der Ersatz der Br-Atome durch O gelang nicht; die Br-Atome sind so fest gebunden, daß sie beim Behandeln mit Silberoxyd und W., anderen Ag-Verbb. in alkoh. Lsg., Kaliumacetatlsg. etc. nicht entfernt

werden können, ohne daß die Verb. gleichzeitig vollständig zerfällt. — Beim Behandeln des bromierten Tetraketons mit feuchtem Pyridin, worin es sich leicht unter Wärmeentw. löst, entsteht das *Dipyridinmethylenbromid*, $CH_2(C_5H_5N \cdot Br)_2$; farblose, salmiakähnliche Krystalle, werden bei sehr hoher Temp. unter Verkohlung zers., ohne zu schm.; wl. in A., zwl. in sd. Eg., sll. in W.; große Aggregate von kleinen, rhombischen Tafeln, aus Eg.; die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ starke Br-Rk. und nimmt bei Zusatz von NaOH starken Pyridingeruch an. Beim starken Ansäuern der wss. Lsg. mit HCl entsteht auf Zusatz von Platinchlorid das Chloroplatinat des *Methylendipyridinchlorids*, $CH_2(C_5H_5NCl)_2 \cdot PtCl_4$. — *Dibromoxalyldiacetophenon*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot)_2$, B. aus 2 g der Oxalylverb. in 100 g Chlf., worin 1 g $CaCO_3$ aufgeschlämmt ist, u. Zuführen von Br mit einem Luftstrom, bis das Reaktionsgemisch anfängt, sich zu bräunen; schwach gelbe Nadeln, aus Bzl. von 65° + PAe., F. 124—125° konstant u. ohne Gasentw.; ist schwer krystallisiert zu erhalten, verschmiert beim Lösen in w. A. oder Eg.; deshalb mißlangen auch alle Verss., ein bromfreies Derivat zu erhalten. Beim Lösen in Chlf. und Behandeln mit 4 At. Br in oben angegebener Weise resultiert das Tetrabromderivat, was die Stellung der Br-Atome in der Seitenkette beweist. Von $FeCl_3$ wird die Verb. in alkoh. Lsg. nicht gefärbt. — *Tetrabromoxalyldiaceto-m-xylol*, $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot]_2$, B. wie die Phenylverb.; gelbe, rhombische Tafeln, aus Eg. umkrystallisiert, F. konstant bei 180—181°; stimmt in seinem chemischen Verhalten mit der Phenylverb. überein. — Ein kryst. Dibromderivat konnte nicht erhalten werden. — Verss. schließlich, Azomethinderivate von Oxalyldiacetophenon zu erhalten (vgl. Fr. Sachs und Barschall, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3047; C. **1901**. II. 1044), schlugen fehl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2794—2806. 24/7. [10/7.] Upsala. Univ.-Lab.) Busch.

**Hans Th. Bucherer** und **Maximilian Schmidt**, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 6. Mitteilung: Über die Einwirkung der Sulfite auf Hydrazine, insbesondere Naphthylhydrazine.* (Vgl. Bucherer, Seyde, Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 403; C. **1907**. II. 407.) Analog der B. des Phenolschwefligsäureesters, bezw. des Phenols aus dem Amin mit Disulfit war bei dem entsprechenden Hydrazinderivat die Rk.:

$$R \cdot NH \cdot NH_2 + 3NaHSO_3 = RO \cdot SO_2Na + Na_2SO_4 + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 \text{ und}$$
$$R \cdot OSO_2Na + 2NaOH = R \cdot ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

zu erwarten. An Stelle von $NH_3$ aus dem Amin würde also Hydrazin aus dem Arylhydrazin abgespalten werden. Für die *Hydrazindarst.* ergäbe sich ein vollkommener Kreisprozeß: man stellt aus einem aromatischen Amin durch Diazotierung und Reduktion das entsprechende Arylhydrazin dar und spaltet mittels Disulfit Hydrazin ab. Durch Amidierung der nebenbei entstehenden Hydroxylverb. R·OH, bezw. des Schwefligsäureesters kann man das aromatische Amin von neuem erhalten, wieder in Arylhydrazin überführen etc.

*1,4-Naphthylhydrazinsulfosäure* zeigte sich gegen Disulfit sehr reaktionsfähig, doch war die Ausbeute an Hydrazin und auch an 1,4-Naphtholsulfosäureschwefligsäureester, bezw. 1,4-Naphtholsulfosäure nicht immer befriedigend. Es entsteht nebenbei ein Hydrazokörper, wahrscheinlich eine Hydrazo-N-sulfosäure, die durch Oxydation in alkal. Lsg. in 1,1′-Azonaphthalin-4,4′-disulfosäure überführbar ist. Behandelt man andererseits das Reaktionsprod. nach der Umkochung mit HCl, so läßt sich hierauf durch alkal. Oxydation kein Azokörper mehr gewinnen. Möglicherweise war durch Kondensation von 1,4-Naphtholsulfosäureschwefligsäureester mit Naphthylhydrazinsulfosäure Hydrazonaphthalindisulfosäure entstanden, aus der sich unter Ammoniakabspaltung Dinaphthocarbazoldisulfosäure bilden kann. Wegen der Leichtlöslichkeit der Carbazoldisulfosäure und des Hydrazokörpers war es nicht

möglich, sie als solche zu isolieren. — Noch komplizierter verläuft die Einw. von Disulfit auf *α-Naphthylhydrazin.* Es wird zunächst Hydrazin abgespalten, worauf der entstandene Naphtholschwefligsäureester größtenteils mit noch vorhandenem Naphthylhydrazin zu Hydrazonaphthalin in Rk. tritt. Letzteres ist nicht beständig; es oxydiert sich, und an den gel. Azokörper lagert sich im status nascendi Disulfit unter B. der Verb. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N(SO_3Na) \cdot C_{10}H_7$ an. Eine geringe Menge des Hydrazonaphthalins wird teils in Naphthidin umgelagert, teils in 2,2′-Dinaphtho-1,1′-carbazol unter Ammoniakabspaltung übergeführt. Das 2,2′-Dinaphtho-1,1′-carbazol erhält man auch durch Kochen der hauptsächlich resultierenden Hydrazonaphthalin-N-sulfosäure mit Mineralsäuren. Weitere Nebenprodd. bei der Umkochung von α-Naphthylhydrazin sind α-Naphthylamin und Naphthalin.

Bei der Einw. von Disulfit auf *β-Naphthylhydrazine* findet sich am Ende der Rk. kein Naphthol, bezw. Naphtholschwefligsäureester vor, sondern der sich intermediär bildende Ester reagiert mit noch vorhandenem Naphthylhydrazin. Die Ausbeute an Hydrazin ist noch geringer; auch kocht sich die *2,6-Naphthylhydrazinsulfosäure* schwerer um als die 1,4-Verb. Infolge der größeren Neigung der α,α′-Kohlenstoffatome (in β-Naphthylhydrazinderivaten) zu einer Verkettung resultiert hier an Stelle der intermediären Hydrazo-N-sulfosäure die stabilere Dinaphthocarbazolsulfosäure. — *β-Naphthylhydrazin* gibt mit Disulfit zunächst unter Abspaltung von Hydrazin β-Naphtholschwefligsäureester, der sich sofort mit einem weiteren Mol. β-Naphthylhydrazin zu β-Hydrazonaphthalin kondensiert. Ein Teil des Hydrazonaphthalins lagert sich in 2,2′-Diamino-1,1′-dinaphthyl um, während ein anderer unter Ammoniakabspaltung 1,1′-Dinaphtho-2,2′-carbazol liefert; der größte Teil des Hydrazonaphthalins aber geht durch Oxydation und Anlagerung von Disulfit an das entstehende Azonaphthalin in eine Hydrazo-N-sulfosäure über, die ebenfalls gegen sd. Disulfit unbeständig ist u. unter Eliminierung von $NH_3$ 1,1′-Dinaphtho-2,2′-carbazol-N-sulfosäure gibt. Letztere liefert mit S. unter Abspaltung der Sulfogruppe 1,1′-Dinaphtho-2,2′-carbazol. Als weiteres Nebenprod. entsteht noch etwas Naphthalin.

*Hydrazin* und Disulfit wirken in der Siedehitze aufeinander ein; nach 13-stdg. Kochen waren ca. 71%, nach 30 Stdn. ca. 86% Hydrazin verschwunden. Anscheinend reduziert Hydrazin das Disulfit zu Thiosulfat. — *Phenylhydrazin* geht mit Disulfit allmählich in *Phenylhydrazin-N-sulfosäure* über, während durch Reduktion des Disulfits wahrscheinlich auch hier Thiosulfat entsteht:

$$2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 4NaHSO_3 = 2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na + Na_2S_2O_3 + 3H_2O.$$

Um die Rk. zwischen dem aus dem Naphthylhydrazin entstehenden Schwefligsäureester und noch vorhandenem Naphthylhydrazin zu verhindern, u. um andererseits das entstehende Hydrazin der zerstörenden Einw. des Disulfits zu entziehen, wurde die Umkochung der 1,4- und 2,6-Naphthylhydrazinsulfosäure in Ggw. von überschüssigem Benzaldehyd ausgeführt. Es sollte zunächst eine Benzylidennaphthylhydrazonsulfosäure entstehen, aus dieser mit Disulfit unter Schwefligsäureesterbildung Monobenzylidenhydrazin, aus letzterem mit überschüssigem Benzaldehyd Benzalazin. Das Benzylidenhydrazon der betreffenden Naphthylhydrazosulfosäure entsteht nun zwar, reagiert aber nicht mit Disulfit nach obiger Annahme. Anscheinend erfolgt durch die Kondensation der Naphthylhydrazinsulfosäure mit Benzaldehyd eine Inaktivierung sowohl der Amino-, wie der Iminogruppe.

Ein weiterer Vers., Nebenrkk. bei der Hydrazindarst. durch Umkochung mit Disulfit zu vermeiden, bestand in der Einw. von Disulfit auf Dinaphthylcarbohydrazide. Zunächst wurden im Hinblick auf die Analogie zwischen Naphthylaminen und Naphthylhydrazinen in ihrem Verhalten gegen Disulfit die Rkk. an dem der α-Dinaphthylcarbohydraziddisulfosäure, $(NaO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH)_2CO$, entsprechenden

einfacheren Harnstoff, $(NaO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot NH)_2CO$, studiert, der aus Naphthionat mit Phosgen in sodaalkal. Lsg. entsteht. Die erhoffte Harnstoffabspaltung und Umkehrung zum 1,4-Naphtholsulfosäureschwefligsäureester mit Disulfit tritt jedoch nicht ein; im Wasserbad erfolgt keine Rk., und beim Kochen des Harnstoffs mit Disulfitlsg. am Rückfluß entstand zwar 1,4 Naphtholsulfosäureschwefligsäureester, aber kein freier Harnstoff. Wahrscheinlich wird die *Dinaphthylharnstoffdisulfosäure* hydrolytisch in Naphthionsäure u. $CO_2$ gespalten und die Naphthionsäure zum Schwefligsäureester unter Ammoniakbildung umgekocht. — Analog der Harnstoffbildung aus Naphthionsäure entsteht aus 1,4-Naphthylhydrazinsulfosäure u. Phosgen das Carbohydrazid; diese Verb. erleidet jedoch auch bei tagelangem Kochen mit Disulfit keine nennenswerte Veränderung.

*Phenylhydrazin-N-sulfosäure* kondensiert sich nicht mit 1,4-Naphtholsulfosäureschwefligsäureester. — Aus Phenylhydrazin und 1,4-Naphtholsulfosäureschwefligsäureester entsteht in mineralsaurer Lsg. unter Abspaltung der Sulfogruppe aus dem Naphthalinkern Phenonaphthocarbazol, allerdings in sehr geringer Menge. — *β-Azonaphthalin* reagiert nicht mit wss. Disulfit; bei Zugabe von Phenylhydrazin entstand nicht die erwartete Carbazolsulfosäure, sondern das bei der Umkochung des β-Naphthylhydrazins als Nebenprod. gel. *2,2'-Diamino-1,1'-dinaphthyl.* Anscheinend reduziert das Phenylhydrazin-Disulfitgemisch das β-Azonaphthalin zu Hydrazonaphthalin, und dieses erleidet unter dem Einfluß des Disulfits eine Art o-Benzidinumlagerung. Bei der analogen Rk. mit Azobenzol konnte außer dem hauptsächlich entstehenden Benzidin auch etwas Hydrazobenzol nachgewiesen werden. — *β-Oxynaphthoesäure* wird durch Disulfit unter Eliminierung des Carboxyls in β-Naphtholschwefligsäureester übergeführt; dieser kondensiert sich sofort mit anwesendem β-Naphthylhydrazin zu β-Hydrazonaphthalin, aus dem durch weitere Einw. von Disulfit außer etwas 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphthyl fast nur *1,1'-Dinaphthyl-2,2'-carbazol-N-sulfosäure* entsteht. Analog verläuft die Kondensation von β-Oxynaphthoesäure und α-Naphthylhydrazin mittels Disulfit; es entsteht in guter Ausbeute *1,2'-Dinaphtho-1',2-carbazolsulfosäure.* — β-Dinaphthol reagiert nicht mit Ammoniumsulfit und $NH_3$. Auch Verss. zur Kondensation von α- u. β-Dinaphthol mit Phenylhydrazin in Ggw. von Disulfit verliefen wegen der Reaktionslosigkeit der Dinaphthole ergebnislos.

Experimenteller Teil. I. Einwirkung von Disulfit auf Naphthylhydrazine. Zur Darst. von *1,4-Naphthylhydrazinsulfosäure* löst man 52 g technisches Na-Naphthionat mit 15 g $NaNO_2$ in 250 ccm W., kühlt unter Rühren durch Zugabe von 250 g Eis auf 0° ab, setzt unter kräftigem Rühren auf einmal 150 ccm konz. HCl zu und rührt 2 Stdn. bei 0°; tritt dann beim Übersättigen einer Probe mit Na-Acetat keine Farbstoffbildung mehr ein, so gießt man die Diazolsg., aus der sich die Diazonaphthalinsulfosäure zum großen Teil ausgeschieden hat, in eine k. Lsg. von 110 g $SnCl_2$ in 50 ccm konz. HCl und 50 ccm W., läßt über Nacht stehen u. erwärmt schließlich kurze Zeit auf dem Wasserbad. Ausbeute 92% der Theorie. Das wl. Na-Salz bildet Blättchen mit $4H_2O$. — Die Umkochung der 1,4 Naphthylhydrazinsulfosäure erfolgt durch 8-stdg. Erhitzen von 20 g des Na-Salzes mit 200 g 36%ig. Disulfitlsg. am Rückfluß auf dem Wasserbad. Beim Alkalischmachen und Erwärmen fällt *1,4-azonaphthalindisulfosaures Na*, $Na_2 \cdot C_{20}H_{12}O_6N_2S_2$, als gelber Nd. aus. Zur Best. des entstandenen Naphtholsulfosäureschwefligsäureesters kocht man sauer, alkal. und wieder sauer, macht acetatisch, entfernt das Hydrazin als Benzalazin und titriert mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Ausbeute an *Hydrazin* 30,4, bezw. 34% (gewogen als Benzalazin), an Naphtholsulfosäure ca. 63%. — 20 g α-Naphthylhydrazinhydrochlorid erhitzt man mit 200 g 36%ig. Disulfitlsg. 24 Stdn. am Rückfluß. Reaktionsprodd. s. o. *Hydrazonaphthalin-N-sulfosaures Na*, $Na \cdot C_{20}H_{15}O_3N_2S$, schwach gelbe Nadeln (aus W.), wird an der

Luft rötlich, nach längerer Zeit bräunlich. Zll. in W., schwerer in A.; aus der wss. Lsg. leicht aussalzbar. Oxydiert sich in alkal. Lsg. an der Luft zu α-Azonaphthalin. Beim Erwärmen mit verd. S. scheidet sich 2,2'-Dinaphtho-1,1'-carbazol in weißen Flocken aus.

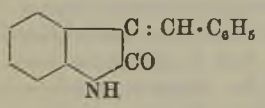
Darst. der *2,6-Naphthylhydrazinsulfosäure*: Man neutralisiert eine Lsg. von 60 g technischer Brönnersäure in 2 l W. mit NaOH, filtriert, fügt eine Lsg. von 15 g $NaNO_2$ in wenig W. zu, kühlt stark ab, gibt ca. 100 g Eis und unter Rühren auf einmal 100 ccm konz. HCl zu, rührt so lange, bis eine Probe, acetatisch gemacht, keine Farbstoffbildung mehr zeigt (ca. 2 Stdn.), gießt unter Kühlung und starkem Rühren in eine Lsg. von 100 g $SnCl_2$ in 100 ccm konz. HCl, läßt über Nacht stehen und erwärmt noch 1 Stde. auf dem Wasserbad. Die freie S., $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, bildet mkr. Prismen. $Na \cdot C_{10}H_9O_3N_2S$, sechsseitige Blättchen, wl. in k. W. — Die Umkochung der 2,6-Naphthylhydrazinsulfosäure erfolgt durch 12-stdg. Kochen von 70 g einer Paste, die 7 g der S. enthält, mit 100 g 36%ig. Disulfit. — 20 g salzsaures β-Naphthylhydrazin kocht man mit 200 g Disulfitlsg. 22 Stdn. am Rückfluß. *1,1'-dinaphtho-2,2'-carbazol-N-sulfosaures Na*, $Na \cdot C_{20}H_{13}O_3NS$, entsteht in ca. 35% Ausbeute; feine Nädelchen aus h. W. Beim Kochen mit verd. HCl entsteht *1,1'-Dinaphtho-2,2'-carbazol*, $C_{20}H_{13}N$; F. 155° (aus Bzl.-Lsg.).

II. Verhalten von Disulfit gegen Hydrazin und Phenylhydrazin. (S. a. o.) Durch 20-stdg. Erhitzen von 20 g Phenylhydrazin mit 200 g Disulfitlsg. am Rückfluß entstehend anscheinend etwas Thiophenol neben 22 g *phenylhydrazin-N-sulfosaurem Na*, $Na \cdot C_6H_7O_3N_2S + H_2O$, weiße Blättchen (aus W.). Phenylhydrazin-N-sulfosaures Na gibt, mit einem Phenol in sodaalkal. Lsg. dem Licht ausgesetzt, den gewöhnlichen Azofarbstoff (z. B. mit R-Salz Anilindiazo-β-naphthol-3,6-disulfosäure), während im Dunkeln keine Kombination eintritt. — Benzalazin wird durch sd. Disulfitlsg. zum geringen Teil hydrolytisch in Benzaldehyd u. Hydrazin, bezw. Monobenzylidenhydrazin gespalten. — III. Versuch einer Umkochung von 1,4- und 2,6-Naphthylhydrazinsulfosäure in Gegenwart von Benzaldehyd. Beim Erhitzen von 4 g 1,4-Naphthylhydrazinsulfosäure mit 60 g 36%ig. Disulfitlsg. und 4 g Benzaldehyd am Rückfluß scheidet sich das gelbe, krystallwasserhaltige *Benzylidenhydrazon des 1,4-naphthylhydrazinsulfosauren Na*, $Na \cdot C_{17}H_{13}O_3N_2S$, aus; beim Aussalzen aus k. W. erhält man fast weiße Blättchen, während in der Siedehitze ein gelbes Prod. ausfällt. Aus A. fällt beim Vers. mit Ä. das gelbe Hydrazon. Das weiße Hydrazon wird bei längerem Aufbewahren oder in Berührung mit Ä., Chlf. oder Aceton gelb. Beim Kochen mit SS. spaltet es sich in Naphthylhydrazinsulfosäure und Benzaldehyd. — Das Na-Salz der *2-Naphthylbenzylidenhydrazon-6-sulfosäure* entsteht durch 10-stdg. Kochen von 5 g 2,6-Naphthylhydrazinsulfosäure mit 60 g Disulfitlsg. und 5 g Benzaldehyd am Rückfluß; fast weiße Blättchen (aus W.), in der Hitze gefällt gelber. Verhält sich gegen b. HCl wie die obige Verb.

IV. Einwirkung von Disulfit auf Dinaphthylharnstoffe. Zur Darst. von *1,4-Dinaphthylharnstoffdisulfosäure* löst man 26 g technische Naphthionsäure in 275 ccm W., gibt 27,5 g Soda zu u. leitet langsam Phosgen ein. $Na \cdot C_{21}H_{14}O_7N_2S_2$, zwl. in W., während die freie S. leichter l. ist. In der Kälte ist der Harnstoff beständig gegen verd. SS., beim Kochen scheidet sich Naphthionsäure ab. Verhalten beim Umkochen mit Disulfit s. o. — *1,1'-Dinaphthylcarbohydrazid-4.4'-disulfosäure* entsteht durch Einleiten von Phosgen in eine Lsg. von 20 g naphthylhydrazinsulfosaurem Na (= 16 g wasserfreies Salz) und 16 g Soda in 200 ccm W. $Na_2 \cdot C_{21}H_{16}O_7N_4S_2$, mkr., schwach rosa Blättchen (aus W.-A.), ll. in W. Die freie S. ist noch leichter l. als das Na Salz. — V. Untersuchungen über die Hydrazo-, bezw. Carbazolsulfosäuren. Durch längeres Kochen von 96 ccm einer schwach salzsauren 1,4-Naphtholsulfosäureschwefligsäureesterlsg. (entsprechend 10 g Naphthol-

sulfosäure) mit 4,3 g Phenylhydrazin (als HCl-Salz) u. 30 ccm verd. HCl am Rückfluß entsteht neben α-Naphthol *α-Phenonaphthocarbazol*, F. 225° aus Bzl.-Lg.; gelb l. in konz. $H_2SO_4$, mit konz. $HNO_3$ wird die Lsg. dunkelgrün. Hydrazin ist nicht mit Naphtholsulfosäureschwefligsäureester kondensierbar. — 50-stdg. Erhitzen von 1 g β-Azonaphthalin, 1 g Phenylhydrazin u. 15 g Disulfitlsg. führt zu *2,2'-Diamino-1,1'-dinaphthyl.* — *1,1'-Dinaphtho-2,2'-carbazol-N-sulfosaures Na*, $Na \cdot C_{20}H_{12}O_3NS$, entsteht neben etwas 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphthyl (F. 189° aus Bzl.-Lg.) durch 10-stdg. Erhitzen von 15 g salzsaurem β-Naphthylhydrazin in der gerade nötigen Menge W., 27 g β-Oxynaphthoesäure, 150 g Disulfit und 12 g 33%ig. NaOH am Rückfluß auf dem Wasserbad. — Analog wird mit α-Naphthylhydrazin bei 36-stdg. Erhitzen derselben Quantitäten das Na-Salz der *1,2'-Dinaphtho-2,1'-carbazolsulfosäure*, $Na \cdot C_{20}H_{12}O_3NS$, erhalten; weiße Nadeln (aus W.). Nebenbei entstehen α- u. β-Naphthol, α-Dinaphthylamin und etwas α-Naphthylamin. — Beim Kochen mit HCl oder NaOH liefert die Sulfosäure *1,2'-Dinaphtho-2,1'-carbazol*, Blättchen (aus Bzl.) oder Spieße (aus wss. A. oder Eg), F. 231°. — VI. Versuche über die Einwirkung von Sulfiten auf Dinaphthole. 22 g β-Dinaphthol, 100 ccm gesättigtes Ammoniumsulfit, 100 ccm $NH_3$ (D. 0,88) und 100 ccm W. wurden im Autoklaven längere Zeit auf 130—160° erhitzt, wobei jedoch keine Rk. erfolgte. *β-Dinaphthol* gibt ein wenig beständiges Pyridinsalz, $C_{20}H_{14}O_2 \cdot (C_5H_5N)_2$; weiße Krystalle (aus Bzl.), F. 115—116° unter Abgabe von Pyridin. Schon bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad entweicht alles Pyridin. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 369—417. 26/4. Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik.) HÖHN.

**A. Wahl** und **P. Bagard**, *Über die Isoindogenide.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 716; C. **1909**. I. 1576; vgl. auch CZAPLICKI, ST. v. KOSTANECKI und LAMPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 827; C. **1909**. I. 1163.) Das *Oxindol* wurde durch Reduktion der nach dem Verf. von REISSERT gewonnenen o-Nitrophenylessigsäure dargestellt und durch Dest. im Vakuum gereinigt; $Kp._{17}$ 195°, F. 120—125°. Die Kondensation mit der äquimolekularen Menge des betreffenden Aldehyds vollzieht sich in sd. alkoh. Lsg. unter dem Einfluß von Spuren von Piperidin; die Ausbeute beträgt 60—90%. — *Benzaloxindol* (nebenstehend), schwefelgelbe Nadeln aus Bzl., F. 175—176°. — *p Methoxybenzaloxindol*, gelbe Nadeln aus A., F. 157°. — *m-Nitrobenzaloxindol*, orangegelbe Blättchen aus Eg., F. 255—257°. — *p-Dimethylaminobenzaloxindol*, orangegelbe, an der Luft rot werdende Krystalle, F. 194—195°, l. in Mineralsäure mit gelber Farbe, färbt Wolle orangegelb. — *Salicylaloxindol*, gelbe Nadeln, F. 195°, l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *m-Oxybenzaloxindol*, gelbe Nadeln, F. 280°, l. in Alkalien mit schwach gelber Farbe. — *p-Oxybenzaloxindol*, gelbe Krystalle aus Eg., F. oberhalb 300°, l. in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. — *o,p-Dioxybenzaloxindol*, gelbe Nadeln, F. oberhalb 300°, l. in Alkalien mit orangegelber Farbe. — *m,p-Dioxybenzaloxindol*, kleine, gelbe Krystalle aus Ä. + PAe., F. 246°, l. in Alkalien mit orangeroter Farbe, färbt Tonerdebeizen gelb, Eisenbeizen grünlichbraun, Chrom-, Thallium-, Zirkon- u. Yttriumbeizen gelblichbraun, Titanbeizen orangegelb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 132—34. [12/7.*].) DÜSTERBEHN.




**W. Schtwan**, *Über die Bromierung einiger Derivate des Tetrahydropyrons.* Der Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureäthylester wurde in essigsaurer Lsg. bromiert. Nach einigen Tagen krystallisierte der *Dibromdiphenyltetrahydropyrondicarbonsäureäthylester* (I.) in Plättchen aus. F. 171°, ll. in Eg., Bzl., Cblf., A., Nitrobenzol. Bei der Abspaltung von 2HBr mittels Pyridin u. $AgNO_3$ entstand der *Diphenylpyron-*

*dicarbonsäureäthylester*, F. 140,5—141°, welcher bei Behandlung mit alkoh. Ammoniak das *Pyridonderivat* (II.) vom F. 195° lieferte. Dieser Ester gab bei der Ver-

I. $\begin{array}{l}(CO_2C_2H_5)Br\cdot C\cdot CO\cdot CBr(CO_2C_2H_5)\\ \qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\quad |\\ (C_6H_5)HC-O-CH(C_6H_5)\end{array}$ II. $\begin{array}{l}(CO_2C_2H_5)C-CO-C(CO_2C_2H_5)\\ \qquad\qquad\quad \|\qquad\qquad\quad \|\\ (C_6H_5)C-NH-C(C_6H_5)\end{array}$

III. $\begin{array}{l}Br_2\cdot C\cdot CO\cdot CBr_2\\ \qquad\quad |\qquad\qquad\quad |\\ (C_6H_5)H\cdot C-O-CH(C_6H_5)\end{array}$

seifung mit alkoh. KOH die entsprechende *Säure* vom F. 250—258° unter Zers. — Bei der Bromierung der Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäure entstand unter Entw. von $CO_2$ in geringer Ausbeute *Tetrabromdiphenyltetrahydropyron* (III.) vom F. 165—171°. Diphenyltetrahydropyron gab bei der Bromierung in essigsaurer Lsg. gleichfalls *Tetrabromdiphenyltetrahydropyron*, aber von einem anderen Schmelzpunkt, F. 197—200° (Isomeres?). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 477 bis 482. 2/5. [Februar.] Chem. Lab. d. Neuruss. Univ.) FRÖHLICH.

**Eduard Pflüger**, *Über das Wesen der Eiweißstoffe.* Eine chemische Definition von *Eiweiß* ist heutigen Tages noch nicht durchführbar; nur die physiologische Begriffsbest. ist möglich, denn es gibt nur einen Stoff in der Welt, der alle tierischen Zellen — bei Ggw. von W und den nötigen Mineralbestandteilen — zu ernähren vermag. Das ist das Eiweiß. Glutin, Hornsubstanz, wahrscheinlich die Histone, Protamine sind Derivate von Eiweiß, keine wahren Eiweißkörper. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **129**. 99—102. 24/7. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

**P. A. Levene** und **W. A. Jacobs**, *Über Guanylsäure.* (I. Mitteilung.) Die Guanylsäure ist der Inosinsäure in ihrer Konstitution ähnlich. Durch neutrale Hydrolyse erhält man eine schön krystallisierende Verb. $C_{10}H_{13}O_5N_5$, die bei der Hydrolyse mittels verd. Mineralsäure in eine Pentose und Guanin zerfällt, gegen Erhitzen mit Alkalilsgg. resistent ist und FEHLINGsche Lsg. nicht reduziert, also Pentose und Guanin in glucosidartiger Form gebunden enthält. Die Vff. nennen sie *Guanosin*. Die Pentose ist ferner wahrscheinlich an die Phosphorsäure gebunden. Daß eine Pentosephosphorsäure bei der Hydrolyse entsteht, erhellt aus folgendem: Die Pentose und das Guanosin sind linksdrehend; bei der Hydrolyse der Guanylsäure gelangt man zu einer Phase in der das Guanin fast vollkommen abgespalten, die Lsg. aber noch rechtsdrehend ist, um dann bei weiterer Spaltung linksdrehend zu werden. Die Rechtsdrehung erklärt sich durch die B. von Pentosephosphorsäure. — Während Guanosin wie Inosin linksdrehend ist, hat die Guanylsäure ein der Inosinsäure entgegengesetztes Drehungsvermögen. Dies läßt sich dadurch erklären, daß in den entsprechenden Nucleinsäuren die Phosphorsäure an verschiedene OH-Gruppen der Pentose gebunden ist. — Die Pentose der Guanylsäure ist identisch mit der aus Inosin erhaltenen Carnose (vgl. S. 717); sie läßt sich aus dem Guanosin, wie auch aus der Guanylsäure direkt erhalten, aus letzterer weniger leicht.

Experimenteller Teil. Säurehydrolyse der Guanylsäure; Man kocht 10 g frisch aus dem Pankreas dargestellte Guanylsäure 8 Stdn. mit 500 ccm 2%ig. $H_2SO_4$ am Rückflußkühler, dann nochmals 4 Stdn. nach Zugabe von 1% HCl, entfernt das Guanin mit $Ag_2SO_4$, behandelt mit $H_2S$, dann $BaCO_3$, dampft im Vakuum ein, löst in wenig W., macht mit $H_2SO_4$ schwach sauer, fällt mit absol. A., verdampft zur Trockne, l. in W., behandelt mit $BaCO_3$ u. reinigt noch mit A.-Ä. Die alkoh. Lösung gibt mit p-Bromphenylhydrazin *Carnose-p-bromphenylhydrazon*, $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$. — Neutrale Hydrolyse: Man l. 2,5 g Guanylsäure in etwas überschüss., w., n. NaOH, neutralisiert mit Essigsäure, verd. auf 75 ccm und erhitzt im Rohr auf 130—135°. *Guanosin*, $C_{10}H_{13}O_5N_5$, lange, dünne, tyrosinähnliche Nadeln (aus h. W.) mit $2H_2O$, Ausbeute 0,75 g. Sintert bei 237° unter Verkohlen

zusammen. Kaum l. in k., ll. in h. W., ll. in Mineralsäuren u. Alkalien $[\alpha]_D^{20}$ = —60,52° (0,1511 g Substanz in 4,7 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH drehen im 0,5 dm-Rohr 0,94° l). Gibt stark die Pentosereaktion. Die letzten Spuren Asche sind schwer entfernbar. Aus der wss. Lsg. fällt $AgNO_3$ eine durchsichtige, in verd. SS. und Alkalien ll. Gallerte. — Zur Hydrolyse des Guanosins kocht man 1,5 g in 150 ccm $^1/_{10}$-n. $H_2SO_4$ 1 Stde. am Rückflußkühler. Nach dem Behandeln mit $Ag_2SO_4$, $H_2S$ und $BaCO_3$, Eindampfen des Filtrats und der Lsg. des Rückstands in h., absol. A. läßt sich der schließlich hinterbleibende Sirup durch Impfen mit einem Kryställchen *Carnose* zum Erstarren bringen; F. 85° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$ = —19,2° (0,15 g Substanz in 4,3641 g wss. Lsg. dreht im 0,5 dm-Rohr 0,33° l); Carnose aus Carnin hatte $[\alpha]_D^{20}$ = —19,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2469—73. 10/7. [19/5.] New-York. ROCKEFELLER-Inst. f. Medical Research.) HÖHN.

**P. A. Levene** und **W. A. Jacobs**, *Über die Hefenucleinsäure.* Wie die Guanylsäure (vgl. vorstehendes Ref) liefert auch die *Hefenucleinsäure* bei der Hydrolyse in möglichst neutraler Lsg. *Guanosin.* Die Hefenucleinsäure besteht aus mehreren Nucleotiden, die nach dem Typus der Guanylsäure zusammengesetzt sind. In der Mutterlauge von Guanosin finden sich noch mehrere ähnliche Körper in amorpher Form. — Die provisorisch *Carnose* genannte Pentose ist als *d-Ribose* anzusprechen. Sie entsteht auch bei der direkten Spaltung der Hefenucleinsäure mittels verd. Mineralsäuren, doch ist ihre Isolierung hier mühevoll und verlustreich.

Experimenteller Teil. Zur Reinigung der Hefenucleinsäure l. man in wenig h. W. und fällt mit viel Eg. Die Hydrolyse erfolgt durch Lösen von 20 g der reinen S. in 80 ccm 10%ig. NaOH unter Erwärmen, Zusatz von Essigsäure bis zur amphoteren Rk., Verdünnen auf 500 ccm u. 6-stdg. Erhitzen auf 130—140° im Rohr. Das entstehende *Guanosin*, $C_{10}H_{13}O_5N_5$, zeigte $[\alpha]_D$ = —59,54° (0,1277 g Substanz in 4 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH dreht im 0,5 dm-Rohr 0,90° l). Die Hydrolyse des Guanosins lieferte dieselben Resultate wie im vorstehenden Ref. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2474—78. 10/7. [26/5.] New-York. ROCKFELLER-Inst. f. Medical Research.) HÖHN.

## Physiologische Chemie.

**George Barger**, *Isolierung und Synthese des p-Oxyphenyläthylamins, eines im Wasser löslichen, aktiven Prinzips des Mutterkorns.* Die physiologischen Eigenschaften des *p-Oxyphenyläthylamins* (BARGER, WALPOLE, Journ. of Physiol. **38**. 343; C. **1909** I. 1591) ließen vermuten, daß es das postulierte, zweite, in W. l., aktive Prinzip des Mutterkorns (DALE, BARGER, Biochemical Journ. **2**. 286; C. **1907**. II. 922) sein könnte. Es gelang denn auch, sein V. im Mutterkorn (0,1—0,01%) nachzuweisen; doch konnte bei der geringen Menge neben der physiologischen Prüfung nur die Schmelzpunktsprobe an der Dibenzoylverb. zu seiner Identifizierung herangezogen werden. — Der im Vakuum auf 375 ccm konz. wss. Extrakt von 1,5 kg Mutterkorn wurde nach Zusatz von $Na_2CO_3$ zehnmal mit 150 ccm Amylalkohol ausgezogen; nach dem Einengen auf 200 ccm wurde die amylalkoh. Lsg. zehnmal mit 30 ccm 1%iger wss. NaOH extrahiert, die alkal. wss. Lsg. mit HCl neutralisiert u. eingedampft. Das beim Ausziehen des Rückstandes erhaltene absol. alkoh. Filtrat (250 ccm) wurde mit ca. 10 ccm einer gesättigten alkoh. Lsg. von $HgCl_2$ versetzt, bis eine sofortige B. von Ndd. nicht mehr eintrat, worauf das abgesaugte Filtrat erst durch Einengen, dann durch Wasserdampfdestillation vom A. befreit, die filtrierte wss. Lsg. mit $H_2S$ behandelt und auf 30 ccm eingeengt wurde. Diese Lsg. wurde mit NaOH $^1/_2$-n. alkal. gemacht, zehnmal mit $^1/_2$ Vol. Ä. ausgezogen, neutralisiert, sodaalkal. gemacht und wieder zehnmal mit $^1/_2$ Vol. Ä. ausgeschüttelt.

Beim Benzoylieren des Rückstandes der äth. Lsg. nach SCHOTTEN BAUMANN erhält man *Dibenzoyl-p-oxyphenyläthylamin*, Sphärokrystalle aus A., F. 167°.

Zur Synthese des p-Oxyphenyläthylamins wurde p-Oxyphenylacetonitril (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 171; C. **1900**. I. 469) mit Na und sd. A. reduziert; nach dem Neutralisieren mit HCl und Eindampfen zieht man den Rückstand mit absol. A. aus, fügt $Na_2CO_3$ zur alkoh. Lsg. u. dampft die Lsg. unter vermindertem Druck ein. Das dem Rückstand mit sd. Xylol entzogene *p-Oxyphenyläthylamin* bildet hexagonale Blättchen aus A., F. 161°, Kp.$_2$ 161—163°, Kp.$_8$ 175—181°, l. in ca. 10 Tln. sd. A., weniger l. in W., zwl. in sd. Xylol, kaum l. in k.; gibt die Tyrosinrkk. von MILLON u. MÖRNER; Pikrat, Prismen aus W., F. 200°; *Dibenzoylverb.*, F. 170°; bei Einw. von 1 Mol. Benzoylchlorid entsteht beim Benzoylieren *N-Monobenzoyl-p-oxyphenyläthylamin*, $C_{15}H_{14}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, hexagonale Tafeln aus A., F. 162°. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1123—28. Juni. London. S. E. HERNE Hill. The Wellcome Physiol. Research Labb.) FRANZ.

**Josef Halberkann**, *Über Assamin, das neutrale Saponin der Assamteesamen.* Das *Assamin* ist ein gelblichweißes, amorphes, feines, optisch inaktives Pulver, stark hygroskopisch, in W. in jedem Verhältnis l., in k. absol. A. unl., in sd. wl., ll. in Essigsäure, Phenol, unl. in Chlf., Ä., $CS_2$, Lg.; die wss. Lsg. ist nicht lange haltbar; durch NaCl u. $NH_4Cl$ nicht fällbar, wird durch Tierkohle stark adsorbiert; 0,001 g färbt konz. $H_2SO_4$ erst gelblich, dann rot bis violettrot; die Rotfärbung wird durch Zusatz von Bromwasser bedeutend intensiver; 0,001 g färbt MERCKsches Reagens sofort kirschrot, allmählich verblassend. Keine Rk. mit MILLONs und FRÖHDEs Reagens. In alkoh. $H_2SO_4$-Lsg. mit gelber Farbe, beim Erwärmen kirsch- bis violettrot, mit sehr wenig Eisenchlorid grüne Fluorescenz. Mit konz. HCl erhitzt, Rotfärbung unter Abscheidung von Sapogenin. Kaliumpermanganat wird schon in der Kälte reduziert; mit NESSLERs Reagens grauer Nd.; beim Zusatz von $FeCl_3$ braunrote Färbung; Fällung mit Bleiessig, keine Fällung mit Bleiacetat, Gerbsäure; beim Versetzen mit FEHLINGscher Lsg. Farbenumschlag in Grün. Zus.: Asche 6,324%, im Mittel 55,82% C u. 7,20% H. — *Acetylassamin*, gelblichweißes, geruchloses, aschefreies Pulver, sll. in Chlf., Essigsäure, ll. in Bzl., Essigäther, A., wl. in Ä., unl. in Lg., W.; mit konz. $H_2SO_4$ gelbe, dann violettrote Farbe, mit MERCKs Reagens gelb, dann braunrot. Zus. im Mittel 56,67% C, 6,29% H. Mol.-Gew. im Mittel 1022 (LANDSBERGERS Methode), Eintritt von wahrscheinlich 10 Acetylresten. — Bei der Spaltung mit 3%ig. $H_2SO_4$ auf dem Wasserbade gewonnenes *Sapogenin* (Ausbeute 49,05%), durch Lösen in A. und Fällen mit W. gereinigt, ist ein fast weißes, aschefreies, nicht krystallinisches Pulver; ll. in A., Eg., wl. in Ä., Chlf., unl. in Lg., W. Sintert bei 175°, zers. sich gegen 178° unter starkem Aufschäumen. Zus. im Mittel 64,32% C, 7,88% H. — *Sapogeninkalium*, weiße, mkr. kleine Nadeln. — *Acetylsapogenin*; das daraus regenerierte Sapogenin hatte 65,71% C, 7,89% H. — Die bei der Hydrolyse des Assamins entstehenden Zuckerarten sind: Galaktose und eine Pentose, u. zwar aus 100 g Assamin isolierten 35,16 g Zucker, 5,5 g Galaktose u. 16,44 g (Pentose, angenommen als) Arabinose. Glucose, bezw. Zuckersäure konnte nicht nachgewiesen werden. Sofort nach der Aufspaltung des Saponins wurde bestimmt 25,59% Pentose, resp. 28,09% Arabinose, entsprechend der Spaltungsformel $C_{22}H_{46}O_{15} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5 + C_{10}H_{28}O_6$. Über die bei der Trockendest. des Sapogenins auftretenden Prodd. s. Tabelle im Original. — Bezüglich des Verhaltens des Assamins gegen rote Blutkörperchen ergab sich, daß das Assamin ein starkes Hämolytikum ist. Meerschweinchenblutkörperchen wurden in 1%ig. Lsg. noch in einer Verdünnung von 1 : 25 000 gelöst. Die Verss. an durch Formaldehyd gehärteten Zellen sprechen dafür, daß das vom Saponin

beeinflußte eine Cholesterin-Eiweißverb. sein muß. Weitere Einzelheiten der toxilogischen Wrkg. müssen im Original eingesehen werden. (Biochem. Ztschr. **19**. 310—67. 23/7. [4/5.] Rostock. Inst. für Pharmakol. u. physiolog. Chemie d. Univ.) RONA.

**Henri Van Laer**, *Die Katalase des Malzes und die mineralischen Katalysatoren.* Die katalytischen Eigenschaften des Malzes werden in hohem Maße beeinflußt durch H'- oder OH'-Ionen; mißt man das Volumen des während der ersten Minute der Einw. aus $H_2O_2$ freigemachten O, so sieht man, daß das Katalysiervermögen des Malzes bis zu einem Maximum wächst mit zunehmendem Gehalt des $H_2O_2$ an OH'-Ionen, und daß das Optimum erreicht ist, wenn das Gemisch sich gegen Phenolphthalein als nahezu neutral erweist. — Malz, welches in trockenem Zustand 2 Stdn. hindurch auf 125° erhitzt wurde, besitzt noch eine gewisse Aktivität; erst durch Erhitzen auf 200° wird es in ein gegenüber $H_2O_2$ völlig wirkungsloses Prod. verwandelt. Malz, dessen Katalysiervermögen durch hohe Temp. beeinträchtigt wurde, zeigt gegen H'- und OH'-Ionen noch dieselbe Empfindlichkeit wie das ursprüngliche Prod.

Mißt man die von aktivem Malz in der ersten Minute der Einw. produzierte O-Menge und untersucht sodann die Wrkg. der gleichen Malzmenge, welcher man zuvor auf höhere Temp. (105—125°) erhitztes Malz zugesetzt hat, so zeigt sich, daß dies Malzgemisch in der ersten Minute weniger O produziert als das normale Malz allein. — Nimmt das durch eine bestimmte Menge Malz in einer Minute freigemachte O-Volumen zu, wenn man demselben weiteres Malz zusetzt, so können die beiden Prodd. identisch sein; nimmt das O-Volumen bei Zusatz von weiterem Malz ab, so muß es sich um verschiedene Malze handeln, selbst wenn ihr Katalysiervermögen das gleiche ist. — Blutkohle, Tierkohle, Pt-Moor verhalten sich gegenüber H'- und OH'-Ionen ebenso wie die Katalase des Malzes; die Geschwindigkeit der Zers. von $H_2O_2$ erreicht bei einer bestimmten Alkalinität ein Optimum. Der einzige fundamentale Unterschied zwischen der Katalase und mineralischen Katalysatoren scheint der zu sein, daß die Katalase bei ihrer Tätigkeit zerstört wird und bei hinreichend hoher Temp. ganz oder partiell verschwindet. (Bull. Soc. Chim. Belgique **23**. 293—96. Juli.) HENLE.

**C. Gerber**, *Das Labferment der Belladonna.* Bei den Pflanzen von normaler Struktur findet sich das Lab, soweit die Wurzel u. der Stengel in Betracht kommt (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 992; C. **1909**. I. 1895), im Bast der Rinde dieser Organe. Wenn also direkte Beziehungen zwischen dem Bastgewebe u. dem Labferment bestehen, so müssen auch andere Bastzellen führende Pflanzenteile eine koagulierende Wrkg. besitzen. Als Untersuchungsmaterial diente die Belladonnapflanze, welche im Stengel und in der Wurzel ein anormales Bastgewebe besitzt. Die Unters. ergab folgendes. Setzt man die Labwrkg. der Rinde eines 4 Monate alten Belladonnastengels gleich 1, so ergibt sich für das Holz der 4 Monate alten Stengel der Wert 0,32, für den inneren Bast der Wert 1,77, für den ganzen, einen Monat alten Stengel der Wert 2,46, für die einen Monat alten Blätter der Wert 24, für die einen Monat alten Wurzeln der Wert 4,57, für die Rinde, das äußere und innere Holz der 3 Jahre alten Wurzel die Werte 3,55, 1,39, 0,94. Es folgt hieraus, daß zwischen dem Labgehalt der verschiedenen Organe der Belladonnapflanze und demjenigen an Atropin ein Parallelismus existiert. Die koagulierende Wrkg. des Holzes stammt von den dasselbe durchziehenden Bastbündeln.

Das durch Auslaugen der bei 40° getrockneten Blätter mittels 5%ig. NaCl-Lsg. gewonnene Labferment ist das von allen vegetabilischen Labfermenten gegen Hitze beständigste; das Temperaturoptimum liegt bei etwa 90°, und man erhält noch bei sd. Milch eine ziemlich gute Koagulation, wenn so viel des Blättersaftes

angewandt wird, daß die Gerinnung in weniger als 2 Minuten erfolgt. Für sich allein ohne Milch erhitzt, ist das Lab weniger widerstandsfähig u. verliert bei 78° innerhalb 30 Minuten die Hälfte, bei 100° seine gesamte Wirksamkeit. Das Belladonnalab koaguliert wie die Labfermente der Cruciferen und des Feigenbaumes gekochte Milch rascher als rohe. Die rohe Milch reagiert mit dem Lab nicht plötzlich, sondern allmählich zwischen 67 u. 80°, und zwar sehr langsam zwischen 67 u. 75° (Gerinnung des Lactoglobulins) u. relativ rasch oberhalb 75° (Gerinnung des Lactalbumins). Im Gegensatz zu der Mehrzahl der Labfermente ist das Belladonnalab nur schwach calciphil und oxyphil. Die Alkalisalze sind, ausgenommen in geringer Dosis, Verzögerer. Die Ätzalkalien verzögern in geringer Dosis die Gerinnung der mit dem Kochsalzauszug der Belladonnablätter versetzten Milch, in mittlerer Dosis beschleunigen sie dieselbe, um in starker Dosis sie völlig zu verhindern. Bei einem dialysierten, d. i. NaCl-freien Blätterauszug, fällt die beschleunigende Phase weg. — Es besteht demnach eine auffallende Analogie zwischen der Wrkg. des NaOH auf das Labferment der Belladonnablätter u. derjenigen des NaF auf einige vegetabilische Labfermente. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 137—39. [12/7.*].) DÜSTERBEHN.

**N. T. Deleano**, *Eine neue Methode zur Reinigung der Peroxydase. Peroxydasen*lsg. aus *Raphanus*extrakt wurde mit Liq. ferri oxyd. dialys. coll. von den Eiweißkörpern befreit (vgl. RONA u. MICHAELIS, Biochem. Ztschr. **7**. 329; C. **1908**. I. 1295) mit Spiritus versetzt, die gefällte Peroxydase abfiltriert, im Vakuum getrocknet. Aus den Verss. geht hervor, daß die Aktivität der Peroxydase durch Reinigung mit der kolloidalen Eisenlsg. fast um das doppelte steigt. Während beim Sieden der nicht gereinigten Raphanusperoxydase die verloren gegangene oxydierende Fähigkeit nach einiger Zeit mehr oder weniger zurückkehrt, tritt bei der von Eiweißkörpern isolierten Peroxydase nach dem Sieden keine Aktivität mehr hervor. Eine Erwärmung bis 55° während 3 Std. zerstört die gereinigte Peroxydase vollständig, während die von Eiweißkörpern nicht isolierte, an Aktivität nichts verlor. (Biochem. Ztschr. **19**. 266—69. 23/7. [28/5.] St. Petersburg. Chem. Lab. des Kais. Inst. f. exper. Med.) RONA.

**Marcel Mirande**, *Einfluß gewisser Dämpfe auf die pflanzliche Cyanogenese. Rasches Verfahren zum Nachweis der Cyanwasserstoff entwickelnden Pflanzen.* (Vgl. L. GUIGNARD, S. 719). Substanzen, welche wie Hg-Dämpfe und $CS_2$, die Chlorophylltätigkeit der Pflanzen aufheben, oder Betäubungsmittel, wie Chlf., Ä., Chloräthyl, bewirken bei solchen Pflanzen, welche Cyanverbb. enthalten, eine Entw. von HCN. Die einmal unter der Einw. dieser Substanzen abgestorbene Pflanze setzt, wenn sie diesem Einfluß entzogen wird, die Entw. von HCN noch einige Zeit fort. Eine Erklärung für die — scheinbare — Beziehung zwischen der Aufhebung der Chlorophylltätigkeit und der Entw. von HCN gibt Vf. vorerst nicht. — Man prüft die Pflanzen auf einen Gehalt an Cyanverbb. in der Weise, daß man das betreffende, lebende Pflanzenorgan in einem Probierrohr der Einw. von Chloroformdämpfen aussetzt und zwischen Kork u. Glas ein Stückchen Natriumpikratpapier einklemmt. Bei Ggw. von Cyanverbb. färbt sich das Papier rasch rot. So rötet ein einziges Kirschlorbeerblatt das Pikratpapier innerhalb 3 Minuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 140—42. [12/7.*].) DÜSTERBEHN.

**Adolf Oswald**, *Zur Klärung der Jodothyrinfrage.* Bei den Verss. von FÜRTH und SCHWARZ über „*jodbehandelnde Prodd.*" (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **124**. 113; Zentralblatt f. Physiol. **22**. 725; C. **1908**. II. 964. **1909**. I. 1025) sind auch die physiologischen Schlußfolgerungen nur insofern zu verstehen, als daß aus den Verss. nur hervorgeht, daß es nicht ein durch „Jodbehandlung" irgendwie verän-

dertes Phenylalanin, ist, die die von ihnen geprüfte Wrkg. nicht hat, sondern, daß die Beobachtung ausschließlich auf unverändertes Phenylalanin sich bezieht. Die Verss. lassen auch keine Folgerung über die physiologische Wirksamkeit des *Jodtryptophans* zu. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **129**. 103—6. 24/7. Zürich.) RONA.

**Gaetano Vinci** und **Alfredo Chistoni**, *Blutblättchen und Koagulation.* Bei seinen Verss. über *Blutgerinnung* konnte Vf. nachweisen, daß im Blute von Vögeln keine Blutblättchen vorhanden sind, und trotzdem dasselbe äußerst schnell gerinnt. Die Lymphe des Hundes, Kaninchens u. der Katze enthalten ebenfalls keine Blutblättchen. Die Blutgerinnung kann ohne dieselben herbeigeführt werden. Die Blutblättchen sind aber nicht ganz unentbehrlich für die Blutgerinnung, denn wenn dieselben vorhanden sind, dann üben sie eine Wrkg. aus, die darin besteht, daß die Gerinnung beschleunigt wird. Das für die Koagulation wichtigste Element sind die Leukocyten. (Arch. d. Farmacol. sperim. **8**. 273—84. Mai. Neapel. Univ. Pharmakol. Inst.) BRAHM.

**Hans Winterstein**, *Zur Kenntnis der Blutgase wirbelloser Seetiere.* Die Fähigkeit, Sauerstoff in lockerer Bindung zu fixieren, wurde vom Vf. für die *Hämocyanin*, *Hämoglobin* und *Hämerythrin* enthaltenden Körperflüssigkeiten wirbelloser Seetiere festgestellt; für das Vorhandensein sonstiger respiratorischer Proteide ergaben sich keinerlei Anhaltspunkte. Das O-Bindungsvermögen des luftgesättigten hämocyaninhaltigen Blutes ergab sich für *Octopus* zu 4,2—5,0%, bei *Palinurus* zu rund $1^1/_2$%, bei *Maja* zu ca. 1%; das des hämoglobinhaltigen Blutes bei *Glycera* zu ca. $2^1/_2$ bis 3%, bei *Cardita* u. *Pectunculus* zu ca. 1—2%; das der hämerythrinhaltigen Leibeshöhlenflüssigkeit von *Sipunculus* zu rund 2%. Das O-Bindungsvermögen der übrigen untersuchten tierischen Fll. (von *Sphaerechinus*, *Strongylocentrotus*, *Accidia*, *Pinna*, *Patella*) erscheint durch physikalische Absorption erklärbar; ebenso der N-Gehalt in allen Verss. Der direkte Nachweis eine der Rolle des Hämoglobins der höheren Tiere entsprechenden Funktion konnte nur für das hämocyaninhaltige Blut von *Octopus* erbracht werden. Der $CO_2$-Gehalt des Blutes der Wirbellosen ist im Vergleich zu dem der Säugetiere meist ein außerordentlich geringer. (Biochem. Ztschr. **19**. 384—424. 23/7. [12/6.] Neapel. Chemisch-physiol. Abt. d. zoolog. Station.) RONA.

**Rudolf Höber**, *Bemerkung zur Deutung der Blutkörperchen-Kataphorese.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **15**. 114; C. **1909**. I. 667.) Es ist nicht nötig, nach den Angaben von SPIRO und HENDERSON die Anschauung aufzugeben, daß die Blutkörperchen erst durch die $CO_2$ ihre Durchlässigkeit für Anionen erhalten. Auch die Einwände von OVERTON zwingen nicht diese Deutung fallen zu lassen. (Biochem. Ztschr. **19**. 494—96. 2/8. [16/6.] Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

**Ivar Bang**, *Kobragift und Hämolyse.* II. Mitteilung (vgl. Biochem. Ztschr. **11**. 521; C. **1908**. II. 619). Die vorliegenden Untersuchungen umfassen die Hämolyse des Rohrzuckerblutes durch Kobragift in wässrigen Glycerinlösungen. Blutkörperchen werden ohne Aktivator von Kobragift gel., jedoch kommt den verschiedenen Blutarten eine wechselnde Widerstandsfähigkeit zu, und selbst diejenige von Blut der gleichen Tierart schwankt mitunter. Beim Kalbsblut ließ sich sogar ein Zusammenhang in der Resistenz mit der Jahreszeit beobachten; die Empfindlichkeit des Blutes war in der kalten Jahreszeit geringer. Mannitblutlsg. verhält sich wie Rohrzuckerblutlsg. — Die Hämolyse des Rohrzuckerblutes wird von Salzen verhindert; nicht allein die absolute NaCl-Menge, sondern in erster Linie die Konzentration des Salzes ist hierbei von wesentlicher Bedeutung. Die Hemmung der Salze ist eine Kationwrkg., wobei die Wertigkeit der Kationen maßgebend ist

Die Hemmungswrkg. ist nicht gegen die Blutkörperchen, sondern gegen das Gift gerichtet; Kobragift wird in der Kälte von den Blutkörperchen aufgenommen, ohne daß Hämolyse auftritt. Daher bewirkt die Aufnahme des Giftes nicht an sich Hämolyse, sondern es müssen später gewisse Umsetzungen mit Gift und Bestandteilen der Blutkörperchen behufs Hämolyse stattfinden. Alle untersuchten Salze hatten das Gift aus den giftbeladenen Blutkörperchen herausgezogen. Die Inaktivierung durch NaCl ist reversibel, daher entspricht die Empfindlichkeit des Rohrzuckerblutes keiner sekundären Veränderung des Blutes, sondern man muß das NaCl für die Inaktivierung verantwortlich machen. Daraus folgt, daß NaCl-Blut nicht dem lebendigen Blute entspricht, und man darf die Erfahrungen, die man an solchem Blute gemacht hat, nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse des zirkulierenden Blutes direkt übertragen, wie es in der Immunitätslehre bisher geschehen ist. Die Reaktivierung des NaCl-Blutes ist eine Wrkg. der Serumsalze und die Inaktivierung durch NaCl eine Wrkg. des Säurekomponenten. Alle Salze der starken SS. und der Essigsäure bewirken Inaktivierung, während die Salze der schwachen SS., wie $CO_2$, $CrO_3$ und $P_2O_5$ keine Inaktivierung, eher aber das entgegengesetzte verursachen. Die reaktivierende Wrkg. der Salze ist also eine Kation- oder Alkaliwrkg.

Vf. zeigt weiter, daß die Beladung der Blutkörperchen mit HCl oder $CO_2$ Ursache von Inaktivierung ist, und daß eine geringe Menge $CO_2$, die an sich keine Inaktivierung bewirkt, durch NaCl-Behandlung der Blutkörperchen Inaktivierung herbeiführt, da die entsprechende Menge HCl aufgenommen wird. Durch Behandlung mit HCl läßt sich das Kobragift wieder entfernen; da nun diese S., bezw. die SS. mit demselben Bestandteil eine Verbindung eingehen, mit welchem das Kobragift bei der Aufnahme reagiert, so ist man zu der Folgerung berechtigt, daß das Gift selbst eine S. darstellt. Von dieser Annahme ausgehend, erklärt Vf. die Erscheinungen der Kobragifthämolyse. Ganz allgemein wirken die Basenkomponenten auf das Gift, wogegen die Säurekomponenten eine Wrkg. auf die Blutkörperchen ausüben. Die variable Empfindlichkeit des frischen Rohrzuckerblutes wird durch die Ggw. der „fixierenden Substanz" erklärt. Beim Stehen des Blutes in Rohrzuckerlsg. nimmt die Empfindlichkeit ab, wobei es sich nicht um eine Säurewrkg. handeln kann. Hier verhindert Zusatz von NaCl die Inaktivierung, das Salz vermag sogar unter Umständen inaktiv gewordenes Rohrzuckerblut wieder aktiv zu machen. Wenn das Rohrzuckerblut durch Stehen inaktiv wird, so könnte dies möglicherweise mit der Diffusion des intracellulären NaCl in Verbindung stehen, die Reaktivierung mit dem Zurückwandern des Salzes in das Innere der Zelle. Die in der Lipoidmembran und im Zellinnern befindliche Salzlsg. muß also für die Aufnahme des Kobragiftes von Bedeutung sein. Die Salze und besonders ihre Basenkomponenten stellen den Angriffspunkt des Kobragiftes in den Blutkörperchen dar u. sind mithin als „Receptor" zu betrachten. Die extracellulären Salze, bezw. deren Alkalikomponente entziehen das Gift den Blutkörperchen, und umgekehrt sind die intracellulären Salze (inkl. die in der Lipoidmembran existierenden) für die Aufnahme des Giftes von wesentlicher Bedeutung. In Übereinstimmung mit dieser Folgerung steht die Tatsache, daß es manchmal gelingt, nach Vorbehandlung der Blutkörperchen des Rindes mit Ä., resp. Ca-Salzen, sogar in NaCl-Aufschwemmung mit Kobragift Hämolyse ohne Aktivator herbeizuführen. Die Empfindlichkeit der Blutkörperchen scheint mit deren Alkaligehalt zu wechseln. (Biochem. Ztschr. **18**. 441—98. 26/6. [4/5.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**N. A. Barbieri**, *Über die chemische Zusammensetzung der Ochsengalle.* Der alkoholische Extrakt bei 38° getrockneter Ochsengalle wird in folgender Weise in 4 Fraktionen zerlegt. Die konz. alkoh. Lsg. wird mit $CS_2$ geschüttelt. Der Rück-

stand der $CS_2$-Lsg. bildet Fraktion I, die in PAe. ll. Bestandteile. Der Rückstand der A.-Lsg. wird nach wiederholten Waschungen mit PAe. in absol. A. gel. und mit überschüssigem Aceton gefällt. Der Nd., vom Vf. Rohbilin genannt, bildet Fraktion II, die in W. ll. Bestandteile. Die alkoh.-acetonische Mutterlauge wird zum Sirup eingedampft, der von ausgeschiedenem NaCl abzentrifugiert und mit dem 20-fachen Vol. A. versetzt wird. Der Rückstand der alkoh. Lsg. wird in Chlf. aufgenommen, eingedampft und in A. gel. Zu dieser letzten alkoh. Lsg. gibt man eine Mischung von 10 Vol. Chlf. und 10 Vol. einer wss. 2%ig. Formaldehydlsg. Die wss.-alkoh. Lsg. enthält Fraktion III, die grünliche Chlf.-Lsg. bildet Fraktion IV. Diese letztere Operation wird so lange wiederholt, bis sich das zugefügte Chlf. nicht mehr färbt. — Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die frische Galle vor dem beschriebenen Fraktionierungsverf. einer andauernden Dialyse unterwirft, oder wenn man vor dem Eindampfen und Trocknen bei 38° einen Teil der Proteinkörper mit absol. A. ausfällt und entfernt.

Fraktion I. Aus 70 l Galle werden 30 g erhalten. Davon sind 20 g Cholesterin. F. 145°. Fraktion II. 70 l Galle geben 25 g Rohbilin. Elementare Zus.: C 30,15%; H 6,16%; N 8,15%; S 2,3%; P 0,45%; O und Asche 52,79%. Gelbliches, aschehaltiges Pulver, ll. in W. Die wss. Lsg. ist nicht fällbar durch Pb-Acetat, teilweise fällbar durch Cu-Acetat. Nach Entfernung des Cu gibt dieser Nd. eine krystalline, gelblich gefärbte Substanz. Fraktion III besteht zum größten Teil aus den Na-Salzen der Gallensäuren. Zur Entfernung des Na versetzt man die alkoh. Lsg. mit 1%ig. alkoh. HCl, entfernt das ausgeschiedene HCl durch Zentrifugation, neutralisiert mit alkoh. KOH, dampft zur Trockne und löst in Chlf. Nach dem Abdampfen des Chlf. wird abermals in A. gel. und die Behandlung mit alkoh. HCl, resp. alkoh. KOH so lange wiederholt, bis sämtliches Na als NaCl entfernt ist. Der Na-freie Rückstand ist ein Harz, bitter, aromatisch riechend. F. 98°. Unl. in W. und Ä.; l. in A., Chlf., konz. Säuren und Alkalicarbonatlsgg. Elementare Zus.: C 61,17; H 9,36; S 1,35; P 0,35; N 2,10; O 22,17; Asche 3,0. Fraktion IV ist fast ausschließlich *Biliverdin*. Krystallinisch, dichroisch. Die grünliche Biliverdinlsg. wird durch überschüssiges Chlf. rot gefärbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 150—52. [12/7.*].) GUGGENHEIM.

**Sigmund Fränkel**, *Über Lipoide.* 6. Mitteilung. *Über ein neues Verfahren der fraktionierten Extraktion der Gehirnlipoide.* Das Verf. beruht auf der fraktionierten Extraktion der Gehirnsubstanzen aus dem trockenen Gehirn mit verschiedenen Lösungsmitteln, nachdem das erste Lösungsmittel (Aceton) das Cholesterin fast ganz entfernt hat. Der Gehirnbrei wird in Aceton verteilt, die wss. acetonige Lsg. abfiltriert, der Hirnrückstand mit reinem Aceton übergossen, filtriert, das Hirnpulver mit h. Aceton extrahiert, die im Vakuum von Aceton befreite M. mit leicht sd. PAe. erschöpft, möglichst bei Abwesenheit von Licht. Darauf wird das Hirnpulver mit sd. absol. A. so lange ausgekocht, so lange der A. noch beim Abkühlen einen weißen Bodensatz absetzt oder mit Chlorcadmium eine Fällung gibt. Dann wird das Gehirn mit 85%ig. A. sd. h. erschöpft, getrocknet, mit Ä. nachextrahiert. Bei Verarbeitung großer Mengen wurde der Hirnbrei zunächst rasch bei 100° getrocknet, ferner zwischen PAe. und absol. A. noch eine Extraktion mit reinem, krystallisiertem Bzl. eingeschoben. — Das gesamte Cholesterin befindet sich im Gehirn im freien Zustande. Zur Darst. des Cholesterins eignet sich sd. h. Eg. mit Rohcholesterin zu sättigen, dann erkalten zu lassen, die Cholesterinessigsäureverb. abzusaugen und aus 85%ig. A. umzukrystallisieren. Der PAe.-Extrakt besteht im wesentlichen aus zwei Gruppen von Verbb., aus einer Kephalinfraktion und einem Galaktosid; der Bzl. nimmt nur eine Gruppe der phosphor- u. schwefelhaltigen Substanzen mit, die im absol. A. unl. sind; der A. nimmt eine andere

Gruppe phosphor- u. schwefelhaltige Körper auf. — Die verschiedenen aus Gehirn dargestellten Substanzen halten ungemein energisch mineralische Beststt. fest. Die Extraktionsresultate für Menschenhirn (mit 23 % Trockensubstanz) sind in % der Trockensubstanz: Acetonextrakt. Rohcholesterin 10,96, Phosphatide u. unbestimmte Extraktivstoffe 9,64, PAe.-Extrakt 27,836, Bzl.-Extrakt 13,56, A.-Extrakt 6,256, Ä.-Extrakt 0,916, Rückstand (Proteine etc.) 31,628. Danach besteht die Gehirntrockensubstanz aus rund $^2/_3$ lipoidartigen aus $^1/_3$ eiweißartigen Substanzen, 10 % sind Cholesterin, ca. 30 % ungesättigte Verbb. Von den Lipoiden sind ca. 17 % Cholesterin, 48,293 % ungesättigte Verbb. u. 34,482 % gesättigte Verbb. (Biochem. Ztschr. **19**. 254—65. 23/7. [27/5.] Wien. Lab. d. SPIEGLERschen Stiftung.) RONA.

**Wilhelm Wiechowski**, *Das Vorhandensein von Allantoin im normalen Menschenharn und seine Bedeutung für die Beurteilung des menschlichen Harnsäurestoffwechsels.* Durch eine Modifikation der vom Vf. bereits angegebenen Methode zum Nachweis des *Allantoins* (Fällung des durch Phosphorwolframsäure, Bleiessig, Silberacetat gereinigten Harnes mit 0,5 % Quecksilberacetatlsg. bei Ggw. von viel Natriumacetat, Zersetzen der Fällung und Wägung des auskrystallisierten Allantoins), ließ sich das Vorhandensein von Allantoin im normalen menschlichen Urin feststellen. Das wesentliche der Modifikation besteht (nach vorheriger Entfernung basischer Stoffe, von Salz- und Phosphorsäure) in einer partiellen Fällung mit Mercurinitrat (20 %ig. Lsg.), das alles Allantoin niederschlägt. Nach der Zers. dieser partiellen Fällung wird nach der für Tierharn angegebenen Weise weitergearbeitet. — In keinem der untersuchten Menschenharne wurde Allantoin vermißt; die Ausscheidungsgröße schwankt um 10 mg pro die. Daraus ergibt sich, daß wie die übrigen Säugetiere auch der Mensch intermediär vorhandene Harnsäure zu Allantoin oxydiert u. dieses ausscheidet. Auch für den Menschen ist die Größe der Allantoinausscheidung ein Maß für seine Harnsäureoxydation. Der Umfang dieser Zers. ist weit geringer als bei den übrigen bisher untersuchten Säugetieren. Der Mensch zersetzt ca. 2 % der in seinem Stoffwechsel vorhandenen Harnsäure, das Pferd 50—80 %, Kaninchen, Hund, Katze, Affe gegen 100 %. Demnach kann eine Störung der Harnsäureoxydation für die Pathogenese der Gicht nicht herangezogen werden. — Das Ergebnis der Studien über den Harnsäurestoffwechsel der Säugetiere läßt sich auf Grund der vorhandenen Tatsachen dahin zusammenfassen, daß die N-haltigen Prodd. des intermediären Nucleinstoffwechsels quantitativ als Basen, Harnsäure u. Allantoin ausgeschieden werden. Die Summe dieser Körper bei purinfreier Ernährung ist ein Maß für die chemische, bezw. „vitale" Individualität der einzelnen Arten. Dieses Maß kann beim normalen Menschen durch die 24 stünd. endogene Harnsäureausscheidung bei Hunden, Katzen, Kaninchen durch die 24-stünd. endogene Allantoinausscheidung als gegeben angesehen werden. — Über die Einzelheiten der Methode des Allantoinnachweises vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **19**. 368—83. 23/7. [10/6.] Prag. Pharmak. Inst. d. deutschen Univ.) RONA.

**Waichi Hirokawa**, *Über den Einfluß des Prostatasekrets und der Samenflüssigkeit auf die Vitalität der Spermatozoen.* Starke Verdünnung einer Emulsion von Rattenspermatozoen mit physiologischer Kochsalzlsg. übt auf die Vitalität derselben eine deletäre Wrkg. aus, die durch Zusatz einer minimalen Alkalimenge aufgehoben werden kann. Die von LOEB beim Studium der Rhythmik muskulärer Organe beobachteten Ionenwrkgg. haben in bezug auf die Spermatozoenbewegungen keine Gültigkeit. Reine KCl-Lsg. ist ebenso befähigt, die Bewegungen der Samenfäden zu unterhalten, wie eine NaCl-Lsg. — LiCl ist exzessiv giftig, weit giftiger als $BaCl_2$. Antagonistische Salzwrkgg. wurden nicht beobachtet. — Ein günstiger Einfluß des Prostatasekrets auf die Vitalität der Spermatozoen wurde in Über-

einstimmung mit STEINACH und WALCKER beobachtet. Einen gleich günstigen Einfluß auf die Lebensfähigkeit der Rattenspermatozoen ergab menschliche Samenflüssigkeit nach entsprechender Verdünnung mit physiologischer Kochsalzlsg. Der Grund liegt in der Alkalescenz dieser Fll. Blut und Blutserum zeigen nach entsprechender Verdünnung mit physiologischer NaCl-Lsg. die gleiche Wrkg. (Biochem. Ztschr. **19**. 291—309. 23/7. Physiolog. Inst. d Univ.) RONA.

**F. Battelli** und **L. Stern**, *Untersuchungen über die Uricase in den Tiergeweben.* Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Die *Uricase* ist ein die Harnsäure unter O-Aufnahme und $CO_2$-Abgabe zu Allantoin oxydierendes Ferment. Sie kann leicht durch Messung der $CO_2$ Entw. bestimmt werden. Hemmende Substanzen, die die Best. der Uricase in den Geweben erschweren, können durch Behandlung der betreffenden Gewebe durch A. zum Teil beseitigt werden. Mehrere Gewebe oxydieren nach vorangegangener Alkoholbehandlung die Harnsäure viel energischer als im frischen Zustande. Die Uricasemenge nimmt in den Geweben mehrere Stunden, selbst mehrere Tage nach dem Tod der Tiere nicht ab; sie scheint vielmehr oft zuzunehmen. Im menschlichen Gewebe (wie auch bei der Ente) findet sich keine Uricase. Im frischen Zustande betrachtet, können die Gewebe in bezug auf ihre harnsäurezerstörende Fähigkeit in absteigender Reihenfolge wie folgt geordnet werden: Niere von Rind, Leber von Pferd, Katze, Hund, Kaninchen, Niere von Pferd, Leber von Hammel. Leber von Rind u. Niere von Hund besitzen nur äußerst geringe harnsäureoxydierende Fähigkeiten. In Form von Alkoholndd. können die verschiedenen Gewebe in bezug auf ihre harnsäureoxydierende Wrkg. in absteigender Reihe wie folgt geordnet werden: Niere von Rind, Leber von Pferd, Hund, Hammel, Niere von Pferd, Leber von Rind, Milz von Pferd, Niere von Hund. — Zur Darst. der Uricase in Pulverform wird das frische Gewebe oder der wss. Auszug mit A. behandelt. Der durch die Harnsäureoxydation bedingte respiratorische Quotient $CO_2 : O_2$ ist bei frischem Gewebe gewöhnlich 2; bei Benutzung von Alkoholndd. sinkt er u. nähert sich der Einheit in dem Maße, wie der Alkoholnd. weniger frisch ist. Die Uricase wird bei der Fällung der Nucleoproteide durch Essigsäure mitgerissen. Die Oxydation der Harnsäure durch diese Fällung zeigt für $CO_2 : O$ einen Wert von 2 auf. Fügt man dieser Nucleoproteidfällung den von Nucleoproteiden freien fl. Teil hinzu, so sinkt der respiratorische Quotient infolge vermehrter $O_2$-Aufnahme. Das Temperaturoptimum der Uricase ist zwischen 50 und 55°, je nach Geweben und Präparaten. Die Oxydation der Harnsäure durch die Uricase vollzieht sich konstant, proportional der Versuchsdauer während der ersten zwei Stunden. Die Wrkg. der Uricase ist in reinem O viel energischer als in einer gewöhnlichen Luftatmosphäre. — Das Äthylhydroperoxyd hat keinen merklichen Einfluß auf die Oxydation der Harnsäure durch die natürliche oder auf irgendeine Weise abgeschwächte Uricase. Bei Ausschluß von molekularem Sauerstoff bewirkt die Uricase in Ggw. von Äthylhydroperoxyd keine Oxydation der Harnsäure. Die Uricase nutzt also den aktiven Sauerstoff des Peroxyds nicht aus; sie kann hingegen den molekularen im Oxyhämoglobin enthaltenen Sauerstoff völlig ausnutzen. (Biochem. Ztschr. **19**. 219—53. 23/7. [22/5.] Genf. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

**M. Krause**, *Die Gifte der Zauberer im Herzen Afrikas.* Vf. hatte Gelegenheit, den Giftkasten eines Zauberers in Tabora zu erhalten, u. konnte darin, in Flaschenkürbissen und Ziegenhörnern verpackt, nachstehende Drogen feststellen. Blätter von *Acocanthera venenata*, die Stacheln von *Euphorbia venenata*, ferner ein Rindenpulver, wahrscheinlich von *Erythrophloeum guineense Don.*, welches ein *N.*-freies Glucosid enthielt. Auch fanden sich Pulver und ganze Samen von *Abrus preca-*

*torius*, ferner *Ingwer*, *Nelken*, Blätter von *Combretum Rheinboldii*, *Adropogon sp.* u. einige Farbhölzer. Ferner die Haut und Füße von der Eidechse *Agama cotonorum oder planiceps.* und *Gerrhosaurus nigrotineatus Hall.* (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **6**. 851—54. 24/7.) BRAHM.

**B. Slowtzow**, *Über den Gaswechsel der Insekten und dessen Beziehung zur Temperatur der Luft.* Die $CO_2$-Ausgabe steigt bei Insekten mit der Temp. der Luft. Es gibt ein Temperaturintervall von ca. 12°, das bei verschiedenen Insekten auf verschiedener Höhe liegt, in dem der Gaswechsel auf derselben Höhe zu bleiben scheint. Der respiratorische Quotient beträgt beim Mistkäfer 0,80, bei Fliegen 1,0, bei Ameisen 0,90, und scheint wie bei den höheren Tieren von der Nahrung abzuhängen. (Biochem. Ztschr. **19**. 497—503. 2/8. [15/6.] St. Petersburg. Militär-med. Akademie.) RONA.

**Cesare Paderi**, *Der Einfluß des Chlornatriums auf die Verdauung und die Absorption der Proteinsubstanzen.* An der Hand von Tierverss. u. in vitro konnte Vf. nachweisen, daß durch die Anwesenheit von *NaCl* die Ausspaltung von Peptonen in Aminosäuren beschleunigt wird. Große NaCl-Dosen verlangsamen die Wrkg. (Arch. d. Farmacol. sperim. **8**. 249—61. Mai. Pisa. Univ. Pharmak. Inst.) BRAHM.

**Ernst Frey**, *Über Dünndarmresorption.* Wenn die einseitige Durchgängigkeit des Darms die Ursache der *Resorption* ist, so müßte diese einseitige Durchgängigkeit am schärfsten in den am besten resorbierenden oberen Dünndarmabschnitten hervortreten. Wenn hingegen die vitale Triebkraft der Grund für die Undurchgängigkeit der Darmwand für Blutbestandteile in der Richtung zum Darmlumen hin ist und das Hineindiffundieren derselben in den Darm hindert, so müßte der Durchtritt von Kochsalz dann am größten sein, wenn diese vitale Triebkraft durch einen osmotischen Einstrom von W. in den Darm überkompensiert wird (d. h. nach Einbringen von stark hypertonischen Lsgg.). Die Verss. zeigen, daß die oberen Abschnitte des Dünndarms den Zucker besser resorbieren als die unteren; Hand in Hand mit dieser besseren Resorption geht auch eine leichtere Durchgängigkeit der oberen Teile des Darms für Kochsalz. Auch nach Einführung hypertonischer Zuckerlsgg. in den Darm findet man eine bessere Resorption der oberen Abschnitte und einen höheren NaCl-Gehalt der zurückbleibenden Fl. in den oberen Teilen. Dort, wo eine gute Resorption Platz greift, treten auch die Blutbestandteile leicht in den Darminhalt über. Die Verss. bringen die Anschauung nahe, daß das Kochsalz zum Ausgleich des osmotischen Druckes der eingeführten Lsg. dient, indem einmal bei geringem osmotischen Druck der eingeführten Lsg. viel NaCl in den Darm übertritt, sodann aber auch bei verschiedener Resorption des Zuckers aus dünnen Lsgg. in verschiedenen Darmabschnitten die fehlenden Zuckerprozente durch NaCl-Prozente ersetzt werden. Die anfangs angenommenen Vorgänge müssen beide unabhängig voneinander betrachtet werden. (Biochem. Ztschr. **19**. 509—20. 2/8. [16/6.] Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

**B. Slowtzow**, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie des Hungerstoffwechsels.* 5. Mitteilung. *Der Hungestoffwechsel der Mistkäfer* (*Geotrupes stercocalis*). Die *Mistkäfer* sterben bei absoluter Karenz in 5—11 Tagen u. verlieren dabei ca. 21,73% ihres ursprünglichen Gewichts. Die Verluste beziehen sich hauptsächlich auf W. und Fette. Die Menge der verbrauchten Energie pro kg Gewicht und 24 Stdn. beträgt 39,41 Cal. Die Menge der während der Karenz verbrauchten Eiweißkörper beträgt ca. $^1/_5$, und die der phosphorhaltigen Eiweißkörper ca. $^1/_3$ der ursprünglichen Menge. Die Menge der Pentosen und die des Chitins scheint sich während

der Karenz nicht zu verändern. (Biochem. Ztschr. **19**. 504—8. 2/8. [15/6.] St. Petersburg. Militär-med. Akad.) RONA.

**Walter Glur**, *Studien über antagonistische Nerven.* 5. Mitteilung. *Einwirkung von Galle auf das Froschherz.* Die Ergebnisse der Arbeit sind in folgenden Punkten zusammengestellt. Starke *Gallen*dosen von $^{10}/_{50}$—$^{1,8}/_{50}$ ccm Serum verlangsamen den Herzschlag und vermindern die Vaguserregbarkeit. Von einer Gallenkonzentration von $^{2,5}/_{50}$ an kann man durch Durchleitung von reinem Serum die Gallenvergiftung wieder aufheben. Schwache Gallendosen von $^{1,8}/_{50}$—$^{0,1}/_{50}$ verlangsamen den Herzschlag u. erhöhen die Erregbarkeit des Vagus für Reize. Schwache *Muscarin*dosen erhöhen wie Galle die Erregbarkeit des Vagus für künstliche Reize. Noch schwächere Gallendosen von $^{0,1}/_{50}$—$^{0,01}/_{50}$ ccm Serum beschleunigen den Herzschlag und vermindern die Erregbarkeit des Vagus. Hierdurch ist der Nachweis geliefert, daß Galle, ähnlich wie andere Gifte, sowohl erregend als hemmend wirken kann. Sämtliche nicht allzu starke Gallevergiftungen können leicht durch Durchleitung von reinem Serum wieder aufgehoben werden. — Schwache Atropinvergiftung, die aber den Vagus ganz lähmt, beeinflußt die Gallenwrkg. nicht; umgekehrt gewinnt Galle keinen Einfluß auf die Atropinvergiftung; die Angriffssorte oder die Art des Angriffs muß bei beiden, wie auch beim Muscarin verschieden sein. Bei Beschleunigung des Herzschlages durch lokale Erwärmung des Sinus venosus hat die Galle eine stärkere hemmende Wrkg. auf den Herzschlag. Bei Erwärmung des ganzen Herzens wird die Intensität der Gallenwrkg. noch mehr gesteigert. Die Befunde sprechen dafür, daß die Galle an einem nervösen Mechanismus angreift. (Ztschr. f. Biologie **52**. 479—533. 31/7. Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

**Jacques Loeb**, *Elektrolytische Dissoziation und physiologische Wirksamkeit von Pepsin und Trypsin.* Man gewinnt eine rationelle Erklärung der Wirksamkeit der Säure bei der Pepsinhydrolyse u. von Alkali bei der Trypsinhydrolyse, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß Pepsin eine schwache Base, Trypsin eine schwache Säure ist. Es muß sich nämlich dann ein Pepsinsalz, bezw. ein Trypsinsalz bilden, und diese sind viel stärker elektrolytisch dissoziiert als die schwachen Basen und Säuren selbst. Die katalytische Wrkg. geht bei dieser Annahme nicht vom indissoziierten Molekül, sondern vom Pepsin-, bezw. Trypsinion aus. Eine zweite Möglichkeit, die Wrkg. der Säure, bezw. des Alkalis zu erklären, ist, von der Voraussetzung auszugehen, daß beide Enzyme amphotere Elektrolyte sind. Pepsin würde nur in Form eines Kations, Trypsin in der eines Anions wirken (vgl. hierzu auch L. MICHAELIS, Biochem. Ztschr. **16**. 486; C. **1909**. I 1423). (Biochem. Ztschr. **19**. 534—38. 2/8. [1/7.] Berkeley. California. Univ. of California.) RONA.

**J. E. Abelous** und **E. Bordier**, *Wirkung des Urohypotensins auf den arteriellen Blutdruck.* Das *Urohypotensin* (S. 727) erniedrigt nach intravenöser Injektion den Blutdruck. Diese Blutdrucksenkung ist nicht verursacht durch eine Abschwächung der Herzsystole oder durch eine Lähmung der Vasokonstriktoren. Sie ist die Folge einer allgemeinen Gefäßerweiterung, die auch nach Zerstörung des Rückenmarks auftritt und demnach peripheren Ursprungs ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 142—43. [12/8.*].) GUGGENHEIM.

**Jean Gautrelet** und **Louis Thomas**, *Blutdruckerniedrigende Wirkung des Serums von Hunden mit exstirpierten Nebennieren.* Wird das Serum (25 ccm) eines nebennierenlosen Hundes einem anderen Tier injiziert, so wird an der Carotis eine deutliche Blutdrucksenkung (2—6 cm Hg) beobachtet. Der alkoh. Extrakt des

Serums besitzt dieselbe hypotensive Wrkg. Die blutdruckerniedrigende Wrkg. des alkoh. Serumextrakts wird durch eine vorhergehende Injektion von Atropin verhindert. Aus dem alkoh. Extrakt des Serums des nebennierenlosen Hundes konnte ein Chloroplatinat gefällt werden; in 2 Fällen wurden mit dem Reagens von FLORENCE Krystalle von Jodcholin erhalten. Alle diese Tatsachen stützen die Annahme, daß das Serum des von den Nebennieren befreiten Hundes Cholin enthält. Im normalen Serum findet sich das Cholin nicht in nachweisbarer Menge. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 149—50. [12/8.*].) GUGGENHEIM.

**H. Guillemard** und **R. Moog**, *Über eine Methode zur Messung der Entwässerung des Organismus durch die Lunge. Veränderung dieser Entwässerung mit der Höhe.* Diese Methode beruht auf der Bestimmung der Gewichtsverluste $p$, welche der Körper, mit Ausschluß der durch die Ernährung und intestinalen Ausscheidung verursachten Schwankungen, unter dem Einfluß des durch die Haut und die Lungen sich vollziehenden Gasaustausches erleidet. Es besteht folgende Beziehung: $p$ = ausgeschiedenes $H_2O$ + ausgeschiedene $CO_2$ — absorbierter O. Daraus folgt: $H_2O = p - CO_2 + O_2$. $p$ wurde durch Wägung, $CO_2$ und $O_2$ durch Analyse bestimmt. Die Beststs. wurden in Paris, im Observatorium des Col d'Olen (Monte Rosa 3000 m) und im Observatorium VALLOT (Mont Blanc 4350 m) ausgeführt. Die Gewichtsverluste und die Ausscheidung von W. pro Zeiteinheit zeigten sich im Gebirge geringer als in der Ebene. Das Verhältnis zwischen ausgeschiedenem W. und totalem Gewichtsverlust, das in der Ebene ca. 0,88 beträgt, nimmt im Gebirge ab. Die gefundenen Respirationskoeffizienten nähern sich den von KUSS (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 273; C. **1905**. II. 641) bestimmten Werten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1624—27. [14/6.*].) GUGGENHEIM.

**Nogier** und **Cl. Regaud**, *Vergleichende Wirkung der gesamten Röntgenstrahlen und der harten Strahlen allein auf die Samenzellen.* Die Testikeln von jungen Ratten wurden der Wrkg. von X-Strahlen ausgesetzt, welche durch Al-Platten verschiedener Dicke (2—5 mm) filtriert waren. Die Gewebe wurden nachher einer genauen histologischen Prüfung unterzogen und die Resultate mit den Wrkgg. nicht filtrierter Strahlen verglichen. Die Haut zeigte sich gegen die filtrierten (harten) Strahlen unempfindlich, während durch die nicht filtrierten (weichen) Strahlen eine Radiodermatitis erzeugt wird. Die interstitielle Substanz verhält sich in beiden Fällen gleich. Die SERTOLIschen Zellen sind den harten Strahlen gegenüber wenig empfindlich; hingegen werden die *Spermatogonien* durch die harten Strahlen noch leichter geschädigt als durch die nicht filtrierten Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 144—46. [12/7.*].) GUGGENHEIM.

**K. A. Hasselbalch**, *Untersuchungen über die Wirkung des Lichtes auf Blutfarbstoffe und rote Blutkörperchen wie auch über optische Sensibilisation für diese Lichtwirkungen.* Die Hauptergebnisse der Arbeit wird in den folgenden Punkten zusammengefaßt. Der genuine Blutfarbstoff wird durch Licht in Methämoglobin umgewandelt, dieses zersetzt sich weiter, u. a. in Hämatin. Bedingung für den Eintritt der Rk. ist die Ggw. von O, wogegen das reduzierte Hämoglobin lichtbeständig ist. Die Wrkg. ist an Strahlen von der Wellenlänge sowohl über als unter 310 $\mu\mu$ gebunden, in durchaus vorherrschendem Maße aber an die letzteren. Die Methämoglobinbildung verläuft, was die Belichtungsdauer betrifft, gemäß der Formel der monomolekularen Rk. — Das Methämoglobin wird im Vakuum durch Belichtung in reduziertes Hämoglobin übergeführt; im Dunkeln bewirkt der abgespaltene Sauerstoff eine Oxyhämoglobinbildung. Hämatin wird durch Licht zu Hämochromogen reduziert; im Dunkeln bildet sich wieder Hämatin. — Das Kohlen-

oxydhämoglobin wird durch Belichtung zum Teil in reduziertes Hämoglobin umgewandelt; im Dunkeln wird das Kohlenoxydhämoglobin zurückgebildet. — Blutkörperchen werden durch Belichtung gelöst sowohl in Luft, als im Vakuum, am stärksten durch Strahlen, die eine geringere Wellenlänge als 310 $\mu\mu$ besitzen, in nachweisbarem Grade aber doch durch die sichtbaren Strahlen. Zusatz von Farbensensibilisatoren beschleunigt an der Luft sämtliche untersuchte Lichtrkk. des Blutes, im Vakuum jedoch nur solche Rkk., mittels deren Sauerstoff abgespalten wird. Die Rolle, die der Sensibilisator spielt, ist die eines lichtabsorbierenden, leicht oxydierbaren Stoffes. (Biochem. Ztschr. **19**. 435—93. 2/8. [21/5.] Kopenhagen. Lab. des FINSENschen Inst.) RONA.

**Alessandro Baldoni**, *Das Verhalten des Natriumsalicylates im Organismus.* Auf Grund seiner *Fütterungsversuche* mit *Natriumsalicylat* beim Menschen und bei Tieren, besonders beim Hunde, entweder allein oder mit benzoesauren Na zusammen, konnte Vf. zwei neue Verbb. der Salicylsäure im Harn nachweisen. Eine *Ursalicylsäure*, der Formel $C_{15}H_{14}O_8$ und eine *Uraminsalicylsäure* der Formel $C_{15}H_{16}NO_6$. Letztere Verb. wird durch Ausschütteln des angesäuerten Harnes mit viel Ä. gewonnen. Der Rückstand der äth. Lsgg. wurde aus W. umkrystallisiert, die ausgeschiedene Salicylsäure entfernt, u. aus der Mutterlauge wurde durch Ä. die neue Verb. extrahiert. Die wss. Lsg. gibt mit $Fe_2Cl_6$ eine tiefblaue Färbung. Die Verb. krystallisiert in Nadeln, ll. in A. und Ä. Die äth. Lsg. zeigt blaue Fluorescenz. Die alkal. Lsg. gibt mit $Fe_2Cl_6$ eine tiefblaue Färbung, die nach 24 Stdn. verschwindet. FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. wird reduziert. F. 169—170°. Die Ursalicylsäure bildet sich vornehmlich bei gleichzeitigem Geben von benzoesaurem und salicylsaurem Na. Die Darst. geschieht auch durch Extraktion des s. Harnes mit Ä., Entfärben mit Tierkohle u. fraktionierte Krystallisation. Schöne zentimeterlange Nadeln. F. 187—188°. Die alkoh. und wss. Lsgg. geben mit $Fe_2Cl_6$ ebenfalls Blaufärbung. Von Salzen wurde nur das $NH_3$-Salz gewonnen durch Einleiten von trocknem $NH_3$-Gas in eine absol. äth. Lsg. der Säure. F. 195°. Die alkal. Lsg. der Ursalicylsäure gibt mit Baryt- und Kalkwasser eine Färbung, die bei einfallendem Lichte grün, bei reflektiertem Licht blau fluoresciert. Die Lsg. der neuen S. reduziert ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. in der Kälte u. in der Wärme, ebenso FEHLINGsche Lsg. Bei den Verss. an Menschen und Kaninchen wurde bei ersteren Salicylsäure neben salicylsaurem Na, bei letzteren salicylsaures Na aufgefunden. Bei Hunden wurde nie Salicylsäure gefunden. Auch über die Wrkgg. der Salicylsäure, Salicylursäure, Ursalicylsäure und Uraminsalicylsäure auf Bakterien stellte Vf. Unterss. an, bei denen es sich zeigte, daß die neuen Verbb. eine antiseptische Wrkg. hatten, die schwächer als die Salicylsäurewirkung war. (Arch. d. Farmacol. sperim. **8**. 174—92. 193—201. Mai. Rom. Univ. Pharmak. Inst.) BRAHM.

**Leo Heß** und **Paul Saxl**, *Hämoglobinzerstörung in der Leber.* Die normale Leber zerstört das in ihr enthaltene Hämoglobin in kurzer Zeit nahezu vollständig, während die Leber von mit Phosphor, Arsen, Strychnin, Coffein, Chlf., Diphtheritoxin vergifteten Tieren ihren Hämoglobingehalt viel länger beibehält und ihn nur allmählich verringert. (Biochem. Ztschr. **19**. 274—80. 23/7. [2/6.] Wien. I. med. Klinik d. Univ.) RONA.

**Ernst Weinland**, *Über das Verhalten des Fettes im Preßsaft der Larven und Puppen und im Brei der Puppen. (Weitere Beobachtungen an Calliphora Nr. 7)* (vgl. KRUMMACHER u. WEINLAND, Ztschr. f. Biologie **52** 273; C. **1909**. I. 1774.) Im Preßsaft der Larven ist nur sehr wenig höhere Fettsäure enthalten. Längerer Hunger scheint diese Menge noch zu vermindern. Im Preßsaft der Larven bildet

sich im anoxybiotischen Vers. höhere Fettsäure, absolut in geringer, relativ in großer Menge; im oxybiotischen Vers. ist die Fettsäurebildung auch vorhanden, aber in geringerer Höhe. — Im Preßsaft der Puppen ist beträchtlich mehr höhere Fettsäure enthalten als im Saft der Larven, doch befindet sich auch bei den Puppen die überwiegende Hauptmenge des Fettes nicht im Saft. Im Preßsaft der Puppen kommt es nicht zu einer merklichen Änderung des Fettgehaltes, im anoxybiotischen Vers. dagegen zers. der Brei der Puppen auch bei Peptonzusatz im Ruhevers. Fett, in ähnlichen Ausmaß wie im anoxybiotischen Vers. ohne Zusatz von Pepton. Es ist somit der fettbildende Prozeß in den Puppen nicht mehr vorhanden und das die Fettzers. bewirkende Mittel ist nicht in dem Saft nachweisbar. (Ztschr. f. Biologie **52**. 430—40. 31/7. München. Physiolog. Inst.) RONA.

**Ernst Weinland**, *Über die Periodizität des Fettbildungsprozesses im Larvenbrei.* (*Weitere Beobachtungen an Calliphora Nr. 8.*) Die Verss. ergeben, daß die tägliche Periodizität zwischen Fettzunahme und Abnahme im Brei der Calliphoralarven im Sommer die Regel bildet, auch wenn die Tiere einen (höheren) Fettgehalt aufweisen, bei dem es nicht zu großen Fettzunahmen kommt. Auch im oxybiotischen Vers. kommt es zu einer B. von höheren Fettsäuren, jedoch in geringerem Maße als beim anoxybiotischem Vers. (Ztschr. f. Biologie **52**. 441—53. 31/7. München. Physiolog. Inst.) RONA.

**Ernst Weinland**, *Über die Zersetzung von Fett durch Calliphoralarven.* (*Weitere Beobachtungen an Calliphora Nr. 9*) In den Larven (sowie im Brei der Larven) findet stets eine mäßige Zers. von Fett statt. Diese ist beim oxybiotischen Verf. stärker als beim anoxybiotischen. Bei der Zugabe großer Fettmengen zum Brei bei Larven ist die Fettzersetzung besonders im anoxybiotischen Verf. sehr stark gesteigert; weniger stark im oxybiotischen Verf. — Bei Zugabe großer Fettmengen zu den Leibern der durch Abschneiden des Kopfes „getöteten" Tiere ist die Fettzers. im oxybiotischen Vers. gering. (Ztschr. f. Biologie **52**. 454—67. 31/7. München. Physiolog. Inst.) RONA.

**Ernst Weinland**, *Über das Verhalten von Blut und Gewebe der Calliphoralarven.* (*Weitere Beobachtungen an Calliphora Nr. 10.*) In den Larven von Calliphora nach mehrtägigem Hunger ist reichlich Leibesflüssigkeit (Blut) enthalten, in einer Menge von etwa 30—35% des gesamten Tieres. Dieses Blut bräunt sich an der Luft nicht, wohl aber das Gewebe und der Brei desselben. Dieser Brei enthält die Hauptmenge des Fettes, ca. 90%, und liefert im anoxybiotischen Vers. H, wie derjenige der Puppen. Es ist daher in Zusammenhang mit früheren Befunden bis auf weiteres das wahrscheinlichste, daß die Fettzers. in den Larven chemisch in derselben Weise einsetzt wie bei den Puppen. — Fettzers. wie Fettbildung ließ sich im Gewebe (wie im Blut, hier jedoch schwächer), beobachten. Die nähere Analyse der Funktion beider Bestandteile des Tieres steht noch aus. — In einem Vers. bildete sich sehr reichlich Fett aus dem Gewebe des fettarmen Tieres selbst. (Ztschr. f. Biologie **52**. 468—78. 31/7. München. Physiolog. Inst.) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**F. W. Werbitzki**, *Zur Frage der baktericiden Substanzen der Leukocyten.* Leukocyten, die durch Injektion von Aleuronat in die Pleurahöhle eines Kaninchens gewonnen u. vom Serum völlig frei sind, enthalten Stoffe, die auf viele Bakterienarten baktericid wirken. Diese Substst. werden bei ½-stdg. Erhitzen bis 58—60°

nicht zerstört, sondern erst durch eine $^1/_2$-stdg. Erhitzung auf 80°. Bei Zusatz von inaktiviertem Serum verschwindet die baktericide Wrkg. der Leukocytenstoffe. Die einmal (durch 80° Hitze) zerstörte baktericide Wrkg. der Leukocyten durch Zusatz einer geringen Menge frischer Leukocyten wieder herzustellen, gelingt nicht. Die Zerstörung der Leukocyten durch Natriumoleinat setzt die baktericide Wrkg. derselben wesentlich herab; die Veränderungen der Rk. des umgebenden Mediums bleiben auf die Intensität der baktericiden Wrkg. der Leukocyten fast ohne Einfluß. Zwischen der baktericiden Wrkg. des Serums u. derjenigen der Leukocyten ist ein strenger Parallelismus nicht wahrzunehmen. (Arch. f. Hyg. **70.** 299—310. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**E. Kayser** und **A. Demolon**, *Über das Leben der Hefe nach der Gärung.* Vff. haben Weinhefen verschiedener Herkunft, welche sich vorher in einem zuckerhaltigen Malzauszug, event. unter Zusatz von Ammoniumsulfat oder Leucin, vermehrt hatten, mit durch Ton filtriertem Wein zusammengebracht u. mit demselben bei verschiedener Temp. 6 Monate in Berührung gelassen. Es ergab sich, daß die Hefen in allen Fällen eine Abnahme des Alkohol- u. Gesamtsäuregehalts bewirkten. Die B. von Aldehyd war in gewissen Fällen eine recht intensive. Auch bei der B. von Furfurol scheinen die Hefen mitzuwirken. Der Gehalt an Estern und höheren Alkoholen zeigte dagegen nur unbedeutende Veränderungen. Nach der Gärung verhält sich die Hefezelle demnach in physiologischer Hinsicht wie eine normale Zelle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 152—55. [12/7.*].) DÜSTERBEHN.

**Carl Spengler**, *Artverschiedenheit menschlicher und tierischer Tuberkelbacillen und Electivzüchtung des Menschen-Kaninchen-pathogenen „Humano-longus" des Menschen.* Als Electivnährboden zur Züchtung des *Humano-longus* aus Sputum empfiehlt Vf. nachstehende Mischung. Somatose, Pepton CHAPOTEAUT oder WITTE, NaCl je 5,0, Glycerin 30—40 ccm, $Na_2CO_3$ kryst. 2,5 g, Wasser 1000 ccm, Agar 15,0. Der Agar muß 2 Stdn. im Autoklaven kochen, bevor er filtriert werden kann. Vf. beschreibt ausführlich die Züchtungsmethode, die „*Longus*"-Kultur, die Morphologie des *Humano-longus.* Vf. vertritt die Ansicht, daß die menschliche Tuberkelinfektion vom Menschen u. nicht vom Tier stammt, mithin die Ausbreitung der menschlichen Phthise von der Rindviehtuberkulose unabhängig ist. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **6.** 748—58. 24/7. Davos.) BRAHM.

**Uhlenhuth** und **Kersten**, *Eine neue Methode zum kulturellen und mikroskopischen Nachweis von Tuberkelbacillen im Sputum und anderem tuberkulösen Material.* Um mit Hilfe eines Desinfektionsmittels *Reinkulturen von Tuberkelbacillen aus Sputum* anlegen zu können, bedienten sich Vff. des *Antiformins*, eine Mischung von Alkalihypochlorid und Alkalihydrat in bestimmtem Verhältnis. Versetzt man eine wss. Aufschwemmung von Tuberkelbacillen mit Antiformin, so findet eine Auflösung nicht statt. Die Bacillen ballen sich bei einer bestimmten Konzentration zu Häufchen zusammen und setzen sich am Boden der Röhrchen zuweilen auch an der Oberfläche des Röhrchens ab. Diese Erscheinung wird dadurch bedingt, daß die den Bacillus umgebende Wachshülle nicht aufgelöst wird. Erst bei 12—24 stündiger Einw. aus 15%iger Antiforminlsg. werden die Tuberkelbacillen abgetötet. Diese Eigenschaften ermöglichten die Reinkultur der Tuberkelbcaillen direkt aus Sputum unter Benutzung einer 15%igen Lsg. Als Nährboden diente erstarrtes Rinderserum, ohne oder mit $2^1/_2$% Glycerinzusatz. 20—30 ccm Sputum werden in einen Meßzylinder mit 55—65 ccm W. u. 15 ccm Antiformin versetzt, die Lsg. in große, sterile Drigalskischalen gegossen, bis nach 1—2 Stdn. die Homogenisierung des Sputums eingetreten ist. Die übrig bleibenden Flocken werden mit der Platinöse herausgefischt, $^1/_2$—1 Stde.

mit physiologischer NaCl-Lsg. in einer Petrischale zur Entfernung des Antiformins behandelt u. dann auf erstarrtem gewöhnlichen u. Glycerin-Rinderserum verrieben. Auch Zentrifugieren empfiehlt sich zur Abtrennung der ungelösten Flocken. Es gelang Vff., mit Hilfe der Antiforminmethode Tuberkelbacillen u. andere säurefeste Bakterien aus Sputum und irgendwie sonst verunreinigtem Ausgangsmaterial zu züchten. Die Methode ist auch für den mkr. Nachweis von Tuberkelbacillen im Sputum von praktischer Bedeutung, da sich aus dem durch Antiformin homogenisierten fl. Sputum nach dem Zentrifugieren selbst spärliche Tuberkelbacillen im Bodensatz nachweisen lassen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **6**. 759—76. 24/7. Kaiserl. Gesundheitsamt u. Eberswalde. Landesirrenanstalt.) BRAHM.

**F. Neufeld**, *Beobachtungen über die Auflösung von Cholerabacillen und über die antigene Wirkung der dabei entstehenden Produkte.* Vf. beschreibt einige Verss. über die *Auflösung von Choleravibrionen* durch KOH und durch spezifisches Serum und über die antigene Eigenschaft der dabei entstehenden Prodd. Es gelang der Nachweis, daß Cholerabacillen durch Zusatz von 1%ig. KOH-Lauge nicht völlig aufgelöst, sondern in zarte Hülsen verwandelt werden, welche die charakteristische Form der Vibrionen beibehalten. Die Umwandlung tritt momentan ein, schreitet aber nicht weiter fort. Die Hülsen lassen sich tagelang konservieren. Die Hülsen werden durch spezifisches Choleraserum weder agglutiniert, noch aufgelöst, sie wirken nicht nennenswert toxisch und scheinen kein Antigen zu enthalten. Die Hülsen werden durch gallensaures Salz und durch Seife nicht gel., sie entsprechen offenbar der Bakterienmembran, deren widerstandsfähige Elemente sie enthalten. Betreffs der Frage, ob Choleragranula antigen wirken, konnte Vf. nachweisen, daß die von gelösten Prodd. befreiten Granula eine nicht unbeträchtliche B. von Antikörpern (Lysinen) auslösen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **6**. 729—40. 24/7.) BRAHM.

**Albert Schütze**, *Zur Frage der Differenzierung echter Cholera- und choleraähnlicher Vibrionen mittels der Opsonine.* Die Verss. des Vfs. hatten die Beantwortung der Frage zum Ziel, ob es mit Hilfe der *Opsonine* gelingt, echte Cholera- von ähnlichen Vibrionen zu unterscheiden. Es gelang Vf., durch geeignete Behandlung von Kaninchen mit Choleravibrionen im Blutserum Stoffe zu erzeugen, die bei der vom Vf. benutzten Versuchsanordnung eine starke opsonische Kraft gegenüber der zur Immunisierung angewandten Bakterienart ausüben. Diese Immunopsonine lassen zwar in einer Reihe von Fällen eine Unterscheidung von echten Cholerabacillen u. choleraähnlichen Vibrionen u. auch eine Differenzierung dieser letztgenannten untereinander zu, doch ließ sich nicht immer eine ganz strenge Spezifizität der Choleraimmunopsonine beweisen. Vf. warnt dringend davor, auf Grund dieses einen Phänomens allein eine Diagnose auf Cholera asiatica zu stellen. Hier muß stets das Agglutinationsverf., das übrigens auch leichter ausführbar ist, die Entscheidung bringen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **6**. 741—47. 24/7. Berlin. Krankenhaus Moabit.) BRAHM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Uhlenhuth** und **Xylander**, *Untersuchungen über „Antiformin", ein bakterienauflösendes Desinfektionsmittel.* Vff. ergänzen ihre früheren Mitteilungen über das Präparat (Berl. klin. Wchschr. **45**. Nr. 29; **C. 1908**. II. 896) und beschreiben eingehend die damit angestellten Verss. Die Fähigkeit, organische Stoffe, wie Schleim, Sputum, Kot etc., zu lösen, tritt besonders bei Keratin- und Chitinsubstanzen hervor (Haut, Haare, Wolle, Insektenleiber). Auch Seide wird gel., nicht aber Baum-

wolle und Leinen. Mit Ausnahme des Tuberkelbacillus und anderer säurefester Bakterien werden alle anderen Bakterienarten und Protozoen vom Antiformin gel. Dementsprechend ist auch die Abtötung dieser Mikroorganismen eine ausgesprochene, abgesehen von Tuberkelbacillen und den resistenten Milzbrandsporen (und anderen Sporen); abgetötet werden auch die uns noch unbekannten, ultravisiblen Erreger (Schweinepest, Pocken etc.). Antiformin zerstört bakterielle und tierische Gifte in kurzer Zeit, besitzt eine ausgesprochen desodorierende Wrkg. und ist lange haltbar. Für die Praxis eignet sich das Antiformin überall dort, wo es darauf ankommt, organische Stoffe zu lösen, Gegenstände von anhaftendem Schmutz und üblem Geruch zu befreien und gleichzeitig zu desinfizieren, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Desinfektionskraft bei Ggw. von Eiweiß herabgesetzt ist und manche Gegenstände (Farben!) durch Antiformin stark angegriffen werden. Bei der Desinfektion von Kot-Uringemischen muß sein Zusatz so gewählt werden, daß das Gemisch mindestens einem Gehalt von 15% entspricht; ist das Gemisch sehr alkal., so muß nach der vollkommenen Lsg. der Kotballen ein Zusatz von HCl stattfinden, um das gebundene Chlor frei zu machen. Die Desinfektionskraft des Antiformins äußert sich in 3—7-mal kürzerer Zeit als die der Eau de Javelle-Lsgg. Für die Desinfektion mit Antiformin kommen in Betracht, außer Abgänge tierischer und menschlicher Abstammung, Abwässer, Badewässer, Ställe, Fleischklötze, Uringefäße etc., der Auswurf bei verschiedenen Infektionen, besonders stinkenden Prozessen. — Das Antiformin eignet sich zum Anreichern von Tuberkelbacillen zwecks mkr. Nachweises dieser Erreger (auch von Leprabacillen), sowie auch zur direkten Züchtung aus Sputum u. dgl. Für die mkr. Technik ist es wegen seiner aufhellenden Wrkg. zu verwenden, ferner wird seine therapeutische Anwendung vielfach von Wert sein. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **32**. 158—217. Juli.) PROSKAUER.

**C. Bartsch**, *Die Bücherdesinfektion mittels feuchter heißer Luft und deren Einwirkung auf die Festigkeit von Papier.* Eingehende Verss. haben ergeben, daß feuchte Hitze (95° bei einer relativen Feuchtigkeit der Luft von 60%) auf die Festigkeitseigenschaften der Papiere ebenso nachteilig wirkt wie trockene Hitze. Da aber feuchte Hitze bei 95° die Bücher einwandsfrei desinfiziert, trockene Hitze aber nicht, so verdient erstere immer noch den Vorzug vor letzterer. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **27**. 138—43. Abt. 3. [papier- u. textiltechn. Prüfungen.].) RÜHLE.

**M. Siegfeld**, *Die Chemie der Milch und der Molkereiprodukte.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. **33**. 865—66. 14/8. 869—71. 17/8. 878—80. 19/8.) BUSCH.

**F. Carpentieri**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Aschen von natürlichen und gegipsten Weinen.* Vf. konnte an der Hand eines umfangreichen Untersuchungsmaterials nachweisen, daß die Zus. der Weinasche nie konstant, sondern großen Schwankungen unterworfen ist, die von der Natur der Weintraube, der Herstellungsweise des Weines und dem Vorherrschen oder der Abnahme der übrigen Komponenten abhängig ist. Bei Weinen, die in steinernen Keltern hergestellt sind, kommen die Schwankungen noch deutlicher zum Ausdruck. Die Anwendung von Sulfiten und solchen Verbb., welche den Säuregehalt herabmindern, verändern sehr stark die Zus. der Asche. Der Alkalitätskoeffizient vermindert sich mit steigendem Alkoholgehalt bei den echten, nicht gegipsten Weinen der Provinz Caltanisseta, u. zwar im Mittel um 5‰. Ebenso ist das Verhältnis der l. Alkalität zur Gesamtalkalität ein schwankendes. Die Menge der $CO_2$ wechselt bei nicht gegipsten Weinen zwischen 5—16% des Gewichts der Gesamtasche. Bei chlorreichen

und noch mehr bei gegipsten Weinen fällt der $CO_2$-Gehalt bis auf 3%. Die $SO_3$-Menge beträgt normalerweise 10% des Aschengewichtes, bei gegipsten Weinen steigt dieselbe bis zu 40%. Das Verhältnis zwischen Alkali- und Säuregehalt wechselt ebenfalls u. fällt durch das Gipsen. Einzelheiten, besonders die Analysentabellen, sind im Original einzusehen. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 273—304.) BRAHM.

**E. Duntze**, *Wodka*. Von den beiden Sorten des russischen Monopol*trinkbranntweins* wird die weißgesiegelte, bessere (I) nur aus dem Mittellauf hergestellt und nach der Rektifikation zweimal filtriert, während die rotgesiegelte, billigere (II) weniger gut gereinigt ist. Die Analyse der beiden wasserklaren, schwach alkal. Sorten ergab: (I) 40,14 bezw. (II) 40,06 Vol.-% A.; 0,0257 bezw. 0,008% Trockenrückstand; 0,02 bezw. 0,0054% Glührückstand (Pottasche); 0,009 bezw. 0,097 g Ester (Äthylacetat) in 1 l; Spuren bezw. kein Aldehyd; Spuren von Fuselöl; Sauerstoff bis zur Sättigung; kein Furfurol. Pottasche und Aldehyd rühren von der Filtration durch Holzkohle her. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 345. 5/8. Berlin N., Inst. f. Gärungsgewerbe.) HAHN.

## Medizinische Chemie.

**F. Morelli**, *Tierisches, jodhaltiges Serum in der praktischen Medizin.* Nach subcutaner Anwendungsform von *jodhaltigem Serum* zeigten sich sehr rasch die therapeutischen Wrkgg. des Jods. Auch zeigte sich bei den Patienten sehr bald eine Gewichtszunahme, auch konnte es bei Patienten in Anwendung kommen, welche Jod in anderer Form nicht vertrugen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **8**. 206 bis 210. Mai. Ospedale Policlinico Umberto I.) BRAHM.

**Albert Frouin**, *Über die Möglichkeit, die Tiere nach vollständiger Entfernung der Schilddrüse am Leben zu erhalten, indem man ihrer Nahrung Calcium- oder Magnesiumsalze zufügt. Calcium-* oder *Magnesiumchlorid* verhindern in Dosen von 5—10 g in 24 Stdn. die infolge von Thyroparathyroidectomie auftretenden Tetanuserscheinungen und die Cachexia strumipriva. Die Hintanhaltung dieser pathologischen Erscheinungen durch $CaCl_2$ und $MgCl_2$ wird vielleicht bedingt durch Neutralisation der *Carbaminsäure* und Erleichterung ihrer Ausscheidung. Diese Ansicht basiert auf folgenden Tatsachen.

Die schilddrüsenlosen Tiere besitzen eine vermehrte Ausscheidung von $NH_3$ und von Carbaminsäure. Na-Carbamat vermag an einem ecthyroidisierten Tiere innerhalb 1—2 Stdn. typische Tetanusanfälle hervorzurufen. Gleichzeitige Eingabe von Na-Carbamat und $CaCl_2$ erzeugen keine Tetanuserscheinungen an schilddrüsenlosen Tieren. Die Vermehrung des Ca in der Nahrung normaler Tiere verursacht eine vermehrte Ausscheidung von Carbaminsäure. Umgekehrt nimmt bei Eingaben von Na-Carbamat die Ca-Ausscheidung im Harne zu. Ferner konnten die Tetanuskrisen von Tieren mit permanenten Pankreas- oder ECKschen Fisteln durch Eingabe von Ca-Salzen unterdrückt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1622—24. [14/6.*].) GUGGENHEIM.

**E. Doumer** und **G. Lemoine**, *Die Arhythmie des Herzens und die Arsonvalisation.* Aus einer Reihe von Beobachtungen ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen der arteriellen Hypertension und der extrasystolischen Arhythmie. In der Behandlung dieser Herzfehler sollte man daher vielmehr die arterielle Zirkulation regulieren, als den Zustand des Herzens durch Mittel wie Kaffein und Digitalin zu beeinflussen. Diese Regulation würde am besten durch die hypotensive Wrkg.

der von MOUTIER ausgearbeiteten *Arsonvalisation* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 863; C. **1909**. I. 1901) erzielt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1628—30. [14/6.*].) GUGGENHEIM.

**W. Glikin**, *Zur biologischen Bedeutung des Lecithins. 2. Mitteilung. Über den Lecithingehalt bei Degeneration im Zentralnervensystem* (vgl. Biochem. Ztschr. **4**. 235; C. **1907**. II. 343). Der Lecithingehalt des Knochenmarkes bei Paralytikern zeigt eine Verarmung, resp. Schwund an *Lecithin*. Lecithin- und Eisengehalt gingen parallel. Beim Schwinden des Lecithins war auch kein Eisen im Fett mehr nachweisbar, während Fälle mit normalem Lecithingehalt einen entsprechenden Eisengehalt aufweisen. (Biochem. Ztschr. **19**. 270—73. 23/7. [28/5.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule.) RONA.

**G. Mansfeld**, *Studien über die Physiologie und Pathologie der Fettwanderung* (mit **Elisabeth Hamburger** und **Fritz Verzár**). Die Unterss. ergeben im wesentlichen, daß die Fettinfiltration, die bei Phosphorvergiftung, Inanition u. Laktation eintritt, stets von einer charakteristischen Änderung der Beschaffenheit der Blutfette begleitet ist, indem im Gegensatz zur Norm die gesamte Fettmenge des Blutes direkt in Ä. übergeht, also nicht mehr an Eiweißkörper gebunden ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **129**. 46—62. 24/7. Budapest. Pharmakolog. Institut der Univ.) RONA.

**G. Mansfeld**, *Die Fette des Blutplasmas bei akuter Säurevergiftung*. Vf. untersuchte, ob eine direkte Zufuhr in die Blutbahn eine ähnliche Änderung der *Blutfette* zur Folge hat, wie es Vf. bei der Phosphorvergiftung und bei der Inanition beobachten konnte (siehe vorsteh. Ref.). Ein Freiwerden der Blutfette (beim Hund) durch $^1/_8$-n. Milchsäure wurde in einem Vers. festgestellt, bei anderen Verss. mit intravenöser Säurezufuhr konnte eine Verschiebung in dieser Richtung nicht gefunden werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **129**. 63—68. 24/7. Budapest. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

**G. Mansfeld**, *Narkose und Sauerstoffmangel*. 1. Mitteilung. Die Verss. zeigen, daß bei vermindertem O-Druck schon eine normal völlig unwirksame Paraldehydkonzentration genügt, um Kaulquappen in eine tiefe, meist tötliche Narkose zu versetzen. Es scheint eine Summation von den Wrkgg. des O-Mangels einerseits und des Narkotikums andererseits stattzufinden. Hingegen war bei $O_2$-Mangel die Pikrotoxinwrkg. eine viel schwächere. Die Verss. stehen im vollen Einklang mit der Annahme, daß die Narkose in einer mangelhaften O-Versorgung der Nervenzellen ihre letzte Ursache findet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **129**. 69—81. 24/7. Budapest. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

**R. Bassenge**, *Über Versuche zur Immunisierung gegen Schweinerotlauf*. Unter Benutzung des BRIEGER-MAYERschen *Schütteltoxinverfahrens*, dessen Prinzip darin liegt, daß größere Bakterienmengen ohne den Nährboden, auf dem sie gewachsen sind, in destilliertem W. stundenlang bis tagelang geschüttelt werden, versuchte Vf. auch aus *Schweinerotlaufbacillen* die Schutzstoffe zu isolieren. Zur Gewinnung größerer Bacillenmenge wurden die Bacillen in fl. Medien, Bouillon, gezüchtet, die Bacillen durch Zusatz von Rotlaufserum agglutiniert, zentrifugiert u. der Bakterienbrei 24—28 Stunden geschüttelt. Da bei wss. Ausschüttlung der immunisatorische Wert sehr gering war, wurden die Rotlaufbacillen mit PAe. geschüttelt. Der nach den Absetzen in Meßzylindern entstandene weißliche Bakterienbrei wurde erneut ausgeschüttelt. Die überstehende Schicht wurde im Exsiccator verdampft u. in sterilem W. aufgenommen. Der Bakterienrückstand (PR) zeigte eine gute immunisatorische

Wrkg., während die überstehende Fl. der PAe.-Ausschüttlung (PO) keinerlei Wrkg. zeigte. Verss., die Bacillen mit Glycerin zu extrahieren, führten zu keinem befriedigenden Resultate. Die Auschüttlungsverss. wurden mit 5 u. 7 Wochen alten bei 37° gehaltenen Bouillonkulturen wiederholt, u. es konnten so bakterienfreie Fll. erhalten werden, welche eine sichere Immunisierung bewirkten. Vf. hält die Gewinnung eines Schutzstoffes gegen Schweinerotlauf unter Verzicht auf die Nachbehandlung mit lebenden Kulturen nicht für aussichtslos. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 689—94. 24/7. Berlin. Univ. Hydrotherapeut. Anstalt. Lab.) BRAHM.

**M. Beck**, *Beiträge zur Immunitätsfrage bei der Tuberkulose.* Angeregt durch die Verss. von DEYKE PASCHA u. RESCHAD BEY der Leprabehandlung mit der in den Streptotricheen enthaltenen Fettsubstanz, dem *Nastin*, den diese Autoren für den spezifisch wirksamen Bestandteil der *Streptothrix leproides* halten, stellte Vf. Verss. mit der aus *Tuberkelbacillen* gewonnenen *Fettsubstanz* an, um eine aktive Immunisierung herbeizuführen. Es gelang nicht, Meerschweinchen gegen Tuberkulose zu schützen oder erkrankte Tiere zu heilen, so daß der Schluß berechtigt ist, daß das immunisierende Prinzip der Tuberkelbacillen nicht in der Fettsubstanz zu suchen ist. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 695—99. 24/7.) BRAHM.

**Carl Bruck**, *Über die gegenseitige Beeinflussung von Quecksilber und Schwefel im Organismus. Ein Beitrag zur Frage der Zweckmäßigkeit von Schwefelbädern bei Quecksilberkuren.* Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu der Ansicht, daß die anerkannt gute Wrkg. von Hg-Kuren in Schwefelbädern in keinem Falle auf dem Schwefelgehalt der Quelle beruht, daß im Gegenteil die Ansicht NEISSERS, die in dem S-Gehalt eher einen Nachteil wie einen Vorteil sieht, zu vollem Rechte besteht. Daß dieser Nachteil in praxi keine Bedeutung hat, ist erfreulich, nur muß man sich stets bewußt bleiben, daß man Luetiker zu Hg-Kuren nicht des Schwefels wegen in Schwefelbäder zu schicken braucht. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 700—10. 24/7. Breslau. K. Dermatol. Univ.-Klinik.) BRAHM.

**C. Fränkel**, *Versuche mit Spirasyl (Arsenophenylglycin) bei Recurrens.* Auf Grund seiner Verss. mit dem *Arsenophenylglycin*, dem *Spirasyl*, konnte Vf. feststellen, daß sich weder eine Heilung, noch eine Immunisierung der benutzten Tiere gegen eine Impfung mit den *Recurrensspirellen* mittels des Spirasyls erzielen läßt. Vf. glaubt, in diesen Verss. ein weiteres Argument für den Zusammenhang zwischen den Spirillen und den eigentlichen Bakterien zu besitzen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 711—15. 24/7. Halle a/S.) BRAHM.

**Martin Meyer**, *Über die Schüttelextrakte aus lebenden Bakterien nach Brieger und Mayer. (Wert zur Immunisierung, Haltbarkeit, Filtration durch Kolloidgallerten.)* Vf. berichtet über das *Auftreten und die Dauer der spezifischen Antikörper* im Serum nach aktiver Immunisierung, die ergaben, daß kein kritisches Einsetzen, sondern ein allmähliches Ansteigen des bakteriolytischen Titers beobachtet werden konnte. Was die Haltbarkeit des nach dem BRIEGER-MAYERschen Verf. hergestellten Impfstoffes angeht, konnte Vf. feststellen, daß über 3 ½ Jahre im Eisschrank aufbewahrte Schüttelextrakte die Fähigkeit, im Tierkörper Agglutinine und Bakteriolysine zu bilden, noch im hohen Grade bewahrt haben. Der im Vakuum eingetrocknete und bei Zimmertemp. aufbewahrte Impfstoff hat seine spezifischen, agglutininbildenden Eigenschaften nach 4 Jahren zum großen Teil verloren. Bei der Filtration von Schüttelextrakten durch Kolloidgallerte zeigte es sich, daß beim Filtrieren von Schüttelextrakten nach BRIEGER-MEYER durch 3%ige Agarfilter der größte Teil der agglutinogenen Substanzen zurückgehalten wird, während die im ursprünglichen

Pukalfiltrat enthaltenen lysogenen Substanzen das Filter ungeschwächt passieren. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 716—28. 24/7. Hamburg. Inst. f. Schiffs- und Tropenkrankheiten.) BRAHM.

**Walther Laqueur**, *Ist die durch Trinken aufgenommene Radiumemanation im Urin nachweisbar?* Auf Grund eingehender Verss. konnte Vf. nachweisen, daß mit der von ihm benutzten Untersuchungsmethode *Emanations*mengen unter 20000 E. im Harn nicht nachweisbar sind. Die im Urin ausgeschiedene Emanation wächst mit der Menge der getrunkenen Emanation. Alle gefundenen Emanationswerte müssen mit 2 multipliziert werden, auch ist zu berücksichtigen, daß die in der ersten, nach $^1/_2$ Stde. entleerten Urinmenge enthaltene Emanation nicht die ganze, sondern nur ca. $^3/_4$—$^4/_5$ der gesamten, durch den Urin ausgeschiedenen Emanationsmenge darstellt. Die im Urin ausgeschiedene Emanationsmenge verhält sich zu der getrunkenen ungefähr wie 1 : 4000. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 868—78. 24/7. Bad Ems.) BRAHM.

**Marcus**, *Studien über Diabetes.* Bei seinen Unterss. über die *Beziehungen des Antitrypsingehaltes des Blutes zum Diabetes mellitus* mit dem MERCKschen *Leukofermantin*, einem Präparate, dessen Antitrypsingehalt den des Blutes eines gesunden Menschen um das Doppelte übertrifft, konnte Vf. ein allmähliches Ansteigen des Antitrypsins im Blute bis über die Norm feststellen, zugleich ein starkes Zurückgehen aller Krankheitserscheinungen, sowohl der subjektiven als auch der objektiven. Der Zuckergehalt sank von 2,5 auf 0,3 %. Eine Änderung der Diät hatte nicht stattgefunden. Weitere Unterss. werden in Aussicht gestellt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 879—81. 24/7. Pyrmont.) BRAHM.

**E. Sommer**, *Über eine neue Art der therapeutischen Anwendung der Umsetzungsprodukte der Radioelemente, in erster Linie der Radiumemanation.* Vf. beschreibt eingehend die in Betracht kommenden *Methoden der therapeutischen Einverleibung der Radiumemanation*, und zwar die *Emanationsbade-*, *Trink-* und *Inhalationskur.* Genau wird ein dazu benutzter *Emanation-Inhalationsapp.* beschrieben, der derartig konstruiert ist, daß das verdampfte W. durch Kühlung kondensiert wird u. in den Kessel zurückläuft, während die freie Emanation zur Inhalation gelangt. Die Inhalation kann sofort mit dem Entzünden der Flamme beginnen. Es gelangen 90 % der zur Verfügung stehenden Emanationsmenge in den Organismus. Die Zeitdauer der Inhalation wird auf 10 Min. beschränkt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 890—904. 24/7. Zürich.) BRAHM.

**Florence** und **Clément**, *Untersuchung der alimentären Glucosurie beim Epileptiker.* Die *Ausscheidung des Zuckers beim Epileptiker* ist unregelmäßig und schwankend. Sie dauert viel länger als beim Gesunden. Die epileptischen Anfälle modifizieren die Ausscheidung der Glucose nicht in dem Sinne, daß sie ein Maximum oder ein Minimum erzeugen. Eingabe von KBr nähert die Ausscheidung der Glucose beim Epileptiker den normalen Ausscheidungsverhältnissen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 146—49. [12/8.*].) GUGGENHEIM.

## Pharmazeutische Chemie.

**C. Hartwich**, *Über eine Sammlung bolivianischer Drogen. 6. A. Jama. Copaivabalsam.* Es wurde der Balsam von Copaiba paupera HERZOG untersucht. Nach einer botanischen Beschreibung der Stammpflanze und nach Angaben über die Ge-

winnung des Balsams folgen die Resultate der chemischen Unters.: Der Balsam ist klar, dickflüssig, hellgelbbraun, ohne Fluorescenz. $D.^{15} = 0,998$; Drehung im 100 mm-Rohr $+36^0$; Brechungsexponent 1,522 bei 20°; SZ. 89,7; VZ. kalt 97,25, heiß 101,5. In Ä., Chlf., PAe. (1—2 Volumen) löst sich der Balsam klar, bei Zusatz von viel Ä. und mehr PAe. entsteht eine Trübung, bezw. ein Nd. Die LIEBERMANNsche Cholesterinrk. gibt erst eine rotviolette, dann eine blau- bis grauviolette Färbung. Beim Versetzen des in $CS_2$ gel. Balsams mit einer k. Mischung von $HNO_3$ u. $H_2SO_4$ tritt nach einiger Zeit eine schwache, schmutziggraue Färbung ein (vgl. FISCHER-HARTWICH, Komm. z. D. A.-B. 2. Aufl. I. 384). Für den folgenden Teil der Unters. hat sich Vf. im wesentlichen an die Arbeit von KETO (Arch. der Pharm. **239**. 548; C. **1901**. II. 886) gehalten. Durch Ausschütteln der äth. Lsg. der Säuren mit Ammoniumcarbonatlsg. wurden ca. 1% einer harten, amorphen, geruch- u. geschmacklosen, gelben M. erhalten, die ll. in Ä., Chlf., A., unl. in PAe. war und 71,98% C, 8,46% H hatte, die SZ. betrug 175,16, die VZ. 257,49.

Die durch Ausschütteln mit Sodalsg. u. nachherigem Zusatz mit HCl erhaltenen, gereinigten Harzsäuren bilden eine harte, hellgelbe M. mit 76,09% C, 9,52% H; SZ. 151,06; VZ. 153,31; spezifisches Drehungsvermögen $+41,4^0$. Durch erneuten Zusatz von HCl resultierten nochmals amorphe SS. mit 75,52% C und 9,54% H; SZ. 177,74; VZ. 186,17.

Von der äth. Lsg., die mit Soda ausgeschüttelt war, wurde nach Entfernung des Ä. das äth. Öl durch Dest. mit Wasserdampf gewonnen. Es ist farblos, ziemlich dickflüssig, ll. in Ä., Chlf., PAe. und in 9 Vol. 95%ig. A.; $D.^{15}$ 0,916; Drehung im 100 mm-Rohr $+18^0$; Brechungsindex bei 20° = 1,5048; SZ. 1,07; VZ. kalt 1,6. Das Öl wurde bei gewöhnlichem Luftdruck fraktioniert. Ca. 70% davon destillierten zwischen 250—270° über. Alle Fraktionen drehten nach rechts. Die Brechungsindices (bei 20°) der einzelnen Fraktionen waren folgende: 250—263° = 1,5039; 263—270° = 1,5042; über 270° = 1,515. Die Kpp., Brechungsindices und die D. des Öles lassen das Vorhandensein von *Caryophyllen* und *Cadinen* vermuten, und zwar würden die selteneren rechtsdrehenden Modifikationen vorliegen. — Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Öles war eine harte, gelbe M. (4% des Balsams), SZ. 26,95, VZ. 62,89. Er enthielt ein in A. l. und ein unl. Resen. — Der bolivianische Balsam ist nach allem dem Maracaibobalsam am ähnlichsten, er unterscheidet sich aber durch Rechtsdrehung des Balsams und seiner Bestandteile von ihm. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **47**. 373—80. 12/6.) HEIDUSCHKA.

**M. Lesueur**, *Einfluß der Bereitungsweise auf die Zusammensetzung und Beständigkeit der Alkoholaturen und Tinkturen. Sterilisierung durch siedenden Alkohol. — I. Kirschlorbeerblätter.* (Vgl. EM. BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. [6] **4**. 484; C. **97**. I. 301.) Vf. hat eine Alkoholatur (aus frischen Blättern) und eine Tinktur (aus getrockneten Blättern) von Kirschlorbeerblättern, teils mit k., teils mit sd. A. hergestellt und den Glucosidgehalt u. die Beständigkeit dieser Präparate nach der BOURQUELOTschen biochemischen Methode u. durch Best. der von ihnen unter dem Einfluß von Emulsin entwickelten HCN-Menge geprüft. Hierbei ergab sich, daß die k. bereitete Tinktur, welche den stärksten Rückgang der Drehung nach rechts (3° 55′) zeigte, am wenigsten HCN (0,0384 g pro 100 g frischer Blätter) entwickelte. Dagegen erwies sich die in der Hitze bereitete Alkoholatur als das beständigste und glucosidreichste (100 g frische Blätter entwickelten hier 0,1254 g HCN) Präparat. Möglicherweise geht in der k. bereiteten Tinktur das ursprüngliche Glucosid in ein neues über, welches bei der Hydrolyse keine HCN mehr zu bilden vermag. (Journ. Pharm. et Ch. [6] **30**. 49—59. 16/7. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

**G. Marpmann**, *Über Tebecin und andere Tuberkelpräparate.* Nachdem Vf. das Verhalten der Tuberkelbacillen näher beschrieben hat, führt er einiges über die

Herst. von Tuberkelpräparaten an. Ein von ihm hergestelltes *Tuberkulin* wird aus Milchkulturen gewonnen, die entweder mit Reinkulturen von Tuberkelbacillen oder aber mit Mischkulturen, wie sie der Auswurf eines Phthisikers enthält, geimpft sind. Der Milch wurden kleine Mengen von As, Cu oder Fe zugesetzt und Spuren dieser Elemente in organische Verbb. übergeführt. Aus dem Tuberkulin wurde dann das Tebecin hergestellt, welches nur zur Verabreichung per os dient. Es wirkt schon in ganz kleinen Dosen, und es ist auch bei dem Tebecin nachgewiesen, daß verschwindend kleine Mengen von organisiertem As, tuberkulonukleinsaures As, in dem Präparat eine ganz eigenartige Rolle spielen, eine Erscheinung, die auch bei verschiedenen anderen As-Präparaten bekannt ist. — Die Herstellung von Tuberkulin mit Zimtsäure liefert ein weiteres, neues Präparat, das *Tuberkulinum cinnamylicum Marpmann*, welches zu intravenösen Injektionen mit Erfolg angewendet werden kann. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **19**. 328—32. [13/6.] Leipzig.) HEIDUSCHKA.

**Aufrecht**, *Untersuchungen neuer Arzneimittel etc. Antikola*, ein rötlich gelbes, z. T. zu Klümpchen zusammengeballtes Pulver gegen Trunksucht, besteht aus ca. 30% S, ca. 50% $NaHCO_3$ und ca. 20% eines indifferenten vegetabilischen Pulvers, wahrscheinlich Päonienwurzelpulver. — *A. Kleins Asthma-Bekämpfer* sind Räucherkerzen, die in der Hauptsache aus kleingeschnittenem, mit Salpeter imprägniertem Strammoniumkraut bestehen. Außerdem ließen sich Bestandteile von Lobelia inflata nachweisen. Eine ähnliche Zus. zeigen auch A. KLEINS Asthma-Zigaretten. — *Fermatorol*, ein cremeartiges, gelbliches Antisepticum und Prophylakticum, dürfte aus einer Mischung von Chinosol, Aluminiumacetat, Weinsäure u. Borsäure, bezw. Natriumborat bestehen. (Pharmaz. Ztg. **54**. 532. 7/7. Berlin.) DÜSTERBEHN.

**A. Patta**, *Über Theobrominumnatriumsalicylat verschiedener Herkunft.* Bei der Unters. von *Theobrominnatriumsalicylatproben* verschiedenen Ursprungs konnte Vf. nachweisen, daß nur die Marken BAYER, MERCK, KNOLL, HOFFMANN LA ROCHE den Anforderungen der italienischen Pharmakopöe entsprachen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **8**. 202—5. Mai. Pavia. Univ. Pharmakol. Inst.) BRAHM.

**A. Juillet**, *Über eine Verfälschung des Pulvers von Nux vomica.* Mkr. Nachweis der Verfälschungen. Verschiedene Proben waren verfälscht durch Zusatz von Olivenöltrestern, andere durch Zusatz erheblicher Mengen geraspelter Steinnuß. (Ann. Chim. analyt. appl. **14**. 261—65. 15/7. Montpellier. Lab. de matière médicale de l'Ecole supérieure de pharmacie.) RÜHLE.

## Agrikulturchemie.

**E. Pantanelli**, *Physiologische Untersuchungen an amerikanischen, von der Phyloxera befallenen Weinreben.* Bei seinen Unterss. konnte Vf. nachweisen, daß die von der *Phyloxera* befallenen Weinstöcke in den Blättern und jungen Trieben mehr organischen N enthielten, als dieselben Organe bei gesunden Pflanzen. Der Stärkegehalt war in gesunden Pflanzen höher, ebenso der Gehalt an Hemicellulosen, dagegen steigt der Zuckergehalt bei den kranken Reben. Der Aschengehalt der gesunden Blätter ist höher, ebenso der Gehalt an Fe, Ca und Mg. Der K- und $P_2O_5$-Gehalt steigt dagegen bei den kranken Reben. Ebenso zeigen letztere eine höhere Konzentration des Zellsaftes. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 305—36. Rom. Staz. patolog. vegetale.) BRAHM.

**A. Lolli**, *Betrachtungen über den wirklichen Wert des Handelstaubenmistes.* Vf. empfiehlt, den Taubenmist auch nach dem Gehalt an P, N und K zu bewerten, u.

weist an der Hand eines Beispieles nach, daß derselbe vielfach zu teuer bezahlt wird. In einer Tabelle finden sich die fremden Sämereien zusammengestellt, die durch Anwendung des Taubenmistes weiteste Verbreitung finden. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 356—60. Febr. Staz. Agrar. Modena.) BRAHM.

**Filippo Calzolari** und **Angelo Manaresi**, *Die Einwirkung einer ringförmigen Dekortikation auf den Fruchtertrag des Pfirsichbaumes.* Auf Grund ausgedehnter Unterss. konnten Vff. feststellen, daß durch diesen Eingriff die Früchte 6—8 Tage früher reifen und ein ca. 8—11 g schwereres Gewicht aufweisen, als normal gewachsene Früchte. In bezug auf chemische Veränderungen konnte festgestellt werden, daß bei der D. des Fruchtsaftes, dem Extrakt- und Aschengehalt, ferner dem Rohrzuckergehalt eine Verminderung stattfindet, während ein Ansteigen des Glucose- und Lävulosegehaltes nachweisbar war. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 233—72.) BRAHM.

**L. Bernadini** und **A. Siniscalchi**, *Über den Einfluß eines wechselnden Verhältnisses zwischen Kalk und Magnesia auf das Wachstum der Pflanzen. II. Mitteilung.* (I. Mitteilung vergl. Staz. sperim. agrar. ital. **41**. 191; C. **1908**. I. 2185.) Vff. stellten eine Reihe von Unterss. an über den Einfluß des Verhältnisses CaO : MgO, auf die Assimilation der $P_2O_5$ durch die Pflanze u. über das eventuelle Vorhandensein eines Antagonismus zwischen Ca und Mg im pflanzlichen Organismus. Vff. konnten nachweisen, daß die schädigende Wrkg. von überschüssigem Ca u. die giftige Wrkg. eines Überschusses von Mg nicht durch die absolute Menge der aufgenommenen Ca- oder Mg-Ionen bedingt wird, sondern durch das Verhältnis der beiden untereinander, in dem dieselben durch die Pflanzen absorbiert werden. Die assimilierte $P_2O_5$ ist eine Funktion des Verhältnisses CaO:MgO in dem Nährsubstrat u. hängt von dem Verhältnis der Ca- u. Mg-Ionen ab, in welchem diese absorbiert werden. Der Antagonismus, der zwischen Ca u. Mg besteht, ist eine bei Tieren u. Pflanzen auftretende Erscheinung. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 369—86. Aug. Portici. R. Scuola Sup. d'Agric. Lab. Chem. Agric.) BRAHM.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**C. Palache**, *Die Krystallgestalt des Benitoits.* Die Pyramide $(22\bar{4}1)$, welche an einem Krystall beobachtet wurde, ermöglicht den Beweis, daß das Mineral der ditrigonal-bipyramidalen Klasse (der 22. bei GROTH) angehört; dieselbe ist bis jetzt noch an keinem Krystall festgestellt worden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **27**. 398. Mai.) ETZOLD.

**C. Palache** und **H. E. Merwin**, *Alamosit, ein neues Bleisilicat aus Mexico.* Das Mineral ist isomorph mit dem Wollastonit und stammt von Alamos, Sonora. Es bildet meist schneeweiße, rundliche Faseraggregate, selten durchsichtige Einzelfasern in einem quarzigen Ganggestein, in dem außerdem noch Limonit, Hämatit, Cerussit, Leadhillit und Wulfenit auftreten. Der starke Glanz ermöglichte an den winzigen Krystallen die Feststellung des monoklinen Systems und zuverlässige Messungen (1,375 : 1 : 0,924, $\beta = 84^0\ 10'$). Quer zur Faserrichtung, parallel zu (010) verläuft eine vollkommene Spaltbarkeit. D. 6,488 $\pm$ 0,003. Härte 4,5. Diamantglanz. Starke Licht- u. Doppelbrechung. Lösl. in $HNO_3$ unter Abscheidung von Kieselsäure. Die Analyse (MERWIN) führt auf die Formel $PbSiO_3$ und ergab 21,11 $SiO_2$, 78,13 PbO, Sp. CaO, 0,9 FeO, 0,8 Unlösliches (Quarz), außerdem 0,53 Rückstand aus PbO, welcher verloren ging, ehe er bestimmt werden konnte. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **27**. 399—401. Mai; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 513 bis 515. 20/8.) ETZOLD.

**O. Kress** und **F. J. Metzger**, *Ist Thorium als Silicat im Monazit enthalten? Monazit*, im wesentlichen ein Phosphat von Cerium, Lanthan, Neo- und Praseodym, enthält wechselnde Mengen Thorium. Einzelne Autoren nehmen an, daß Th als Silicat (Orangit oder Thorit) zugegen ist, andere, daß es als Phosphat im Monazit enthalten ist, noch andere nehmen die gleichzeitige Ggw. von Thoriumphosphat u. -silicat an. Vff. haben 30 gut ausgebildete Monazitkrystalle verschiedener Herkunft chemisch und mkr. untersucht. Einige dieser Krystalle wurden in mehrere Teile geteilt, so daß sich die Unterss. auf 48 wohl definierte Proben erstrecken. Im allgemeinen, aber nicht regelmäßig, wurde mit steigendem Th-Gehalte ein steigender Si-Gehalt ermittelt. Bei 50 Analysen, bei denen Silicat-$SiO_2$ gesondert bestimmt wurde, ergaben 45 Proben weniger $SiO_2$, als erforderlich gewesen wäre, um mit dem gefundenen Th Thoriumsilicat zu bilden. Bei 35 Beststt. erwies sich auch der Gesamt-$SiO_2$-Gehalt als zu gering, um das vorhandene Th als Silicat zu binden. Bei 5 Proben wurde weniger Th gefunden, als erforderlich gewesen wäre, um alles $SiO_2$ als Silicat zu binden. Da die meisten Analysen einen für die B. von Thoriumsilicat zu geringen $SiO_2$-Gehalt ergeben haben, u. noch nie Thorate hergestellt worden sind, sind Vff. in Übereinstimmung mit REITINGER (Diss. Techn. Hochschule München **1902**) der Meinung, daß Monazit das Thorium als Phosphat enthält. Für diese Annahme sprechen auch die Ergebnisse der mkr. Unterss., die im Original durch 6 Abb. von Mikrophotogrammen erläutert sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 640—52. Juni. [April] Columbia-Univ. Quantitative Lab.) ALEXANDER.

**W. M. Bradley**, *Analyse des Neptunits von San Benito County, Californien.* Der 1907 entdeckte, fälschlich als neues Mineral (Carlosit) beschriebene, neuerdings krystallographisch untersuchte Neptunit (vergl. LOUDERBACK, Univ. of California Publications Bull. of the Depart. of Geology **5**. 149 u. FORD, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **27**. 235; C. **1908**. II. 345; **1909**. I. 1905) besitzt die untenstehende Zus., aus der sich die Formel $R_2^{I}R^{II}TiSi_4O_{12}$ oder $(Na,K)(Fe,Ca,Mg\cdot Mn)TiSi_4O_{12}$ ergibt.

| $SiO_2$ | $TiO_2$ | MnO | CaO | MgO | FeO | $K_2O$ | $Na_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 52,87 | 17,83 | 0,85 | 1,56 | 1,44 | 11,69 | 5,08 | 9,56 | 100,88. |

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 15—16. Juli; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 516—17. 20/8. Yale University. New-Haven.) ETZOLD.

**B. S. Butler**, *Pyrogenetischer Epidot.* Epidot ist zwar wiederholt als primärer Gemengteil von Eruptivgesteinen, namentlich in Vergesellschaftung mit Allanit beschrieben worden, doch gilt dieses Auftreten noch als unsicher. Vf. beschreibt nun einen Natrongranitporphyr von Shasta County, Californien, in dem sich Epidot sicher als primärer, accessorischer Gemengteil, 1,41% des ganzen Gesteins ausmachend, vorfindet. Er bildet mit Quarz die ältesten Einsprenglinge, und zwar in Gestalt bis 12 mm großer Krystalle, tritt aber auch in der Grundmasse auf. Die optische Unters. ergab die sonst für das Mineral charakteristischen Eigenschaften. Nach SCHALLER ist D. 3,29, die Zus. die unten angegebene u. demnach die Formel $(Ca,Fe)_2(AlOH)(Al,Fe)_2(SiO_4)_3$.

| $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MnO | MgO | CaO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $H_2O-$ | $H_2O+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 38,22 | 0,33 | 25,12 | 8,75 | 1,25 | 0,19 | Sp. | 22,77 | 0,06 | 0,11 | 0,52 | 3,04. |

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 27—32. Juli. Washington.) ETZOLD.

**O. Bowles**, *Pyromorphit aus Britisch Columbien, Canada.* Auf der Society Girl Mine, unweit der berühmten St. Eugene Mine im Moyie-Distrikt, tritt Pyromorphit in Begleitung von Cerussit als Zersetzungsprod. des Bleiglanzes auf, und

zwar in Gestalt teils wachsgelber, teils grüner, zerbrechlicher Prismen u. Nadeln, die meist zu Bündeln vereinigt sind. Für D. wurde im Durchschnitt 7,013 bei der gelben, 7,051 bei der grünen Varietät gefunden, erstere hat Zus. 1, letztere 2, beide Analysen führen auf die Formel $9PbO \cdot 3P_2O_5 \cdot PbCl_2$ oder $Pb_5Cl(PO_4)_3$. Die krystallographische Beschreibung siehe im Original.

| | PbO | CaO | FeO | $P_2O_5$ | $As_2O_5$ | $Cl_2$ | $CaF_2$ | Unl. | Summe | ab O = Cl | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 80,20 | 0,59 | 0,86 | 16,12 | 0,41 | 2,52 | Sp. | 0,08 | 100,78 | 0,57 | 100,21 |
| 2. | 80,13 | 0,56 | 0,46 | 15,65 | 0,90 | 2,59 | — | 0,05 | 100,34 | 0,59 | 99,75. |

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 40—44. Juli. University of Michigan.) ETZOLD.

**John A. Dresser**, *Ein seltenes Gestein aus den Monteregian Hills, Canada.* In den hauptsächlich aus Essexit und Theralit bestehenden Hügeln findet sich ein olivinreiches Diabasgestein, das große Ähnlichkeit mit einem durch LEWIS von den bekannten Pallisaden am Hudson beschriebenen hat (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 155; C. **1908**. II. 2033) und deshalb nach IDDINGS und ADAMS als *Pallisadose* bezeichnet wird. Analyse und mineralische Zus. siehe im Original. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 71—73. Juli. MC GILL University, Montreal.) ETZOLD.

**W. E. Ford** und **Freeman Ward**, *Calaminkrystalle aus den Organ Mounts, Donna Anna Co., N. M.* An den selten schönen u. großen, tafelartigen Krystallen wurde das neue Makrodoma j(407) beobachtet. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 185—86. August.) ETZOLD.

**W. E. Ford** und **J. L. Pogue**, *Calcitkrystalle von Kellys Island, Eriesee.* Die Krystalle zeichnen sich dadurch aus, daß sie fast nur von der sonst seltenen Pyramide $(8 \cdot 8 \cdot \bar{16} \cdot 3)$ begrenzt werden u. dabei eine Länge von 3—4 cm erreichen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 186—87. August.) ETZOLD.

**W. E. Ford** und **J. L. Pogue**, *Datolithkrystalle von Bergen Hill, N. J.* Die farblosen, vollkommen durchsichtigen, diamantglänzenden Krystalle weisen einen absolut symmetrischen Aufbau auf. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 187. August.) ETZOLD.

**Michel Lévy** und **A. Lacroix**, *Arfvedsonitführende Quarztrachyte (Bostonite) im Mont-Dore-Massiv.* Beim Bau der Seilbahn von la Bourboule wurde ein weißes, fein zuckerkörniges Gestein bloßgelegt, das Einsprenglinge von Anorthoklas in einer holokrystallinen, aus mehr Feldspat als Quarz bestehenden Grundmasse führt und putzenartig angereichert meerblauen Arfvedsonit, sowie spärlich Ägirin, Biotit und Titanmineralien enthält. Es stellt das natronreichste, kalkfreie Glied der Rhyolithreihe dar. Wegen der genauen Stellung im System, der MICHEL LÉVYschen Parameter u. der Annäherung der zugehörigen Auswürflinge an die trachytischen und phonolithischen Gesteine sei auf das Original verwiesen. 11 Analysen (PISANI) sind beigegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1718—24. [28/6.*].) ETZOLD.

**M. Rakusin**, *Optische Untersuchung der Naphtha von Bibi-Eibat.* III. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1343; C. **1908**. I. 1208.) Vorliegende Mitteilung ist eine kritische Zusammenstellung der das Naphtha betreffenden Tatsachen. Aus der Arbeit, betreffs näherer Details muß auf das Original verwiesen werden, ergibt sich in Kürze folgendes: 1. die prozentualen Ausbeuten von Fraktionen gleicher Temperaturintervalle für korrespondierende Naphthasorten sind umgekehrt proportional den spezifischen Gewichten derselben u. folglich auch

den Tiefen der Schichten, 2. die natürliche Naphtha ist rechtsdrehend, und die Größe der Drehung ist proportional der Tiefe, 3. zwischen Naphthabildung und Vulkanismus ist kein Zusammenhang, 4. das Vorhandensein der Aktivität ist auf den Ursprung der Naphtha aus organischen Verbb. mit asymm. Kohlenstoff zurückzuführen, 5. es existiert ein Zusammenhang zwischen dem Paraffingehalt der Naphtha und ihrem Alter. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41.** 483—500. 2/5. Moskau.) FRÖHLICH.

**M. Chambers**, *Petroleum in Ägypten.* Der Vf. macht auf die neu erbohrten und anscheinend ausgiebigen Quellen an der Küste des Golfs von Suez, gegenüber der Spitze der Halbinsel Sinai, sowie besonders auf der Insel Jubal und auf der Halbinsel Jemsah aufmerksam. (Petroleum **4.** 1110—11. 7/7. London.) BLOCH.

**J. Tillmans**, *Über den Gehalt des Mainwassers an freiem, gelöstem Sauerstoff.* Der O-Gehalt des Mainwassers in der Nähe der Frankfurter Kläranlage ist ziemlich beträchtlich und liegt meist in der Nähe der Sättigungsgrenze; der Sättigungswert wird im Sommer oft überschritten, während der heißesten Zeit ist jedoch das Mainwasser meist nicht mehr übersättigt, sondern etwas untersättigt. Im Winter ist meist erhebliche Übersättigung vorhanden. Die Einleitung der Frankfurter geklärten Abwässer bewirkt im Flusse nur eine geringe Erniedrigung des O-Gehaltes; im Mittel aller Unterss. fällt der O-Gehalt von 7,58 auf 7,38 ccm im l ab. — Die O-Zehrung oberhalb der Kläranlage ist nicht sehr beträchtlich, sie beträgt in 24 Stunden bei 23° im Mittel 0,73 ccm pro l. Unterhalb der Kläranlage steigt sie im Mittel aller Unterss. auf 1,14 ccm im l in 24 Stunden; die Differenz zwischen unterhalb und oberhalb ist also 0,41 ccm im l.

Die Probeentnahme durch einfaches Einfließenlassen in die Flaschen ergibt infolge der Berührung des W. mit der entweichenden Luft einen zu hohen Gehalt an O. Wenn der O-Gehalt nahe der Sättigungsgrenze liegt, wird der Fehler so klein, daß er praktisch kaum in Betracht kommt; bei größeren Fehlbeträgen kann er aber sehr beträchtlich werden. Es empfiehlt sich für exakte Unterss. stets, das W. in die Probeflaschen einzusaugen. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Heft **12.** 195—212. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

**Hans Winterstein**, *Bemerkungen über die in dunkel gehaltenem Seewasser auftretenden Änderungen des Sauerstoffgehaltes.* Im Gegensatz zu PÜTTERS Angaben (Ztschr. f. allgem. Physiol. **7.** 321) stellt Vf. fest, daß in dunkel gehaltenem Seewasser nur eine Sauerstoffzehrung feststellbar ist. Für das Vorhandensein entgegengesetzter, mit Sauerstoffproduktion einhergehender Prozesse ist kein Anhaltspunkt gegeben. (Biochem. Ztschr. **19.** 425—33. 23/7. [12/6.] Neapel. Chem.-physiol. Abt. der Zoolog. Station.) RONA.

**G. d'Achiardi**, *Über den Ursprung der Borsäure in den Toskanischen Soffioni.* Vf. weist an Belegstellen aus seiner Arbeit (S. 309) nach, daß er durchaus nicht als Urheber der von ihm bestrittenen Hypothese der B. der Soffioni NASINI, wie dieser (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17.** II. 43; C. **1908.** II. 1065) es hinstellt, angegeben hat. Auch habe er NASINI nicht Gründe untergeschoben, die dieser nicht angeführt hat. (Gaz. chim. ital. **39.** I. 594—96. 13/7. [3/1.].) ROTH-Cöthen.

## Analytische Chemie.

**R. Weldert**, *Die chemische Analyse als Mittel zur Bestimmung des Effekts von Abwasserreinigungsanlagen.* Vf. bespricht zunächst die Arten der Abwasserreinigung,

die Ermittlung der Zus. des zu reinigenden Abwassers und die Probenahme. Um einen Einblick in den Charakter des Abwassers zu bekommen, sind folgende Beststs. nötig: Äußere Beschaffenheit, suspendierte Stoffe (Gesamt- und Glühverlust), Oxydierbarkeit, N in seinen verschiedenen Formen, Chlorgehalt. Für die Best. der suspendierten Stoffe, bezw. des Schlammgehalts bietet die von DOST angegebene Methode (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8.** 203; C. **1907.** I. 1761) die Vorteile großer Schnelligkeit; die Schlammstoffe werden hierbei auch dem Volumen nach bestimmt. Es empfiehlt sich, bei fortlaufenden Unterss. auch die Best. ihres Wassergehalts wenigstens von Zeit zu Zeit vorzunehmen. — Die analytischen Verff. sind noch nicht entwickelt, um mit deren Hilfe den Zeitpunkt erfahren zu können, an welchem das Wasser aus der Faulkammer den zu der nachfolgenden Reinigung geeignetsten Zustand erreicht hat. Unsere jetzt gebräuchlichen Beststs. zeigen mehr die %-mäßige Reinigung im Faulraum in bezug auf das Rohwasser an u. den Charakter der zum biologischen Reinigungskörper gelangenden Abflüsse, als den tatsächlichen Effekt der Faulkammer. — Weiter geht Vf. auf die Analyse als Mittel zur Feststellung der Wrkg. biologischer Körper ein. Wichtig ist die Best. der Oxydierbarkeit, des Nitratgehalts und der Fäulnisfähigkeit (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **10.** 26; C. **1908.** II. 1956). — Von großer Bedeutung in Abflüssen biologischer, gereinigter Abwässer sind die Schwebestoffe; je besser ein Körper arbeitet, desto harmloser, d. h. weitgehender oxydiert werden die Schwebestoffe sein, bis man sie schließlich als organ. Rückstand oder Detritus bezeichnet. Schließlich wird noch über die Einw. des Abflusses des geklärten oder ungeklärten Abwassers auf die Vorflut besprochen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **19.** 259—84. Juni. [6/5.*] Berlin. Dtsch. Pharm. Ges.) PROSKAUER.

**Erich Koch**, *Beitrag zur Bestimmung der Alkalien im Trinkwasser.* Die indirekte Best. von K und Na aus der Summe von KCl und NaCl und der Menge des Cl ist zwar theoretisch richtig, gibt aber nur in den seltensten Fällen richtige Werte. Ebenso gibt die Berechnung von K u. Na aus der Summe von $K_2SO_4$ + $Na_2SO_4$ u. der Menge der $H_2SO_4$ befriedigende Werte nur, wenn $Na_2SO_4$ vorwiegt. Für die quantitative Best. von K und Na erscheint am geeignetsten die chemische Best. mit Platinchlorid. (Ztschr. f. angew. Ch. **22.** 1442—44. 16/7. [8/6.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst. Direktor: Prof. Dr. DUNBAR.) RÜHLE.

**J. Flamand**, *Nachweis geringer Sodamengen in Wässern.* Durch Erhitzen von W., das geringe Mengen $Na_2CO_3$ oder $NaHCO_3$ enthält, mit Hopfen erhält man eine rot gefärbte Abkochung. (Bull. Soc. Chim. Belgique **23.** 296—99. Juli. Gent.) HENLE.

**Maurice Debaisieux**, *Bestimmung der freien Säure in elektrolytischen Kupferbädern.* Hierzu empfiehlt sich folgende Modifikation des von SIMS (Chem. News **95.** 253; C. **1907.** II. 355) angegebenen Verf.: Man titriert mit $^1/_2$-n. $NaHCO_3$-Lsg. unter Zusatz von Methylorange bis zu beginnender Grünfärbung. (Bull. Soc. Chim. Belgique **23.** 310—14. Juli. Hainaut.) HENLE.

**Louis W. Riggs**, *Die Bestimmung von Jod in Proteinsubstanzen.* Zur *Best. von Jod in Proteinsubstanzen* wird allgemein die von BAUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. **22.** I.) angegebene Methode in der folgenden Weise angewendet. Die J-haltige Proteinsubstanz wird getrocknet, gepulvert und in einem großen Silbertiegel mit der zwei- bis dreifachen Menge festem NaOH und genügend W. zu einer dicken Paste angerührt. Der Inhalt des Tiegels wird bis zur vollkommenen Verkohlung vorsichtig erhitzt, dann der C durch eine Menge $NaNO_3$, die halb oder ebenso groß ist, wie die angewandte Menge NaOH, vollkommen oxydiert. Die Schmelze extra-

hiert man dann mit W., filtriert, säuert mit $H_2SO_4$ an u. extrahiert mit Chlf. Den J-Gehalt der Chlf.-Lsg. bestimmt man colorimetrisch durch Vergleich mit Lsgg., die erhalten werden durch Zusatz bekannter Mengen KJ zu Natriumsulfatlsgg., Zusatz einiger Tropfen verd. $NaNO_2$-Lsg., Ansäuern mit $H_2SO_4$ und Ausschütteln mit Chlf.

Vf. hat diese Methode bei wiederholten Beststs. des Jodgehalts menschlicher Schilddrüsen benutzt. Dabei hat sich herausgestellt, daß sie in einigen Punkten modifiziert werden muß. Diese Modifikationen bestehen in folgendem: Zur Extraktion wurde an Stelle von Chlf. Tetrachlorkohlenstoff benutzt. Die 10 cm-Nesslerrohre müssen aus klarem, weißem Glase bestehen. Rohre, die eine Flüssigkeitssäule von 10 cm Länge geben, geben bei verd. Lsgg. von J in $CCl_4$ genauere Zahlen, als längere Rohre oder ein DUBOSCQsches Colorimeter. Ein Teil des J wird während des Schmelzens zu Jodat oxydiert und gerät in Verlust, wenn das Jodat nicht nachträglich reduziert wird. Als Reduktionsmittel wurde DEVARDAs Legierung (Al 59%, Cu 39%, Zn 2%) benutzt. Bei Ggw. von überschüssiger salpetriger S. kann das Jodat nicht in befriedigender Weise reduziert werden, auch modifiziert ein Überschuß an salpetriger S. die Färbung in störender Weise. Es darf deshalb während des Schmelzens nicht zuviel $NaNO_3$ zugesetzt werden, damit beim Ansäuern kein Überschuß an salpetriger S. entsteht. Gemische von Proteinsubstanzen und KJ geben, wenn sie in der angegebenen Weise analysiert werden, keine Resultate, die direkt vergleichbar sind mit den Resultaten, welche die Analyse einer gebundenes J enthaltenden Proteinsubstanz liefert. Bei der Herst. der Vergleichslsgg. muß deshalb mit großer Sorgfalt darauf geachtet werden, daß die Vergleichslsgg. unter genau entsprechenden Bedingungen hergestellt werden, wie die Lsg. aus der zu prüfenden Substanz. Die Reduktionen u. die colorimetrischen Ablesungen müssen zwei- und dreifach ausgeführt und, wenn nötig, wiederholt werden, bis die Resultate übereinstimmend sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 710—17. Juni. New-York City, CORNELL-Univ. Medical. Coll., Dep. of Chem. and Experimental Pathology.) ALEXANDER.

**John Sebelien, A. Bryniildsen** und **O. Haavardsholm**, *Einige Abänderungen in der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* (Vortrag SEBELIENs in der Sektion für analytische Chemie auf dem VII. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie in London am 1/6. 1909.) In Laboratorien ohne Gasanschluß macht das Erhitzen mit $H_2SO_4$ nach KJELDAHL mittels Spiritus- oder Benzinlampen erhebliche Schwierigkeiten; Vff. beschreiben einen von der Firma W. C. HERAEUS nach Art deren Tiegelglühofens konstruierten elektrischen Heizofen, der vorzüglich wirkt. Die Dest. des $NH_3$ geschieht mittels Durchleitens eines Luftstromes bei gewöhnlicher Temp. Die Vorteile des Verf. und seine möglichen Fehlerquellen, sowie der Verlauf des Überganges des $NH_3$ wird eingehend besprochen. (Chem.-Ztg. **33**. 785. 22/7. 795—96. 25/7.) RÜHLE.

**Arthur Stähler**, *Über die alkalimetrische Bestimmung des Hydroxylamins.* Die Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4733; C. **1905**. I. 402 beschriebene Methode ist insofern umständlich, als wegen der Luftempfindlichkeit der eingestellten Titanlösung die Titration im $CO_2$-Strom bewerkstelligt werden muß. Das Verf. läßt sich in der Weise modifizieren, daß man das Hydroxylamin nicht durch eine eingestellte, sondern durch eine beliebige, vorher reduzierte Ti-Lsg. in $NH_3$ überführt ($NH_2OH + H_2 = NH_3 + H_2O$) und dieses in ein bekanntes Volumen $^1/_{10}$-n. S. destilliert. — Die Methode eignet sich zur Best. aller solcher organischen N-O-Verbb. (Hydroxylamine, Oxime, Nitro- und Nitrosokörper), welche durch dreiwertiges Ti in flüchtige, mit SS. titrierbare Amine übergeführt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2695—96. 24/7. [5/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

A. Bacovescu und E. Vlahuta, *Indirekte titrimetrische Bestimmungsmethode für Chrom, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink und Blei.* Behandelt man die Lsg. löslicher Salze dieser Metalle mit einem geringen Überschuß von frisch gefälltem Mangancarbonat $MnCO_3 + H_2O$, so fällt Cr als Hydroxyd aus, die übrigen als Carbonate, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Mn als l. Salz frei wird im Sinne der Gleichung: $2\,MnCO_3 + CuSO_4 = MnCO_3 + CuCO_3 + MnSO_4$. Durch titrimetrische Best. des Mangansulfats, nach dem Filtrieren, läßt sich auf Grund des Ansatzes $MnSO_4 = CuSO_4 = {}^1/_3\,Cr_2(SO_4)_3 = PbSO_4$ leicht die ersetzte Substanzmenge berechnen. — Sollte die Lsg. zu sauer sein, so neutralisiert man behutsam mit verd. NaOH, bis sich ein schwacher Nd. bildet, den man wieder in wenig sehr verd. HCl löst. — Zur Best. des Mn bewährte sich die Methode von Guyard (Bull. Soc. Chim. I. 88. [1863]), modifiziert von Volhard (Liebigs Ann. **198**. 318. [1879]), in der Weise, daß man der Mangansalzlsg. Zinksulfat hinzufügt und in der Wärme bei Ggw. von $HNO_3$ bis zur beginnenden Rosafärbung titriert, nach der Gleichung: $3\,MnSO_4 + 2\,KMnO_4 = 2\,SO_3 + K_2SO_4 + 5\,MnO_2$. — Die Fällung von Cu ist bei diesem Verf. in einigen Minuten eine vollständige; bei Chromsalzen muß man ${}^1/_2$ Stde. kochen; Ni-Salze erfordern 3-stdg. Erhitzen, auch fügt man hier zweckmäßig Zinkoxyd zur Lsg., um die Fällung zu erleichtern; bei Pb-Salzen ist es angezeigt, die n.-Mangansulfatlsg. durch eine solche von Manganchlorür zu ersetzen, weil sich das $PbSO_4$ schwieriger mit dem Mangancarbonat umsetzt als das $PbCl_2$; Co-Salze werden endlich nur teilweise bei Ggw. von Mangancarbonat gefällt. Mit Mangancarbonat läßt sich also praktisch die Methode nur zur Best. von Cu, Cr u. Pb anwenden.

Wenn man an Stelle von Mangancarbonat das Manganhydroxydul, $Mn(OH)_2$, verwendet, bekommt man dagegen gute Resultate mit Cu, Zn, Cr, Co u. Ni; Pb-Salze kann man mit $Mn(OH)_2$ deshalb nicht bestimmen, weil sie damit teilweise in W. l. Doppelsalze bilden. — Zur Ausführung der Beststs. fügt man zu einem Gemische gleicher Volumina von annähernd n.-Lsgg. von Mangansulfat u. KOH oder $K_2CO_3$ 1—2 Tropfen verd. $HNO_3$ bis zur schwach sauren Rk. und schüttelt um, bringt den quasi gallertartigen Nd. auf ein Filter, spritzt ihn nach dem Auswaschen mit W. in einen Erlenmeyerkolben, setzt die Lsg. des zu bestimmenden Salzes hinzu, kocht einige Minuten, filtriert, wäscht mit W. aus u. titriert, wie oben, mit $KMnO_4$. Damit nicht unzers. Salz in Lsg. bleibt, nimmt man 2 Tle. Mangancarbonat oder -hydroxydul für 1 Tl. von dem zu bestimmenden Salz. — Das Analysenergebnis berechnet man mittels der Formel $3\,MnSO_4 : 2\,KMnO_4 = x : QN$, worin Q = Menge $KMnO_4$ für 1 ccm, N = Anzahl verbrauchter ccm $KMnO_4$ ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2638—42. 24/7. [26/6.] Bukarest. Lab. f. analyt. Chemie d. Univ. Vorgetr. am 11/5. im Verein Societatea de Stiinte in Bukarest.) Busch.

John Albert Newton Friend, *Die Bestimmung des Eisens durch Permanganat in Gegenwart von Chlorwasserstoff.* Der bei der Titration von Ferrosalzlsgg. mit Permanganat in Ggw. von HCl auftretende Fehler vermindert sich mit zunehmender Dauer der Titration, bis letztere ca. 100 Sekunden erreicht hat; hierüber hinaus hat die Zeit keinen Einfluß mehr. Andererseits wächst der Fehler mit der Konzentration des HCl, doch ist die Differenz bei einer Titrationszeit von 100 Sekunden nur klein. Da nur die letzten Tropfen der Permanganatlsg. langsam hinzuzusetzen sind, so kann man annehmen, daß zwei Rkk. nacheinander verlaufen, deren letztere eine relativ kleine Geschwindigkeit hat: beispielsweise könnte ein intermediär gebildetes Manganperchlorid mit Ferrosalz nach

$$MnCl_{(x+3)} + xFeCl_2 \rightleftharpoons xFeCl_3 + MnCl_2$$

reagieren. Wenn die Einstellung des Gleichgewichtes langsam erfolgt, so wird bei

schnellem Zusatz von Permanganat ein größerer Überschuß gebraucht werden, als nach eingetretenem Gleichgewicht. Genaue Resultate wird man aber nur erhalten, wenn eine Substanz anwesend ist, die das Gleichgewicht so verschiebt, daß das Manganperchlorid praktisch verschwindet; eine solche ist das Mangansulfat. Durch zunehmende Verdünnung wird der Fehler etwas erhöht, durch Zusatz von wenig $H_2SO_4$ etwas vermindert. Die Menge des anzuwendenden Mangansulfats soll nicht weniger als 1 g betragen; zu große Mengen des Salzes machen das Ende der Titration undeutlich. Bei langsamer Titration unter ständigem Umschütteln erhält man mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ gute Resultate, wenn die Konzentration des HCl $^1/_4$-n. nicht übersteigt, das titrierte Volumen nicht größer als 200 ccm, und die angewandte Menge Mangansulfat nicht kleiner als 2 g ist. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1228—35. Juni. Darlington. The Technical College.) FRANZ.

v. **Della Crose**, *Die Bestimmung von Blei im Lot und in der Verzinnung von Konservenbüchsen.* Das Verf. von GIRARD (in „Analyse des matières alimentaires et recherche de leurs falsifications) erfordert viel Zeit u. Substanz. Beide Mängel umgeht Vf., ohne die Sicherheit des Verf. zu gefährden, wie folgt: Es werden 0,5 g Lot in 1,5 ccm $HNO_3$ (D. 1,3) gel., zur Trockne eingedampft und nach Zusatz von 2—3 Tropfen $NH_3$ und 10 ccm W. das $Pb(NO_3)_2$ in ein 100 ccm-Kölbchen ausgewaschen. Nach dem Auswaschen wird in 50 ccm der Lsg. das Pb mit 5 ccm einer Lsg von $K_2Cr_2O_7$ (1 ccm = 0,01 g Pb) gefällt und im Filtrate vom Nd. der Überschuß an $K_2Cr_2O_7$ mittels Ferrosalz und Ferricyankalium als Indicator zurücktitriert. Ist das Lot eisenhaltig, so wird es in 5 ccm HCl (D. 1,16) gel.; nach Zusatz von 100 ccm W. wird mit $NH_3$ versetzt bis zum Eintritt einer schwachen Trübung, wieder mit HCl angesäuert und die warme Lsg. mit $H_2S$ gefällt; im Nd. ist das Pb wie üblich von anderen Metallen zu trennen und wie oben angegeben zu bestimmen. Im Filtrate vom $H_2S$-Nd. ist das Fe zu bestimmen. — Die Verzinnung wird, da sie stets mit Eisenteilen verunreinigt wird, in HCl gel. und, ist sie reich an Pb, wie oben angegeben, weiter behandelt. Enthält sie nur wenig Pb, so neutralisiert man nach dem Auflösen mit $NH_3$, füllt mit W. auf 25 ccm auf u. fügt allmählich 20 ccm $H_2SO_4$ zu; das Pb wird auf diese Weise völlig ausgefällt, im Filtrat darf auf Zusatz von A. kein Nd. entstehen. Das $PbSO_4$ ist wie üblich zu bestimmen; das Filtrat davon wird nach dem Verdampfen des A. auf 50 ccm aufgefüllt, nach dem Ansäuern mit HCl mit $H_2S$ gefällt und im Filtrate hiervon das Fe bestimmt. (Ann. Chim. analyt. appl. **14**. 245—48. 15/7. Montevideo. Abt. für Nahrungsmittel im analyt. Lab. der Zölle.) RÜHLE.

**O. Schlenk**, *Über die Bestimmung des Wismuts im Bismutum tribromphenylicum.* Eine wirklich brauchbare, einfache Methode zur Bi-Best. in Bismutum tribromphenylicum ist folgende: 1—2 g davon werden mit ca. 20 ccm 10%ig. NaOH bis zum Sieden der Lsg. u. Abscheidung von $Bi_2O_3$ erhitzt. Dann verdünnt man mit W., dekantiert durch ein Filter vom Nd. ab und behandelt diesen noch so lange mit verd. h. NaOH, bis sich aus dem Filtrat durch Zusatz von HCl kein Tribromphenol mehr ausscheidet, nun wäscht man den Nd. mit h. W. aus und verascht ihn und das Filter. Das so erhaltene Oxyd wird in der üblichen Weise mit verd. $HNO_3$ befeuchtet, letztere auf dem Wasserbade verdampft u. darauf über kleiner Flamme gelinde geglüht. — Die bei der Analyse von *Xeroform* erhaltenen Zahlen, durchschnittlich 50% $Bi_2O_3$, entsprachen ziemlich gut der Formel $Bi(C_6H_2Br_3O)_2OH, Bi_2O_3$ (51,5%). (Pharmaz. Ztg. **54**. 538. 10/7. Radebeul. Chem. Fabrik VON HEYDEN.) HEIDUSCHKA.

**A. Casolari**, *Über einige jodometrische Bestimmungen des Sauerstoffs in Hydrochinonen und in Chromsäure.* Chinone, besonders Benzochinone, reduzieren HJ,

so daß der Chinonsauerstoff sich leicht durch eine Titration des abgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat bestimmen läßt. Um die Rk.:

$$C_6H_4O_2 + 2HJ = C_6H_4(OH)_2 + J_2$$

in umgekehrter Weise zur Best. der *Hydrochinone* zu verwerten, muß man die B. von HJ vermeiden, in einer nicht sauren Lsg. arbeiten und die Fl. so erhalten. Geeignete Bedingungen bietet z. B. die Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + J_2 + 2KHCO_3 = C_6H_4O_2 + 2KJ + 2H_2O + 2CO_2.$$

Man verfährt in der Weise, daß eine bestimmte Menge ccm einer $^1/_{10}$-n. Hydrochinonlsg., mit der 5—6-fachen Menge W. verd., mit einigen ccm einer 10%ig. Alkalibicarbonatlsg. versetzt und mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. tropfenweise bis zur dauernden Färbung der Stärke titriert wurde. Verss. mit *Benzohydrochinon*, *Toluhydrochinon* und *Thymohydrochinon* ergaben gut übereinstimmende Zahlen. Man kann auch umgekehrt freies *Jod* in dieser Weise bestimmen, indem man mit überschüssiger Hydrochinonlsg. in $KHCO_3$-Lsg. titriert. Schließlich eignet sich die angegebene Methode auch zur Best. von *Chromsäure*, indem man zu der diese S. enthaltenden Fl. nach dem Ansäuern mit HCl oder $H_2SO_4$ eine überschüssige $^1/_{10}$-n. Benzohydrochinonlsg. tropfen läßt und nach Zusatz von alkal. Bicarbonat u. Stärke mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. zu Ende titriert. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 589—94. 13/7. 1909. [Dezember 1908.] Städt. Chem. Lab. Reggio nell' Emilia.) ROTH-Cöthen.

**Ferdinand Blumenthal**, *Beiträge zum Nachweis und zur Entstehung aromatischer Körper im Organismus. 1. Nachweis von Indol und Skatol* (*nach Versuchen mit* **Friedrich Herschmann** *und* **Ernst Jacoby**). Alle Rkk. auf *Indol* mit aromatischen Aldehyden, die nicht mit absolut chemisch reinem Bzl. angestellt sind, sind nicht zu verwerten. — Bei der Rk. von STEENSMA gibt nach Vf. eine Indollsg. 1 : 10000 auf Zusatz einer 2%ig. alkoh. Lsg. von p-Dimethylaminobenzaldehyd violettrote Farbe und breites Band im Gelbgrün. Zusatz von 2 Tropfen 1%ig. $NaNO_2$-Lsg. bewirkt allmähliche grenadinrote Färbung. Die Farbstoffe gehen in Amylalkohol; intensiver Streifen im Gelbgrün. Bei einer Verdünnung von 1 : 1000000 ist die Rk. noch deutlich. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 5 Millionen. In einer Verdünnung 1 : 100000 läßt sich noch Skatol neben Indol nachweisen, indem Skatol auf Zusatz von Nitrit einen blauen Farbenton annimmt, während die Indollsgg. mehr orangefarben werden und verblassen. Die p-Nitronbenzaldehydrk. eignet sich nur bei ziemlicher Skatolkonzentration zur Erkennung des Skatols neben Indol; die Vanillinrk. und die Protocatechualdehydrk. sind zu diesem Zwecke nicht geeignet. Die Heliotropin-(Piperonal-)rk. ist in Verdünnung 1 : 10000 einer Mischung von Indol und Skatol zur spektroskopischen Erkennung von Indol neben Skatol (Streifen im Grün bis Violett) brauchbar. Über andere eingehende Angaben der betreffenden Rkk. vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **19**. 521—33. 2/8. [18/6.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

**F. C. Cook**, *Faktoren, welche die Bestimmung des Kreatinins beeinflussen.* Unterss. des Vfs. über die von FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 223; C. **1904**. I. 1109) angegebene colorimetrische Methode führten zu den folgenden Ergebnissen: 1. Bei käuflichen Proben von *Kreatin* und *Kreatinin* werden bei Zusatz von 30 ccm Pikrinsäurelsg. etwas höhere Resultate erhalten als bei Zusatz von 15 ccm; bei Fleischextrakten dagegen scheint es nur einen geringen Unterschied zu machen, wenn 30 oder 15 ccm verwendet werden. Jedenfalls ist es ratsam, in allen Fällen 25—30 ccm zu verwenden, da ein Überschuß an Pikrinsäure das Resultat nicht beeinflußt. 2. Mengen von 5 und 10 ccm NaOH führen sowohl bei Kreatin, als

auch bei Kreatinin praktisch zu den gleichen Resultaten. 15 ccm NaOH geben niedrigere Resultate; der Alkaliüberschuß scheint zersetzend auf die Kreatininverb. einzuwirken. Bei Fleischextrakt wurden bei Zusatz von 10 und von 15 ccm Alkali praktisch identische, bei Zusatz von 5 ccm dagegen niedrigere Resultate erhalten. Die Abweichung scheint durch die Vereinigung des Alkalis mit dem Protein des Fleischextrakts veranlaßt zu werden. Zusatz von 10 ccm Alkali führt in den meisten Fällen zu befriedigenden Resultaten. 3. Die Werte für Kreatin und Kreatinin werden durch die Verdünnung erniedrigt, und zwar sowohl in reinen Lsgg., als auch in Fleisch und Fleischextrakten. Der durch die Verdünnung veranlaßte Fehler ist ziemlich konstant, er beträgt im Durchschnitt 0,00019 g Kreatinin für 10 ccm Verdünnung. Vf. schlägt vor, zur Korrektur des Verdünnungsfehlers bei einer Verdünnung von 100 ccm zum ermittelten Kreatininwert $0,00019 \times 9 = 0,00171$ g zuzuzählen, bei 150 ccm Verdünnung $0,00019 \times 14 = 0,00266$ g, bei 200 ccm $0,00019 \times 19 = 0,00361$ g. Kann das Volumen nicht auf 10 ccm eingehalten werden, so empfiehlt es sich, den richtigen Korrektionsfaktor anzuwenden. 4. Die Zeitdauer des Stehens scheint, wie bei Proben von käuflichem Kreatin und Kreatinin ermittelt wurde, den Kreatininwert zu beeinflussen. Je länger die Lsg. stehen bleibt, um so niedriger werden die Resultate. Es ist ratsam, die Lsg. fünf Minuten lang stehen zu lassen, dann die Reagenzien zuzusetzen und sofort die Ablesung vorzunehmen. 5. Bei Lsgg., die nur Kreatin und Kreatinin enthalten, erniedrigt die Ggw. von koagulierbarem Protein die Resultate, auch der Kreatininwert einer Fleischextraktlsg. wurde durch Zusatz von Eieralbumin erniedrigt. 6. Die Ggw. von Proteosen und Peptonen erniedrigt bei Kreatininlsgg. die Werte. Das gleiche war bei Proben von käuflichem Kreatin der Fall, und auch die Kreatininwerte einer Probe Fleischextrakt wurden durch den Zusatz einer Proteose- und Peptonlsg. etwas erniedrigt. Das gewöhnliche Fleischextrakt enthält keine genügende Menge von Proteinsubstanzen, um die Kreatininwerte merkbar zu beeinflussen. In Ausnahmefällen müssen die Proteinsubstanzen vor Ausführung der Best. entfernt werden. 7. Die von BENEDICT u. MYERS (Amer. Journ. Physiol. **18.** 397; C. **1908.** I. 135) angegebene Autoklavenmethode, für Fleischprodd. entsprechend modifiziert, gab bei der Best. des Kreatins die am meisten befriedigenden Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31.** 673—93. Juni. Bureau of Chemistry, U. S. Dep. of Agr. Lab. of Animal Physiology.) ALEXANDER.

**Albert Blau**, *Zur Frage der Existenz optisch-aktiver Nichtzuckerstoffe der Rübe.* Durch eine größere Reihe von Verss. wird die Annahme HERZFELDs (Die deutsche Zuckerindustrie **34.** 243 [1909]) bestätigt, daß der Polarisationsverlust, der bei nach der HERLESschen Methode (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **33.** 94; C. **1908.** II. 1898) untersuchten Rübensäften auftritt, nicht, wie HERLES annimmt, der Zerstörung opt.-akt. Nichtzuckerstoffe durch die Kalkbehandlung bei der Saftreinigung zuzuschreiben ist, sondern von der zu großen Bleizuckermenge, die HERLES bei seiner Best. verwendet, herrührt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **38.** 159—61. Hatvan.) MEISENHEIMER.

**J. Weisberg**, *Über die optisch-aktiven Nichtzuckerstoffe der Rübe, die der Einwirkung des Kalks während der Reinigung der Säfte unterworfen sind, und über ihre polarimetrische Bestimmung* (vgl. das voranstehende Ref.). Die Mitteilung wendet sich gegen die von HERLES vertretene Ansicht, daß im Rübensaft gewisse rechtsdrehende unbekannte Stoffe vorhanden sind, die durch den Kalk bei der Reinigung und Saturation niedergeschlagen oder zerstört werden. Vf. hat schon vor 20 Jahren bewiesen, daß bei der Kalkreinigung der Verlust an opt.-akt. Sub-

stanz ein ganz minimaler ist; neuerdings hat sich auch HERZFELD gegen HERLES ausgesprochen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 968—69. April.)
MEISENHEIMER.

**J. Weisberg**, *Über die Linksdrehung der ausgelaugten und getrockneten Schnitzel.* Bestätigung der von HERZFELD gemachten Beobachtung, daß die wss. Auszüge vorher ausgelaugter und bei 100—180° getrockneter Schnitzel eine geringe Linksdrehung zeigen (1—3°). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 969. April.)
MEISENHEIMER.

**O. Fallada**, *Über die Herlessche Methode der Zuckerbestimmung in Melassefuttermitteln.* Vf. untersucht verschiedene *Melassefuttermittel* und findet, daß die HERLESsche Methode (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 626; C. **1908**. II. 980) Werte liefert, die unter sich und auch mit den durch das GONNERMANNsche Auslaugungsverf. erhaltenen Zahlen (wenigstens bei frischen Futtermitteln mit geringem Zuckergehalt) gut übereinstimmen. Doch sind beide Methoden nicht geeignet, den wirklichen Zuckergehalt mit Genauigkeit zu ermitteln. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **38**. 168—73. Chemisch-techn. Versuchsstation des Zentralvereins für Rübenzuckerindustrie.)
MEISENHEIMER.

**H. Pellet**, *Über die Irrtümer, die man begeht bei der Untersuchung von Erzeugnissen der Rübenzucker- und Zuckerrohrfabriken und von Melassen nach dem französischen und dem deutschen Verfahren von Clerget.* (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 395; C. **1908**. I. 300.) Vf. bespricht eingehend einige Fehlerquellen des Verf. und gibt Anleitung, sie zu vermeiden. Als solche werden angesehen: die Nichtbeachtung der Temp. der Fl. vor und nach der Inversion; die Temperatursteigerung der polarisierten Fl. durch den Zusatz der HCl vor der Inversion, Verlust an Fl. während der Inversion; Verwendung der Konstanten 144 bei der Polarisation von Lsgg. verschiedenster Konzentrationen, während sie nur für eine solche von 16,47 g in 100 ccm gültig ist u. sich im übrigen mit Abnahme der Konzentration vermindert; Verwendung von Bleiessig zum Klären, wodurch die Lsgg. alkalisch werden können und die zum Invertieren zugesetzte S. zum Teil gebunden wird; Verwendung gewisser Saccharimeter mit veränderlichem Nullpunkt; Schwierigkeiten bei der Klärung von Erzeugnissen der Zuckerrohrfabriken bei der Vorbereitung zur Polarisation. (Ann. Chim. analyt. appl. **14**. 248—54. 15/7.)
RÜHLE.

**Leonhard Wacker**, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Molekulargröße von Kohlenhydraten. (Unterscheidung der primären von den sekundären und tertiären Alkoholen.)* (2. Mitteilung.) (Mitteilung 1: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 266; C. **1908**. I. 989.) Die konstante Farbstärke, welche molekulare Mengen der verschiedenen Monosen u. Polysaccharide mit *p-Phenylhydrazinsulfosäure* in alkal. Lsg. geben, läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß immer die gleiche Anzahl chromophorer Gruppen in das Farbstoffmolekül eintritt und jeweils nur die endständige Aldehyd- oder primäre Alkoholgruppe reagiert; sekundäre u. tertiäre Alkohole reagieren mit dem Hydrazin weit schwächer. — Neben *Maltose* hat Vf. bei den weiteren Verss. auch $^1/_{1000}$-n. *Dextrose*lösung als Unterlage für die Vergleiche benutzt. Da die mit letzterer entstehenden Farbstoffe etwas blauer sind, fallen die Molekulargewichtsbestst. um 5—10% zu hoch aus; Maltose ist demnach vorzuziehen. — Durch stärkere KOH werden die Färbungen haltbarer; die Polysaccharide zerfallen beim Stehen mit Lauge nicht in kleinere Moleküle. — *Stärke* besteht aus Granulose (l. in w. W. unter Zusatz von Speichel) und der unl. Cellulose. Kocht man Stärke mit W. 1 : 1000 aus, so bleibt die erhaltene Lsg. in der Kälte klar; der wiederholt extrahierte Rückstand gibt Lsgg., die beim Erkalten opalisieren.

Die colorimetrische Methode ergab, daß die in W. ll. Granulose aus ca. 5 Hexosen besteht, die schwerer l. aus ca. 6, die einmal ausgekochte Stärkecellulose aus 7 u. die mehrmals ausgekochte aus ca. 8; Stärke setzt sich also aus mehreren Verdichtungsstadien der Dextrose zusammen. Eine Tabelle enthält die Inversionsquotienten, verglichen mit Dextrose, bezw. Maltose, von *Achroodextrin* (ca. 4), *Erythrodextrin* (ca. 4,5), löslicher Stärke (ca. 6), Stärke, natürliches Gemisch (ca. 7), Granulose und Stärkecellulose. Da Achroodextrin annähernd dieselbe Molekulargröße besitzt wie Erythrodextrin, so ist es zweifelhaft, ob man jenes als Abbauprod. des letzteren auffassen kann. — Für das *Leberglykogen* wurde das Mol.-Gew. $(C_6H_{10}O_5)_{10} + H_2O = 1638$ gefunden. Kaninchen und Hundeleberglykogen besitzen dasselbe Mol.-Gew. Wahrscheinlich sind also alle Leberglykogene chemisch identisch.

Zur Unterscheidung der primären von den sekundären und tertiären Alkoholen arbeitet man mit 100 ccm $^1/_{1000}$-, bezw. $^1/_{500}$-n. Lsg. Jeder Ansatz wird mit der gleichen Menge p-Phenylhydrazinsulfosäure (ca. 0,4 g) in W. + NaOH versetzt. Alle 15 Min. schüttelt man um und vergleicht nach etwa 7—8 Stdn.; der hierzu dienende App. wird von den „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf" geliefert. — Soll die Färbung mehrere Tage konserviert werden, so wird abermals eine abgemessene Quantität 33%ig. NaOH zugefügt. — Das eben beschriebene Verf. ist auch zu colorimetrischen Molekulargewichtsbestst. von Kohlenhydraten empfehlenswert, nur ist eine Verdünnung von $^1/_{2000}$-n. anzuwenden. Die Färbung wird auch hier durch NaOH fixiert, doch muß vorher die Farbstoffbildung beendet sein (5—6 Stdn.). — Die verschiedenen Alkohole wurden gegen einen Kontrollansatz von W. (l. c.) verglichen; sekundäre (Isopropyl- u. sekundärer Amylalkohol) u. tertiäre Alkohole (Tertiärbutylalkohol) unterscheiden sich nur wenig von diesem Kontrollansatz, primäre (Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol) dagegen geben intensiv rote Färbungen. — Amine verhalten sich wie die Alkohole. Aminosäuren liefern bordeauxrote Färbung. Der Umstand, daß auch tertiäre Amine reagieren, zwingt zu der Annahme, daß die Methanwasserstoffatome sich an der Farbstoffbildung beteiligen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2675—80. 24/7. [28/6.] Würzburg.) JOST.

**J. Fiehe**, *Über den Nachweis von Stärkesirup im Honig und in Fruchtsäften.* 10 g Honig werden mit der doppelten Menge W. auf dem Wasserbade erwärmt u. zur Entfernung der Eiweißstoffe, die bei der Rk. störend wirken, mit 1 ccm einer 5%ig. Gerbsäurelsg. versetzt. Nach mehrstündigem Stehen der Lsg. wird von dem ausgeschiedenen Nd. abfiltriert; 2 ccm des klaren Filtrats werden dann mit zwei Tropfen HCl (D. 1,19) und darauf mit 20 ccm A von 94 Vol.-% versetzt. Bei Proben von reinem Bienenhonig bleibt die Lsg. völlig klar, während Stärkedextrine sich durch B. einer milchigen Trübung bemerkbar machen. Selbst ein Zusatz von nur 5% Stärkesirup zu reinem Bienenhonig, unter denen sich zwei Muster von Koniferenhonig mit hohem Dextringehalt befanden, konnte mittels dieses Verf. noch sicher nachgewiesen werden. Die Ggw. von Zucker scheint übrigens die Fällung der Stärkedextrine durch A. ungünstig zu beeinflussen u. so der Empfindlichkeit der Rk. eine Grenze zu setzen. Die vom Vf. aufgefundene Methode läuft daraus hinaus, Dextrine von niedrigem Mol.-Gew. von solchen mit hohem Mol.-Gew. zu unterscheiden und so den Nachweis von Stärkedextrinen auch da zu erbringen, wo diese gemischt mit anderen Dextrinen vorliegen.

Bei Fruchtsäften verfährt man wie folgt: 10 g Saft werden mit der gleichen Menge W. verd. und unter Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlsg. aufgekocht. Der jetzt trüben Fl. setzt man etwas Tierkohle zu, schüttelt kräftig um u. filtriert durch ein dichtes Papierfilter. 2 ccm des klaren Filtrats werden dann mit zwei

Tropfen HCl (D. 1,19) und der 10fachen Vol.-Menge A. von 94 Vol.-% versetzt. Reine, nur mit Zucker eingekochte Fruchtsäfte geben hierbei klare Lsgg., bei Ggw. von Stärkesirup tritt milchige Trübung ein

Während die gewöhnlichen Handelsdextrine durch den Zusatz von A. und S. gefällt werden, treten bei den durch Dialyse gewonnenen Achroodextrinen nur milchige Trübungen auf; die Honigdextrinlsgg. bleiben dagegen klar. Die Frage, ob es sich bei der neuen Rk. um eine rein physikalische Erscheinung oder um eine chem. Umsetzung handelt, bei welcher sich esterartige Verbb. bilden, konnte noch nicht endgültig entschieden werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **32**, 218—22. Juli. [Mai] Berlin.) PROSKAUER.

**L. Lalin**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Stärkegehaltes in Cerealien und Mehl.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 472—76. — C. **1909**. II. 151.) FRÖHLICH.

**D. Giribaldo** und **A. Peluffo**, *Indirekte Bestimmung der Trockensubstanz der Kuhmilch. Ursprung und Grundlagen der Formeln, die zu deren Berechnung dienen. Art, sie darzustellen. — Abgeleitete Formeln.* Die Formel von QUESNEVILLE (Moniteur scient. **1884**. 529. Juni): $E = 275(D-1) + 1{,}06\,B$, worin $E$ die Trockensubstanz, $B$ den Fettgehalt der Milch, beides in %, und $D$ die Dichte der Mich bei 15° bedeutet, ist als erste aller Formeln zur Berechnung der Trockensubstanz aufgestellt worden; auf sie lassen sich alle anderen Formeln zurückführen. Die Vff. geben eine eingehende kritische Darst. der Grundlagen aller dieser Formeln, ihre Ableitungen und die aus ihnen weiter zu gewinnenden Formeln. Sämtlichen Formeln liegen zugrunde die Werte für die Dichte der fettfreien Milchtrockensubstanz ($x$) und der Dichte des Milchfettes ($y$). Beide Werte sind innerhalb enger Grenzen konstant; die Schwankungen sind bedingt durch die Rasse des Milchviehes, Fütterung, örtliche und klimatische Verhältnisse u. a. m. Es empfiehlt sich deshalb, wenn die Formeln auf Milch eines bestimmten Gebietes Anwendung finden sollen, diese Werte neu zu bestimmen. Dies kann auf dreierlei Weise geschehen: 1. durch direkte Best. von $y$ und Berechnung von $x$ mittels des für $y$ gewonnenen Wertes; 2. durch indirekte Best. von $x$ mittels der durch Analyse der völlig entrahmten Milch erhaltenen Werte (s. Nr. 3) u. Berechnung von $y$ als Funktion von $x$, der D. der Milch, des Gehaltes an Fett, an gesamter u. fettfreier Trockensubstanz in %; 3. durch Verbindung von 1. u. 2., also durch direkte Best. von $y$ und indirekte Best. von $x$ als Funktion der D. des Milchplasmas. Das 3. Verf. bietet die größte Sicherheit für die Richtigkeit der erhaltenen Werte. Da indes die Werte $x$ und $y$ nicht unbedingt konstant sind, so genügen auch die beiden ersten Verff. zu ihrer Best. Die Vff. haben nach dem ersten Verf. gefunden für: $x$: 1,55 u. $y$: 0,937. Die in einigen der diskutierten Formeln für $x$ u. $y$ eingesetzten Werte sind:

| | $x$ | $y$ |
|---|---|---|
| Formel von QUESNEVILLE . . . . . | 1,57 | 0,98 |
| „ „ FLEISCHMANN u. MORGEN . . . | 1,585 | 0,94 |
| „ „ FLEISCHMANN . . . . . | 1,60 | 0,93 |
| „ „ BOURCART u. MOESLINGER . . . | 1,667 | 0,91 |
| „ „ DEMICHEL . . . . . | 1,60 | 0,95 |
| „ des Codex alimentaire Hollandais . . | 1,625 | 0,94. |

(Moniteur scient. [4] **23**. II. 489—99. Aug. Montevideo.) RÜHLE.

**P. Guarnieri**, *Eine neue charakteristische Reaktion des Sesamöles.* Zum *Nachweis des Sesamöles im Olivenöle* empfiehlt Vf. nachstehendes Verfahren: 1 ccm des zu untersuchenden Öles, 2—3 Tropfen einer äth. Sauerstoffwasserlsg. und das

doppelte Volumen einer $HNO_3$ D. 1,40 werden kräftig geschüttelt und dann der Ruhe überlassen. Bei Ggw. von Sesamöl tritt eine Blaufärbung ein. Ein Überschuß des Ä. schadet der Rk. (Staz. sperim. agar. ital. **42**. 387—88.) BRAHM.

**Nicola Ricciardelli**, *Der Koeffizient Nichtalkohol der Weindestillate bei vermindertem Druck und im Vakuum.* Die Benutzung des Vakuums oder eines verminderten Druckes ist nach Untersuchungen des Vfs. für die *Weinanalyse* nicht zu empfehlen, da ein großer Teil der Aldehyde und Äther verloren geht und sich so der Best. entzieht. (Staz. sperim. agar. ital. **42**. 349—55.) BRAHM.

**F. W. Gill** und **H. S. Grindley**, *Die Konservierung von Harn durch Thymol und Abkühlung.* Eingehende Unterss. der Vff. haben gezeigt, daß in Sammelproben von normalem, menschlichem Harn, die mit Thymol versetzt und kühl gehalten worden sind, Cl, P, Gesamtschwefel, anorganische S., Gesamt-N und Harnstoff-N nach 4, 8, 16 u. 32 Tagen mit der gleichen Genauigkeit u. in ebenso befriedigender Weise bestimmt werden konnten, als in den täglich frischen Proben. Die Ergebnisse waren praktisch identisch. Betreffs des Einflusses der Konservierung auf die Best. von organischer S., der Gesamtacidität und des $NH_3$-N, lassen sich aus den Unterss. keine bindenden Schlüsse ziehen, doch scheinen die beobachteten Abweichungen andere Veranlassungen zu haben, als die Konservierung. Die Schwankungen im Kreatingehalt unter den bei den Unterss. eingehaltenen Bedingungen des Sammelns, Mischens und Konservierens der Harnproben waren im Vergleich mit den Schwankungen, die von anderen Autoren bei konserviertem Harn beobachtet worden sind, nur gering. Harnsäure konnte in den nach der Methode der Vff. konservierten Mischproben von menschlichem Harn nach 4, 8 und 16 Tagen mit der gleichen Genauigkeit bestimmt werden, wie in den frischen Proben, dagegen machte sich bei längerer Konservierungsdauer eine Verringerung des Harnsäuregehaltes bemerkbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 695—710. Juni. Urbana. Univ. of Illinois. Lab. of Physiological Chem., Dep. of Husbandry.) ALEXANDER.

**P. A. Levene** und **Gustave H. Meyer**, *Die Bestimmung von Harnstoff im Harn.* Wie WOLF und OSTERBERG (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 421; C. **1909**. I. 1510) gezeigt haben, gibt die von BENEDICT u. GEPHART (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1760; C. **1909**. I. 590) angegebene Methode zur *Best. von Harnstoff im Harn* unrichtige Resultate, weil bei den Versuchsbedingungen nicht nur Harnstoff, sondern in geringerem Grade auch Harnsäure und Kreatinin unter $NH_3$-Entw. gespalten werden. Vff. haben deshalb die BENEDICT-GEPHARTsche Methode dadurch modifiziert, daß die basischen Substanzen durch Phosphorwolframsäure gefällt werden, und der Harnstoff im Filtrat bestimmt wird. Die Ausführung geschieht in der folgenden Weise: 12,5 ccm Harn pipettiert man in einen graduierten 50 ccm-Kolben und setzt etwas mehr einer 10%ig. Lsg. von Phosphorwolframsäure in 10%ig. $H_2SO_4$ hinzu, als erforderlich ist, um die basischen Substanzen vollkommen zu fällen. Die erforderliche Menge bestimmt man in einer gesonderten Probe nach der von PFLÜGER und BOHLAND (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 622) angegebenen Methode. Ein zu großer Phosphorwolframsäureüberschuß muß vermieden werden. Das Gemisch läßt man 24 Stdn. lang stehen, füllt mit 10%ig. $H_2SO_4$ auf 50 ccm auf, filtriert durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben, gibt zweimal je 20 ccm in Reagensgläser aus Jenaer Glas und erhitzt im Autoklaven in der von BENEDICT und GEPHART angegebenen Weise. Der Inhalt jedes der Gläser entspricht 5 ccm des ursprünglichen Harns. In den Reagensgläsern befindet sich nach dem Erhitzen immer ein körniger Nd., der wahrscheinlich durch die B. eines unl. $NH_4$-Salzes der Phosphorwolframsäure veranlaßt wird. Den Inhalt der Reagens-

gläser spült man so vollkommen als möglich in Destillierkolben, löst den stark haftenden körnigen Nd. in einer kleinen Menge (5—10 ccm) 10%ig. NaOH u. vereinigt diese Lsg. und die weiteren Waschwässer sofort mit der noch sauren Hauptmenge im Kolben. Dann fügt man Alkali im Überschuß hinzu (40 ccm 10%ig. NaOH) und destilliert in $^1/_{10}$-n. HCl. Mit Gemischen aus Harnstoff, Harnsäure u. Kreatinin, mit Gemischen aus Harnstoff und Harn, mit Gemischen aus Harnsäure, Harnstoff und Harn und mit Gemischen aus $NH_4Cl$ und Harn ausgeführte Verss. zeigen, daß die Methode zuverlässige Resultate gibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 717—22. Juni. New-York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) ALEXANDER.

**Gösta Bohmansson**, *Über den qualitativen Nachweis des Harnzuckers.* Beim Schütteln des zuckerhaltigen Harnes mit Tierkohle und Salzsäure, bezw. A. wird kein *Zucker* absorbiert (vgl. RONA und MICHAELIS, Biochem. Ztschr. **16**. 6; C. **1909**. I. 1376); dagegen werden mehrere andere Harnbestandteile — die mit dem Urochrom identisch sind — absorbiert, und zwar die, die eine falsche ALMENsche Probe veranlassen. Die Kupferproben sind entgegen PFLÜGERs Auffassung für den qualitativen Nachweis unbrauchbar, da andere unbekannte Körper, die nicht entfernt werden können, eine falsche positive Rk. geben können. (Biochem. Ztschr. **19**. 281—90. 23/7. [7/6.] Lund. Med.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

**Takeda**, *Der Nachweis von Trimethylamin im Harn.* Um das im Harn vorhandene, präformierte *Trimethylamin* nachzuweisen, ist eine möglichst wenig eingreifende Methode zu benutzen, denn im Harn sind Verbb. vorhanden, die schon bei der Dest. des Harnes mit MgO unter Abspaltung von Trimethylamin zerlegt werden. Am meisten entsprechen wohl die für die Best. des $NH_3$ angegebenen Methoden von KRÜGER-REICH und SCHAFFER den gestellten Ansprüchen. Im Menschenharn ist vielleicht zuweilen präformiertes Trimethylamin vorhanden. Es fehlt ganz im Hundeharn auch nach Fütterung von Fleisch und Stoffen, die wie die Nebennieren reich an Cholin sind. Im Pferdeharn hat sich ebenfalls kein präformiertes Trimethylamin auffinden lassen. Bei der ammoniakalischen Gärung des Harnes wird Trimethylamin frei. (PFLÜGERs Arch. d. Phys. **129**. 82—88. 24/7. Marburg. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

**A. D. Emmett**, *Chemie der animalischen Faeces. II. Die Bestimmung der Fettsubstanz in animalischen Faeces durch Äther und durch Tetrachlorkohlenstoff.* (Vgl. S. 478.) Ein Vergleich der von BRYANT (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 568; C. **1904**. II. 263) angegebenen Methode zur Best. des Fettgehaltes von Nahrungsmitteln u. Futterstoffen durch Extraktion mit $CCl_4$ mit der gebräuchlichen Methode der Extraktion mit absol. Ä. führte bei den Faeces zweier Meerschweinchen zu dem Ergebnis, daß $CCl_4$ bei 12-stdg. Extraktionsdauer bedeutend mehr Fettsubstanz extrahiert, als absol. Ä. bei 24-stdg. Extraktionsdauer. Auf Trockensubstanz berechnet, betrug die Differenz 2,52, bezw. 5,32%; auf die Extrakte berechnet, hatte $CCl_4$ 17,9, bezw. 33,8% mehr, Ä. 21,8, bezw. 51,0% weniger extrahiert. Die Ergebnisse der $CCl_4$-Methode sind demnach mit den Ergebnissen der offiziellen Äthermethode nicht vergleichbar. Der P-Gehalt der mit $CCl_4$ und mit Ä. erhaltenen Extrakte zeigt keine in Betracht kommenden Verschiedenheiten, so daß nicht angenommen werden kann, $CCl_4$ extrahiere eine in Ä. unl. Lecithinsubstanz. Eine annähernde Analyse der in $CCl_4$ l., in Ä. unl. Substanz ergab einen Gehalt von 0,185% N, 10,11% mineralischer Substanz u. 9,12% Ca als CaO. Die in Ä. unl. Substanz erwies sich auch als unl. in $CS_2$, Bzl., Aceton, A. und einem Gemisch aus A. und Aceton. Proben auf Proteinsubstanzen u. Gallsalze verliefen negativ.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 693—95. Juni. Urbana. Ill. Univ. of Illinois. Lab. of Physical. Chem. Dep. of Animal Husbandry.) ALEXANDER.

**M. Philip**, *Kurze Notiz über eine Gerbstoffreaktion.* Die Schwefelammoniumreaktion von EITNER u. MEERKATZ (Gerber **1885**) kann, wie die Formaldehydrk. von STIASNY, mit Vorteil zum Nachweis fremder Gerbstoffe, z. B. Myrobalanen, Dividivi, Maletrinde, in Quebrachoextrakt angewendet werden, infolge der charakteristischen Ndd., die diese dabei geben. Keine Ndd. treten bei folgenden Gerbstoffen auf: Quebracho, Mangrove, Fichte, Catechu und Gambier. Bei beiden Rkk. sind es die Pyrogallolgerbstoffe, die reagieren, während die Protocatechugerbstoffe im allgemeinen nicht reagieren. (Collegium **1909**. 249—50. 17/7. [13/6.*] Stuttgart.) RÜHLE.

**John C. Umney**, *Terpinolen, ein neues Verfälschungsmittel ätherischer Öle.* Als Verfälschungsmittel für äth. Öle, besonders Spiköl, wird neuerdings *Terpinolen* benutzt, d. h. das bei der Terpineoldarst. als Nebenprod. gewonnene, noch etwas terpineolhaltige KW-stoffgemisch. Ein Zusatz dieses Mittels ist schon an dem scharf campherartigen Geruch der zwischen 185 und 195° überdestillierenden Anteile zu erkennen; zudem erhöht etwa vorhandenes Terpineol den Alkoholgehalt des äth. Öles. (The Chemist and Druggist **75**. 292. 14/8.) HELLE.

**Ernest J. Parry**, *Verfälschtes Rosenöl. Rosenöl* wird zurzeit stark verfälscht, die Verfälschung wird aber nicht mit dem leicht zu entdeckenden Äthylalkohol, sondern mit Mischungen von Geraniol und ähnlichen Verbb. begangen. Nach Unters. zahlreicher Muster hält Vf. die Best. des Gehaltes an Alkoholen (ber. als Geraniol) neben der Ermittlung der physikalischen Eigenschaften für besonders geeignet, die Verfälschung zu entdecken; reines Rosenöl enthält nur selten 75% Alkohole, und jeder Wert darüber hinaus läßt das betreffende Öl als verdächtig erscheinen. (The Chemist and Druggist **75**. 292. 14/8.) HELLE.

**Max Bottler**, *Über Neuerungen in der Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **16**. 72—76. April. 107—10. Mai. 133—37. Juni. 155—60. Juli und 193—96. August.) ROTH-Cöthen.

**C. Wehmer**, *Nachweis des Hausschwammes (Merulius) auf kulturellem Wege.* Reinkulturen des Merulius lacrymans unterscheiden sich bei einiger Übung in der Beurteilung auf den ersten Blick, z. B. von denen der Coniophora cerebella u. des Polyporus vaporarius. Die Kulturen werden nach den üblichen mykologischen, bezw. bakteriologischen Methoden hergestellt, vorausgesetzt ist natürlich, daß der Pilz noch lebt. Von dem im dampfgesättigten Raum herauswachsenden Mycel wird zunächst eine Zahl von Abimpfungen auf Nähragar (2%) gemacht, deren Reinheit zu konstatieren ist. Von einer einwandsfreien derartigen Kultur (mkr. Kontrolle!) wird weitergeimpft, u. zwar in Reagensglaskulturen mit Würzegelatine (10%), Würzeagar (2%) u. auf gekochte Kartoffeln; sodann wird bei 20° wachsen gelassen. Merulius zeichnet sich durch eine vielfach größere Wachstumsschnelligkeit unter den gewählten Bedingungen aus, als die anderen Pilze, seine Kulturen sind schneeweiß (voluminöses, watteartiges Mycel), nach einigen Wochen zusammenfallend; Gelbfärbung fast nur bei Substrathyphen (Agar, Gelatine). Vf. kennzeichnet das Aussehen von Coniophora und Polyporus vaporarius. Sehr charakteristisch sind die Kartoffelkulturen; Gelatine wird von den 3 Pilzen verflüssigt, aber erst nach einiger Zeit, am trägsten von Polyporus vap.; anscheinend treten die Enzyme erst aus der toten Zelle aus. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **22**. Nr. 18/23. Hannover. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

**L. Ubbelohde**, *Die Zähigkeit des Leuchtpetroleums und ein Apparat zu ihrer Bestimmung.* Das ENGLERsche Schmierölviscosimeter ist nur für Schmieröle von größerer Zähigkeit, nicht aber für das leichtfl. Leuchtpetroleum gebaut. Für dieses hat der Vf. nun ein Viscosimeter konstruiert. Das *Petroleumviscosimeter*, Fig. 28, besteht aus einem zylindrischen Behälter *A* aus Messing mit Deckel *C* von 105 mm Durchmesser mit einem schwach konischen Boden, in dessen Mitte das 30 mm lange u. 1,25 mm weite Auslaufröhrchen *a* sich befindet (Verschlußstift *b* aus Elfenbein). Mit der starken Wand des Auslaufröhrchens *a* fest verbunden ist das Überlaufrohr *o*, die horizontale Entfernung zwischen dem unteren Ende von *a* und dem oberen von *o* beträgt 46 mm. Das ausfließende Petroleum wird mittels des Meßkolbens *K* aufgefangen. Die Eichung erfolgt mit W. Man stellt mit Hilfe eines Lotes den App. horizontal, vergewissert sich durch das Davorhalten eines Stückes weißen Papiers, daß das Auslaufröhrchen rein ist, füllt Leitungswasser in *B*, nach Einsenken des Verschlußstiftes überschüssiges Petroleum in *A*, läßt durch Lüften von *b* so viel Petroleum ausfließen, daß am unteren Rohrende ein Tropfen erscheint, der Überschuß läuft aus dem Überlaufrohr ab, so daß sich das richtige Niveau von selbst einstellt. Man bringt Wasser und Petroleum dann auf 20°, stellt die Zeit fest; diese dividiert durch die Auslaufzeit von 100 ccm W. ergibt die Viscosimetergrade; z. B. Auslaufzeit des Petroleums 322 Sekunden, die des W. 201 Sekunden, Viscosimetergrad 1,6. Es wurden nachstehende Werte (I.) gefunden. — Das Viscosimeter hat

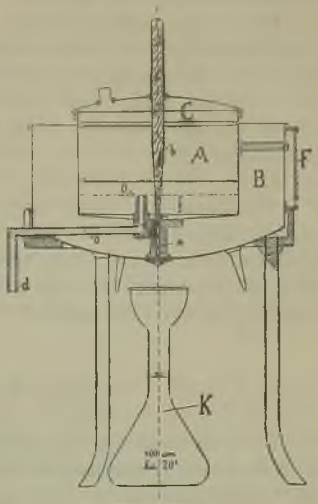


Fig. 28.

| I. | D.²⁰ | Viscosimetergrad | II. | Viscos. bei 200° |
|---|---|---|---|---|
| Benzin | 0,7136 | 6,692 | Zylinderöl, amerik. | 0,98 |
| Petroleum A | 0,8051 | 1,109 | „ „ | 1,05 |
| „ B | 0,8053 | 1,311 | „ rumän. | 1,30 |
| Deutsches Petroleum | 0,8129 | 1,324 | „ amerik. | 1,80 |
| Petroleum Cl | 0,7960 | 1,436 | „ russ. | 2,40 |
| Nobel Petroleum | 0,8201 | 1,517 | „ amerik. | 3,10 |
| Petroleum O | 0,8064 | 1,586 | „ A | 3,08 |
| „ E | 0,7963 | 1,603 | „ B | 4,01 |
| „ F | 0,8136 | 1,801 | | |

sich auch in der Praxis bewährt bei Dampfzylinderölen und Motorenölen bei sehr hohen Temperaturen (II.). Für solche Zwecke ist das Ölbad anders konstruiert und enthält einen unter den Boden von *A* reichenden Rührer. Der App. kann bis zu Tempp. von 350° benutzt werden. (Petroleum **4**, 861—64. 5/5. Karlsruhe.) BLOCH.

**O. Lüning**, *Über die Bestimmung der Säuren im Wasserstoffsuperoxyd durch Titration.* Im Gegensatze zu der Annahme ENDEMANNs (Ztschr. f. angew. Ch. **22**, 673; C. **1909**, I. 1670) gibt die Titration in der Kälte das richtige Resultat, da beim Erhitzen ein Teil der Lauge durch B. des $NaO_2$, bezw. NaO·OH unwirksam gemacht wird. Es wurden je 50 ccm fast säurefreies MERCKsches Perhydrol mit je 10 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge erhitzt bis zum Aufhören der O-Entw. Beim Zurücktitrieren

wurden bei 3 Verss. gebraucht 5,6, 5,8 und 6,9 ccm $^1/_{10}$-n. S. Wurde dagegen bei einem weiteren Vers. nach dem Aufhören der O-Entw. mit $^1/_{10}$-n. HCl im Überschusse versetzt und, um Zers. des NaO·OH zu bewirken, kurze Zeit weiter erhitzt, so wurde beim Zurücktitrieren mit Lauge die volle Menge der zugesetzten Lauge wiedergefunden. — Die Titerbeständigkeit der mit $H_2O_2$ versetzten verd. $H_2SO_4$ beweist die Behauptung BACHs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 159; C. **1902**. I. 396), daß sich aus $H_2O_2$ und verd. $H_2SO_4$ keine Perschwefelsäure bilde. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1549—50. 30/7. [27/5.] Braunschweig. Lab. f. pharm. Chem. d. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

**W. Herzberg**, *Neues auf dem Gebiete der Papierprüfung im Jahre 1908.* Zusammenfassender Bericht über die im Jahre 1908 bekannt gewordenen Arbeiten über die Erweiterung der Papierprüfungsverff. u. über angewandte Papierprüfung. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **27**. 151—63. Abt. 3. [papier- und textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

## Technische Chemie.

**Carl Henneking**, *Die Abwasserreinigung mittels intermittierender Bodenfiltration in Nordamerika, insbesondere im Staate Massachusetts.* Die Arbeit beschreibt u. a. die Versuchsanstalt in Lawrence und die von ihr angestellten wichtigsten Versuche mit intermittierenden Bodenfiltern, verbreitet sich über die Grundsätze für Anlage und Betrieb von Bodenfiltern unter nordamerikanischen Verhältnissen und beschreibt eine Reihe von ausgeführten Anlagen in Massachusetts. Unter anderen sind die Verss. hervorzuheben, welche die Möglichkeit bewiesen, Sandfilter von zweckentsprechender Konstruktion mit intermittierenden Beschickungen von rohem, also nicht vorgereinigtem Abwasser jahrzehntelang und voraussichlich auch unbegrenzte Zeit hindurch rationell u. befriedigend zu betreiben, u. welche ferner dartaten, daß die Beseitigung der die Verschlammung der Oberflächen der Sandfilter bewirkenden festen Stoffe ohne Anwendung mechanischer Hilfsmittel oder einer Vorreinigung auf die Dauer der Jahre unmöglich ist. — Der Reinigungseffekt wird um so günstiger sein, in je frischerem Zustande die Abwässer auf die Filterbecken geleitet werden. Die zurückbleibenden Reste der Schwebestoffe werden sich auf den Oberflächen der Betten niederschlagen und lassen sich in billigster u. bequemster Weise nach genügendem Trocknen von diesen abkratzen; oftmals wird man sie dann noch als Dünger unterbringen können. Auf diese Art des Betriebes lassen sich auf eine unbeschränkte Zeit von Jahren dauernd gute Reinigungserfolge mit Beschickungen von 500—1000 cbm für das ha des durchschnittlichen Abwassers täglich erzielen. Die Größe der Beschickungen zwischen diesen Grenzen richtet sich nach der Konzentration und Zus. des Abwassers einerseits u. dem Charakter des Filtermaterials andererseits.

Vf. zieht dann Vergleiche zwischen dem Abwasser nordamerikanischer und deutscher Städte, stellt die Grundsätze zusammen für die Errichtung von Abwasserreinigungsanlagen mittels intermittierender Bodenfiltration und bespricht schließlich den Wert der letzteren als Mittel zur Nachreinigung von Abwässern. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Heft **12**. 1—173. Elberfeld.) PROSKAUER.

**G. A. Bruhn**, *Über Konzentration von Schwefelsäure.* Der Vf. wendet sich gegen den Vorschlag von FRIEDRICH (S. 566), hinter der Konzentrationsanlage ein dem Glover ähnliches Türmchen einzuschalten, in welchem die in die Konzentration einfließende Kammersäure im Gegenstrom mit den fortdestillierenden

Dämpfen der sd., schon konz. S. erhitzt u. konzentriert werden soll, da die Dämpfe des 20° Bé. starken Destillates höchstens 106° haben. (Chem.-Ztg. **33**. 812. 29/7. Calolzio.) BLOCH.

**H. Bollenbach**, *Über die Darstellung von Porzellan aus elementaren Bestandteilen.* (Vorläufige Mitteilung). Nach W. PUKALL lassen sich anscheinend fast alle Silicate in einfacher und bequemer Weise in hinreichender Reinheit künstlich herstellen. Der Vf. suchte festzustellen, inwieweit sich in keramischen Massen die Tonsubstanz durch äquivalente Mengen $SiO_2$ u. $Al_2O_3$ ersetzen lasse, ohne daß größere äußere Unterschiede im fertigen Fabrikat zu bemerken wären. Es gelang ihm, bei Weichporzellan fast durchweg hübsch ausgeflossene Glasuren zu erhalten, die sich nicht von mit Zettlitzer Kaolin erhaltenen unterschieden; nur wenige bekamen Haarrisse. Auch bei Ersatz des natürlichen Feldspats durch einen künstlichen, so daß der angewandte Sand das einzige Naturprod. vorstellte, waren beide Prodd. äußerlich nicht zu unterscheiden. (Sprechsaal **42**. 332—33. 3/6. Lab. d. keram. Fachschule Bunzlau.) BLOCH.

**G. Vogt**, *Über die Rolle des Fluors in Scharffeuerglasuren.* Der Vf. wollte die Frage beantworten: Was wird aus dem Fluor in Glasuren, wenn sie bei 1300 oder 1400° geschmolzen wurden, u. welches ist die Zus. dieser Glasuren nach dem Schmelzen? Eine aus ungefritteten Substanzen bestehende Glasur, die nach dem Brande im oxydierenden Feuer bei 1300° unter Annahme einer vollständigen Verflüchtigung des Fluors der Formel $\left.\begin{matrix}0{,}70\ CaO\\0{,}30\ Na_2O\end{matrix}\right\}\ 0{,}5\ Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ entsprach (Versatz: Pegmatit natron- und kalkhaltig 76,5, Kaolin 1,3, Quarzsand 12,0, Flußspat 11,3 Gew.-T.), wurde als heller Brei in dünner Lage auf ein Platinblech aufgetragen, das Ganze nach dem Trocknen im mit Holz befeuerten Porzellanofen im oxydierenden Feuer bei 1300° gebrannt. Die Probe war vollständig verglast und durchsichtig, haftete stark am Platin und ergab, bei 125° getrocknet, daß sämtliches, als Fluorcalcium eingebrachtes Fluor während der Schmelze entwichen war. Die Molekularformel des geschm. Glasurgemisches war $\left.\begin{matrix}0{,}715\ CaO\\0{,}285\ Na_2O\end{matrix}\right\}\ 0{,}52\ Al_2O_3 \cdot 4{,}4SiO_2$. Wenn demnach die Glasur eine bestimmte Menge Kieselsäure enthalten soll, u. man den Kalk als Flußspat einführt, muß man so viel $SiO_2$ mehr zufügen, als voraussichtlich mit dem Fluor als $SiF_4$ entweicht. Man kann aber nicht ohne weiteres den Kalk als Carbonat oder als Fluorid in eine Glasur einführen, denn der Flußspat, der bei relativ niedriger Temp. (900°) schm., wird, beispielsweise in eine farbige Glasur eingebracht, beim Schmelzen die Farboxyde auflösen, was $CaCO_3$ nicht tut. Es ergibt sich daraus, daß die mit Flußspat erzielte Glasur nach dem Brennen einen viel lebhafteren und besser entwickelten Ton und größeren Glanz zeigen wird. (Sprechsaal **42**. 345—46. 10/6. Vortrag vor dem VII. Kongreß f. angewandte Chemie. Sèvres-London.) BLOCH.

**Viktor Lepiarczyk**, *Beiträge zur Chemie des Zinkhüttenprozesses.* Der Vf. suchte, durch Best. der Zus. des Muffelinhaltes während der einzelnen Phasen des Prozesses Rückschlüsse auf den Verlauf der Rkk. zu ziehen. Er beschickte zwei Versuchsmuffeln mit einer Mischung von $58\frac{1}{3}$% gerösteter Blende und $41\frac{2}{3}$% Zünder; die Blende enthielt 43,41% Zn, 2,27% sulfidischen S und 12,30% $SO_3$, der Zünder enthielt 67,7% C, in der Gesamtbeschickung waren also 25,32% Zn, 1,32% sulfidischer S, 7,17% $SO_3$ und 28,21% C. Die Verss. ergaben, daß ein Vergasen sulfidischen Schwefels eingetreten war. Beim Räumen geht ein beträchtlicher Teil des Zn verloren, während der Sulfidschwefelgehalt plötzlich in die Höhe schnellt,

obgleich mit dem Fallen des Zinks in den Rückständen gleichzeitig ein Fallen des Sulfidschwefels eintreten müßte. Nun bilden die Rückstände auf der Halde an Stellen, wo lebhafteres Vergasen stattfindet, mehr und mehr Schwefel, der sich in korallenartigen, As-haltigen Gebilden von dunkelgelber bis feuerroter Farbe absetzt. Ebenso wird also bei den Rückständen ein Vergasen des S stattfinden, der vergaste S aber in verdichteter Form auf der Oberfläche der Rückstände kondensiert werden und so bewirken, daß der Sulfidschwefelgehalt nicht zugleich mit dem Zink fällt.

Der Vf. studierte dann das Verhalten der die Zinkblende hauptsächlich zusammensetzenden Körper (reines ZnS, dann $ZnS + Fe_2O_3$, $ZnS + CaCO_3$ und $ZnS + FeS + CaCO_3$) bei ihrer Röstung in kleinen Porzellantiegeln bei Tempp. etwa zwischen 850 u. 950°. Ebenso stellte er mit diesen Körpern, bezw. Gemischen Reduktionsdestillationsverss. an; er überschichtete sie in Graphittiegeln mit Holzkohlenpulver, setzte darüber ein Stück Holzkohle, bedeckte den Tiegel mit einem Schamottedeckel, brachte sie in einen Koksmuffelofen, der mit Koksstückchen ausgefüllt war, verklebte die Muffel luftdicht mit Schamottemasse, hielt die Temp. 14 Stdn. auf 1300—1400°, ließ bei geschlossener Muffel erkalten, entfernte die Holzkohle, bestimmte den Gewichtsverlust u. rechnete alles auf die ursprüngliche Substanzmenge zurück. Es zeigte sich so, daß reines *Zinksulfid* in kleiner Menge vollständig auf ZnO abgeröstet werden kann, wenn das entstandene $ZnSO_4$ wieder zerstört und die $SO_3$, bezw. $SO_2$ frei abgeführt wird. Die nicht vollständige Austreibung des S beim Rösten der Blenden wird verschuldet a) in geringem Maße durch das Fe, das als Oxyd eine Umsetzung mit ZnS erfährt, wobei FeS entsteht, und das außerdem etwas ZnS der Röstung entzieht (S-Verlust 6%), das weiter als Eisenkies trotz reichlich vorhandenem $CaCO_3$ weniger Sulfat entstehen läßt, selbst vollständig abröstet, aber etwas ZnS der Röstung entzieht (S-Verlust $9^1/_2$%), b) in höherem Maße durch das $CaCO_3$, das zwar die vollständige Abröstung des ZnS nicht verhindert, aber fast quantitativ in $CaSO_4$ übergeht, wodurch ein S-Verlust von 12% entsteht. — Die Rk. des $CaSO_4$ gegen C verläuft nicht quantitativ nach:

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO.$$

Ein Teil des gebildeten CaS scheint gegen das vorhandene $CaSO_4$ zu reagieren nach: $3CaSO_4 + 1CaS = 4CaO + 4SO_2$. Metallsulfide werden von C angegriffen: a) *Zinksulfid* wird zum Teil verflüchtigt, wobei das verflüchtigte Zn zu dem verflüchtigten S im Atomverhältnis steht. b) *Eisensulfid*, FeS, wird stärker als ZnS angegriffen. Die Umsetzung zwischen $Fe_2O_3$ und ZnS verläuft in der Muffel bei Luftabschluß quantitativ, und zwar wahrscheinlich nach:

$$2Fe_2O_3 + 4ZnS = 3FeS + Fe + 4ZnO + SO_2.$$

Tritt zu $Fe_2O_3$ und ZnS noch C hinzu, so reagieren sie nach:

$$Fe_2O_3 + 2ZnS + 4C = 2Fe + 2Zn + 3CO + CS_2.$$

Die gegen ZnS und FeS einzeln beobachtete Rk. des C verläuft möglicherweise, wenn die drei Körper zusammentreffen, nach:

$$2ZnS + 2FeS + C = ZnS + Zn + FeS + Fe + CS_2.$$

Während reines $CaSO_4$ durch Einw. von C außer unangegriffenem $CaSO_4$ CaS und CaO liefert, ist bei Ggw. von ZnO, FeO und MnO nur CaO neben unzers. $CaSO_4$ nachzuweisen, es wird demnach das Eintreten folgender Rkk. anzunehmen sein:

a) $CaS + ZnO = CaO + ZnS$ oder
b) $CaSO_4 + ZnO = ZnSO_4 + CaO$ u. weiter $ZnSO_4 + 4C = ZnS + 4CO$,
c) $CaS + FeO = CaO + FeS$ oder
d) $CaSO_4 + FeO = FeSO_4 + CaO$ u. weiter $FeSO_4 + 4C = FeS + 4CO$,
e) bei Ggw. von Mn tritt noch die Rk. ein: $FeS + Mn = MnS + Fe$.

Für die Praxis ergeben sich nun die Folgerungen: Das in den Zinkblenden stets vorhandene Fe ist zwar beim Röstprozeß in geringen Mengen schädlich, weil es einen kleinen Teil des ZnS der Röstung entzieht, beim Zinkhüttenprozeß ist es dagegen von großem Nutzen, wenn es als Eisenoxyd zugegen ist, weil es das beim Rösten nicht angegriffene ZnS zu ZnO umsetzt u. so der Reduktion u. Destillation zugänglich macht, und weil es den aus der Reduktion von $CaSO_4$ entstehenden sulfidischen S an sich reißt und so verhindert, daß er sich mit dem Zn verbindet. Es wäre demnach bei gerösteten, kalkreichen Blenden beim Zugutmachen für die Muffelbeschickung ein Zusatz von *Eisenoxyd* zu machen, um ein besseres Zinkausbringen zu ermöglichen. Dies würde sich erübrigen, u. es wäre das Vorteilhafteste sowohl für den Röst- wie für den Zinkhüttenprozeß, wenn es gelänge, den Kalk schon vor dem Rösten, wenigstens zum größten Teil, aus dem Erz zu entfernen. Durch Herabminderung des Sulfidschwefelgehaltes in der gerösteten Blende ist ein nennenswertes Mehrausbringen an Zn so lange nicht zu erwarten, als nicht vorher die Entstehung von Sulfatschwefel verhindert wird. Sofort nach Beginn des Reduktionsvorganges entstehen nämlich große Mengen Sulfidschwefel aus dem Sulfatschwefel nachträglich, welche keine Heparrk. hervorrufen und danach an Metall und nicht an Ca gebunden sind. Eine weitergehende Röstung als bisher würde nur Kosten an Geld und Zeit, aber keine nennenswerte Vermehrung der Zinkproduktion bewirken.

In einem Anhang bespricht der Vf. die Ursachen der oben erwähnten merkwürdigen Erscheinungen: des Vergasens von sulfidischem S, des Emporschnellens des Sulfidschwefelgehaltes beim Räumen der Rückstände, das Entstehen von elementarem S auf brennenden Zinkhalden, die Einw. von C auf ZnS, die Formel der Einw. von C auf ZnS und FeS, das Weitergehen der Zers. von ZnS und FeS, wenn außerdem noch ZnO, d. h., da dieses durch C zu Zn reduziert wird, wenn Dämpfe von freiem Zn zugegen sind. Alle diese Momente stehen in einem bestimmten Zusammenhang zueinander. Bei einem Vers. in einem Bleiabtreibeofen von 800—900° waren ZnO, $Fe_2O_3$, $CaSO_4$ und C zusammengemischt worden; bei einem vorzeitigen Abbrechen des Vers. zeigte sich die Muffel nach dem Erkalten mit geflossenem, elementarem S überzogen. Bei einem weiteren Vers. war ZnS mit C in einem Schiffchen im H-Strome erhitzt worden. Dabei schlug sich am kälteren Teile des Glasrohres elementarer S nieder. Beide Verss. bestätigen also das Entweichen von elementarem S. In der Praxis vermag auch die genaueste Verlustberechnung eine gewisse verloren gehende Menge Zn nicht nachzuweisen. All dieses führt den Vf. dahin, eine Zn-S-Verb. in den Bereich der Möglichkeit zu ziehen, die leichtflüchtig, bedeutend flüchtiger als ZnS ist, unter bestimmten Bedingungen elementaren S entbindet, oder die bei ihrer B. das Entstehen von elementarem S hervorruft, und die beim Oxydieren elementaren S frei werden läßt. Er denkt hierbei an eine Verb. aus Zn, C und S ähnlich den Metallcarbonylen. (Metallurgie **6**. 409—19. 8/7. Inst. f. Metallhüttenwesen an d. Techn. Hochschule. Berlin.) BLOCH.

**Jaroslav Milbauer**, *Physikalisch-chemische und technische Studien über die Mennige.* Über die Darst. der Mennige, besonders die dabei anzuwendende Temp. gab es bisher nur ungenaue Angaben. Der Vf. untersuchte diesen Prozeß im Laboratorium, wobei er die Art der technischen Herst. möglichst genau einhielt. Er erhitzte Bleioxyd in einem Jenenser Glasrohr, das um die horizontale Achse drehbar war, in einem im Original beschriebenen und skizzierten Ofen, leitete durch das Rohr einen O-, bezw. Luftstrom u. analysierte das erhaltene Prod. — Zur Darst. von *reinem Bleioxyd* löste er zweimal umkrystallisiertes Bleinitrat in h. W., fügte nach STOLBA etwas schwammiges Blei und $PbCl_2$ zu, kochte die Lsg. eine halbe Stunde, fällte im Filtrat $PbCl_2$ mittels HCl, dekantierte, wusch gut aus, laugte fünfmal mit einer konz. Sodalsg. aus, saugte kräftig ab, löste den Rückstand

in Essigsäure, setzte etwas Lithiumacetat zu, fällte mit KOH, wusch den Nd., bis im Filtrat die Spektralreaktion auf Li verschwunden war, trocknete das Hydroxyd bei 130° im Vakuum, zerrieb, trocknete wieder, wiederholte dies so lange, bis eine Probe beim Glühen kein W. mehr abgab, und erhielt so ein homogenes, hellgelbes Pulver von PbO, aus großen, glänzenden Körnern bestehend, das nur mit einer sehr geringen, für die Verss. unschädlichen Menge von $PbCO_3$ verunreinigt war. — Zur *Best. der Mennige* änderte er die jodometrische Methode von TOPF-DIEHL (Ztschr. f. anal. Ch. **1887**. 296) etwas ab. Er erhitzte in einem konischen KJELDAHLschen Kolben 10 g Natriumacetat und 0,5 g KJ mit 5 ccm Eg. und 5 ccm destilliertem W. unter Umrühren bis zur Lsg., verd. mit 100 ccm k. W., setzte 0,5 g der zu untersuchenden Probe zu, titrierte das in Freiheit gesetzte Jod mit $^1/_{100}$-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. bis zur schwach gelben Färbung, setzte filtrierte Stärkelsg. zu und titrierte bis zum Verschwinden der blauen Färbung. Wird die Fl. warm erhalten, so gelingt es, die ganze Menge der Substanz in Lsg. zu bringen, und die unangenehme Abscheidung von $PbJ_2$ wird verhindert.

Die Verss. zeigten, daß das System $3PbO + O \rightleftharpoons Pb_3O_4$ ein heterogenes ist, in welchem der Gleichgewichtszustand von der Menge der reagierenden Substanz nicht abhängig ist, so daß genaue Wägungen von PbO nicht nötig sind. Die Menge der gebildeten Mennige wächst nicht proportional mit der Zeit, sondern die B. erfolgt anfangs stärker als später u. führt schließlich zu einem Gleichgewichtszustand. Ein Überschuß an O übt auf die Rk. keinen Einfluß. Beim schnellen Durchleiten des O waren die Resultate etwas kleiner, wahrscheinlich infolge von ungenügendem Vorwärmen. Die Oxydation von PbO beginnt schon bei gewöhnlicher Temp., die O-Absorption ist schon bei 240° meßbar; von 320—450° ist die Kurve schwach ansteigend, die dabei gebildeten Präparate waren stets hell- bis dunkelbraun (wahrscheinlich ein Existenzgebiet von $Pb_3O_5$), jedoch niemals rot, während über 450° und bei einer Reaktionsdauer von 3 Stdn. immer Mennige erhalten wird. Das Maximum der Kurve lag (nur scheinbar) bei 550°. Mit chemisch reinem PbO konnte der Vf. die Angaben von M. LIEBIG (Ztschr. f. angw. Ch. **17**. 1671; C. **1904**. II. 1773) nicht bestätigen. In 3 Stdn. bei 480° entstand mit 100%ig. O 19,9% $Pb_3O_4$, mit 80%ig. (gemischt mit N oder $CO_2$-freier Luft) 11,1%, mit 40%ig. 2,8%, mit 20%ig. 0,3%. Die Feuchtigkeit des angewandten Gases übt keinen wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit des Prod. aus. — *Best. der Feuchtigkeit des Gases:* Es sei der Gewichtsverlust eines GEISSLERschen Kugelapp. *ag*, d. h. die Menge des durch Gasstrom mitgerissenen Wasserdampfes vom Volumen *b* cbm, dann ist $\varphi = \frac{a}{b}$ Dampfmenge in 1 cbm. Betrug die Expansion in mm, bezw. das Gewicht des Dampfes in 1 cbm in *g* bei Laboratoriumtemp. *t* gleich $\varphi'$, so ist aus $\varphi : \varphi' = x : 100$ die relative Feuchtigkeit $x = 100 \cdot \frac{a}{b} \varphi'$. (Chem.-Ztg. **33**. 513—14. 13/5. 522—23. 15/5. Chem. Lab. d. böhm. Techn. Hochschule. Prag.) BLOCH.

**A. Wenck** und **W. Arndt**, *Ein Vergleichsstudium über die Hefeführung in der Brennerei.* Nach Verss. von CHRZASZCZ (S. 388) soll der Extrakt von KUES durchaus ungünstig sein. Vff. stellen demgegenüber fest, daß in der Versuchsbrennerei Dublany selbst im Jahre 1905 sowie auch anderwärts mit ihm auch bei Maischen von hoher Konzentration sehr günstige Ergebnisse erhalten worden sind. Vielleicht war das von CHRZĄSZCZ verwandte Präparat verfälscht oder hatte längere Zeit im schlechten Lager gelegen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 283. 24/6.) HAHN.

**Tadeusz Chrząszcz**, *Ein Vergleichsstudium über die Hefeführung in der Brennerei.* Gegenüber WENCK u. ARNDT (vgl. vorstehendes Referat) erklärt Vf., daß

die in Dublany 1905 angestellten vorläufigen Verss. nicht einwandfrei waren. Spätere genaue Verss. hatten das S. 388 wiedergegebene und anderwärts bestätigte ungünstige Resultat. Die von WENCK u. ARNDT erhobenen Einwände über die Beschaffenheit des von ihm verwandten Präparates sind unzutreffend. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 302. 8/7. Dublany.) HAHN.

**W. Spring**, *Beobachtungen über die reinigende Wirkung von Seifenlösungen.* I. Mitteilung. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 187—206. 15/4. — C. **1909**. I. 1363.) HENLE.

**A. Eisenstein** und **O. Rosauer**, *Mitteilungen aus der technischen und analytischen Praxis der Stearinindustrie.* Die Arbeit hat ganz spezielles, praktisches Interesse. Vff. besprechen zunächst an einem Beispiel der Praxis, Vergleich zweier Palmölsorten, wie man aus einer Analyse die Preiswürdigkeit des Rohmaterials berechnen kann, sodann den Einfluß der Verarbeitungsweise auf die Einkaufskalkulation. Weiter wird die Unters. von Schmutzrückständen der Fabrikation und ihre zweckmäßige Verwertung erörtert. Sodann widmen Vff. ein besonderes Kapitel der Überwachung der *Fettspaltung* im *Autoklaven*, wobei sie die tatsächlichen Verhältnisse mit den theoretischen vergleichen. Schließlich wird die *Analyse einer Kompositionskerze* beschrieben, der zur Verminderung von Krystallisationserscheinungen Neutralfett, und zwar zumeist Cocosfett, zugesetzt ist. Wegen aller dieser Erörterungen und analytischen Spezialangaben muß auf das Original verwiesen werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **16**. 28—30. Februar. 44—45. März. 77—79. April. 127—29. Juni und 165—67. Juli.) ROTH-Cöthen.

**Boverton Redwood**, *Flüssige Brennstoffe.* Es wird ein allgemeiner, internationaler Rückblick über diese, besonders *Petroleum*, gegeben, berücksichtigend die Ölproduktion, den Heizwert der verschiedenen Petroleumarten, die Anwendung zum Betrieb von Kesseln, die voraussichtlichen Petroleumquellen der Welt etc. Die gegenwärtige Produktion an Petroleum beträgt nur ungefähr 3,4% derjenigen an Kohle. (Petroleum **4**. 1102—7. 7/7. Vortrag auf dem 7. Kongreß f. angew. Chem. in London.) BLOCH.

**J. Matwin**, *Ein weiterer Beitrag zur Schwefelkohlenstoffwäsche.* (Vgl. SAMTLEBEN, Journ. f. Gasbeleuchtung **52**. 117; C. **1909**. I. 1122.) Der Vf. verwendete zur *Entfernung des $CS_2$ aus dem Leuchtgas* solche Körper, welche sich in $CS_2$ lösen und ihn daher als Lösungsmittel aufnehmen, dann solche, welche ihn chemisch binden, u. endlich solche, welche ihn physikalisch oder durch Adhäsion binden. — Zur Absorption durch Lösung, welche zugleich mit der Naphthalinwäsche vereinigt werden sollte, prüfte er Anthracenöl mit je 10% Tran, Terpentinöl, Amylalkohol, Aceton, weiter Kolophonium in Leinöl oder Spiritus gel. mit Anthracenöl, Lsgg. von Kolophonium in Bzl.,, Anthracenöl oder Leinöl u. endlich Rüböl. Den Waschfll. wurde ¼% S als Überträger beigemengt. Durch diese Mittel wird der S-Gehalt des Gases wohl stark herabgedrückt, aber in dem Maße, in welchem sie sich mit $CS_2$ sättigen, nimmt ihre Absorptionsfähigkeit rasch ab, so daß ihre Anwendung aussichtslos ist. Einige von ihnen, namentlich Leinöl und Rüböl, halten die schweren KW-stoffe zurück und beeinträchtigen so die Leuchtkraft des Gases. — Absorption durch chemische Bindung. Die verwendbaren aromatischen und aliphatischen Amine, Säureamide, Hydrazine u. Imine sind des hohen Preises wegen ausgeschlossen. — Reinigung durch Holzkohle. *Holzkohle* hält die Schwefelverbb. des Leuchtgases, $CS_2$ und COS, zurück; es scheint, daß aus einem Gemenge von Stoffen verschiedener Dichte die spezifisch schwersten am stärksten absorbiert werden. Die Absorptionsfähigkeit der Kohle nimmt in dem Maße, wie

sie sich mit $CS_2$ sättigt, ab. 1 kg Kohle reinigt 10 cbm Stadtgas bis auf den S-Gehalt von (0 + 58,4) : 2 = 29,2 g pro 100 cbm. Sie setzt dabei den Heizwert des Gases nicht herab, wirkt aber auf die Leuchtkraft, indem zu Anfang dem Gase die in den Poren der Kohle enthaltene Luft beigemengt ist (so daß es mit entleuchteter Flamme brennt) und vielleicht auch etwas Bzl. zurückgehalten wird. Das Gas erlangt aber bald seine normale Leuchtkraft wieder. Es steht dem nicht durch Kohle filtrierten Gase um etwa 1 HK nach, was den Wert nicht beeinträchtigen dürfte, da heute mehr oder weniger nur die Heizkraft ausschlaggebend ist. — Zur Regeneration der Kohle — sie geschieht mittels W. — entleert man den Reinigerkasten wie üblich, versenkt die Kohle in mit W. gefüllte Gruben, nimmt sie nach einigen Stunden heraus und trocknet auf mit Dampf geheizten Böden (bei ca. 30° 2—3 Stdn. lang), oder man füllt die Reiniger mit W., läßt nach einiger Zeit ab u. trocknet die auf den Horden lagernde Kohle durch Dampfheizrohre. Die Geschwindigkeit des Gasstromes ist von keinem nennenswerten Einfluß auf die Absorption. Vorzuziehen sind weiche, poröse *Kohlensorten* (Fichten- und Lindenholzkohle), Knochenkohle nimmt so gut wie keinen $CS_2$ auf, Steinkohle und Cocosnußschalenkohle weniger. Durch gleichzeitige Absorption anderer organischer S-Verbb. (Mercaptane) hat das Gas seinen Geruch verändert.

Die Reinigung des Gases durch Holzkohle dürfte von allen vorgeschlagenen Methoden dem Ziele am nächsten kommen und in der Anwendung am bequemsten und billigsten sein. (Journ. f. Gasbeleuchtung **52**. 602—4. 10/7. Riga.) BLOCH.

**Alois Berninger** und **Robert Schuster**, *Untersuchungen an Wolframlampen.* Anschließend an frühere Unterss. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **17**. 28; C. **1907**. II. 433) wird über die Versuchsergebnisse einer Reihe von Wolframlampen an Hand vieler Tabellen und graphischer Darstellungen berichtet. Hiernach stellen sich die Gesamtkosten der Beleuchtung bei Anwendung von Wolframlampen um etwa 70% billiger als bei Anwendung von Kohlenfadenlampen. Die Osmiumlampen stehen somit den Wolframlampen weitaus nach. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **19**. 56—85.) RÜHLE.

**Alfred Seymour-Jones**, *Eine Erklärung der Ursachen, welche das „Lose- und Lockersein" bei Schaffellen bewirken.* Die Ursachen hierfür werden, außer in der Verfütterung künstlicher Futterstoffe (Vf. Collegium **1909**. 29; C. **1909**. I. 701) gefunden in der Vornahme von Kreuzungen, bei denen es auf Zunahme des Körpergewichts und der Menge der Wolle abgesehen ist, in zu zeitigem Schlachten, bevor also die Haut Zeit gefunden hat, die gewünschten Eigenschaften anzunehmen, in Fäulnis erregenden Organismen der Äscherbrühen, in zu hohem Alter der letzteren und in mangelhafter Reinlichkeit. (The Leather Trades' Review **1909**. 9/6.; Collegium **1909**. 258—61. 24/7. 265—68. 31/7.) RÜHLE.

## Bibliographie.

**Blyth, A. W.** and **M. W.**, Foods; their Composition and Analysis. 6. edition, rewritten. London 1909. 8. 646 pg. cloth. Mark 22.

**Christiansen, O. T.**, Grundtraek af den Uorganiske Kemi. 4. udgave. Kjöbenhavn 1909. 8. 294 SS. Mark 5,40.

**Henneberg, W.**, Gärungsbakteriologisches Praktikum, Betriebsuntersuchungen und Pilzkunde. Berlin 1909. gr. 8. mit 220 Figuren. Leinenband. Mark 21.

Schluß der Redaktion: den 23. August 1909.