

Sauerstoffstickstoffverb. auf elektrischem Wege. Bunet u. Badin. Frankr. Zusatz 12 414, 402 012.

App. zur Herst. von **Schwefelsäure**. F. John, Falding. Ung. F. 2377.

Schwefelsäure aus Schmelzofengasen. J. P. Channing u. F. J. Falding. Neu-York. Amer. 962 493.

Schmiermittel für die Metallurgie. R. Auché et Cie. Frankr. 414 813.

Ricinöle und **Mineralöle** enthaltende **Schmieröle**. Boyer, Cavaillon & Barishac. Engl. 15 497/1909.

Anwendung von künstlicher **Seide** bei der Herstellung von Moquetteppichen. Jonville. Frankr. 414 622.

Serumpräparat. F. Bolduan u. Cl. S. Dyas. Übertr. Bolduan. Amer. 962 886.

Künstliches **Sohleder** und ähnliche Produkte. E. Reidel, Mannheim. Ung. R. 2404.

Elektrische Zündschnüre und Zündkapsel zum **Sprengen** u. dgl. Robinson & Kynoch, Ltd. Engl. 28 532/1909.

Prüfen von **Stahl** u. dgl. Winder. Engl. 15 008, 1909.

Unmittelbare Herstellung von **Stahl** aus den Erzen. Zus. zu Pat. 47 274. S. W. Simpson & H. Owlett, London. Ung. S. 4669.

Staubsammler. W. Gyer, Fullerton, Pa. Amer. 962 757.

Isolierender **Stein**. Tetzner, Dessau. Belg. 223 920.

Masse für die Fabrikation von künstlichen **Steinen** und Verf. zum Erhärten der aus dieser Masse hergestellten Steine. Hussey, Harvard. Belg. 224 194.

Sterilisationsapparat. S. Blickman, Neu-York. Amer. 962 809.

Stickstoffverbindungen. Sinding-Larsen u. Strom. Frankr. 414 837.

Apparate für die Herst. von elektrischen Lichtbogen, welche für die Bildung von **Stickstoffsauerstoffverb.** bestimmt sind. Bunet u. Badin. Frankr. Zusatz 12 415/406 115.

Extraktion des **Teers** und **Teerverbb.** aus Gas. Feld. Frankr. 414 792.

Terpene aus Terpentinöl. Skita, Karlsruhe. Belg. 221 644.

Ventilationseinrichtung mit automatischer Befeuchtung und Ozonisation der Luft. Kelling. Frankr. 414 784.

Warnungsthermometer. Lyat. Frankr. 414 664.

Apparate zum Weichmachen und Reinigen von **Wasser**. Paterson. Frankr. 414 318.

Carburieren von **Wassergas**. Dannert, Berlin. Belg. 223 921.

Tragbarer **Wassererhitzungsapparat**. O. P. Churchill u. M. E. Risk, Shamrock, Tex. Amer. 962 941.

Wasserkühler. A. N. Rose, Neu-York. Amer. 962 529.

Einr. zum Pasteurisieren und Temperieren von **Wein**, zum Dämpfen von Fässern und Heizen des Kellers. J. Maus, Sopron. Ung. M. 3776.

App. zum Entschwefeln von **Weinmost** und zu dessen Konzentrierung. Cloppet. Frankr. 414 849.

Automatisches Ablassen der Rückstände in Vakuum- oder Kochapparaten, besonders in den Apparaten für die Destillation von **Weinmosten**. R. Hübner. Frankr. 414 715.

Verf. u. App. zum Entfetten und Behandeln der **Wolle**, Häute, Textilstoffe u. dgl. Mayo. Frankr. 414 670.

Maschine zum Trocknen der **Wolle** und anderen Fasermaterialien. Mac Naught. Frankr. 414 712.

Spezielle **Ziegel** für Scheidewände und Mauern von verschiedener Dicke. Fourmaintraux-Barron. Frankr. 414 612.

Verein deutscher Chemiker.

Fachgruppe für analytische Chemie.

Ich ersuche um baldige Einsendung der noch ausstehenden Beiträge für 1910. Die bis 1./9. nicht eingegangenen Beiträge werden durch Nachnahmekarte erhoben. R a u.

Referate.

I. I. Allgemeines.

G. T. Holloway. Beziehungen zwischen Mineralogie und chemischer Industrie. (J. Soc. Chem. Ind. [2] 29, 53.) Bei der Reichhaltigkeit des Stoffes, der die Verwendung der verschiedensten Mineralien in der chemischen Industrie unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Entstehung und Zusammensetzung behandelt, muß auf das Original verwiesen werden. Rbg. [R. 1834.]

L. Fabre. Der Unterricht in Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Dresden. (Rev. chim. pure et appl. 13, 65 [1910].) Eine kurze Beschreibung der Lehrpläne und der Einrichtung des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule zu Dresden. Kaselitz. [R. 1617.]

H. Meyer. Wer hat den Liebigflußkühler erfunden? (Chem.-Ztg. 34, 351—352. 5./4. 1910.) Zuerst ist der sogenannte Liebig'sche Kühler von C. E. Weigel (1771) abgebildet und beschrieben. Obwohl er dann später, von Liebig empfohlen, ein unentbehrliches Hilfsmittel der Chemiker geworden ist, wurde er doch noch lange

Zeit nur als „absteigender“ Kühler benutzt. Bei flüchtigen Substanzen wurde mit vielem Zeitaufwand das Destillat immer wieder in den Apparat zurückgegossen. Erst 1848 wird in einer Arbeit von Frankland und Kolbe die Benutzung des „aufsteigenden“ Kühlers beschrieben. Verf. zitiert die betreffende Stelle und fragt an, ob jemand ältere Literaturangaben bekannt sind.

—ö. [R. 1510.]

E. Beckmann und P. Waentig. Kryoskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen (—40 bis —117°.) (Z. anorg. Chem. 67, 17—61. [Febr.] Mai 1910. Leipzig.) Bei kryoskopischen Versuchen zur Ergänzung des Beckmann'schen Thermometers für Temperaturen, welche unterhalb des Gefrierpunktes des Quecksilbers liegen, das Pentanthermometer heranzuziehen, erscheint nicht empfehlenswert, weil es leicht zu ungenauen Angaben führt. Viel besser bewährte sich das Platinwiderstandsthermometer, dessen Empfindlichkeit, im Gegensatz zum Pentanthermometer, mit dem Sinken der Temperatur zunimmt. Zu den Widerstandsmessungen diente die Kompensationsmethode unter

Anwendung eines Galvanometers nach Deprez-D'Arsonval als Nullinstrument. Für die Bestimmung der kryoskopischen Konstanten zeigten sich Toluol und Cymol durchweg als geeignet. — Die untersuchten Lösungsmittel nebst Gefrierpunkten, Konstanten und latenten Schmelzwärmen sind in folgende Tabelle vereinigt:

	Gefrier- temp.	Kryosk. Konst.	Latente g. Verdampfgs- wärme cal.
Tetrachlorkohlenstoff	— 24°	+ 298°	4,17
Pyridin	— 40°	49,7	21,08
Chloroform	— 61°	46,8°	46,08
Äther	— 117°	17,9°	27,04
Jodwasserstoff	— 51°	202,6°	4,31
Bromwasserstoff	— 86°	94,1°	7,44
Chlorwasserstoff	— 112°	49,8°	10,03
Schwefelwasserstoff	— 82,9°	38,3°	18,08

Das Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels scheint in bemerkenswertem Grade von der Temperatur unabhängig zu sein. Das Molekulargewicht des Jods zeigte in Pyridinlösung bei —40° die Größe J_2 . — In den Halogenwasserstoffen liegen Lösungsmittel vor, denen nur eine schwach dissoziierende Kraft innewohnt; im Gegensatz zu den gelösten Kohlenwasserstoffen zeigen darin hydroxylhaltige Körper wie Thymol, Alkohol, Essigsäure und Benzoesäure Neigung zur Assoziation. Die Erscheinungen werden aber hier noch dadurch kompliziert, daß auch elektrisches Leitvermögen auftritt. Die spezifische Leitfähigkeit der reinen Lösungsmittel nimmt vom Jod- zum Brom- und von diesem zum Chlorwasserstoff zu. — Beim Auflösen von Stoffen, die eine Vergrößerung des Moleküls bei der Kryoskopie erkennen lassen, tritt vielfach Verstärkung des Leitvermögens auf. — Schwefelwasserstoff zeigte sich als ein Lösungsmittel von sehr geringer dissoziierender Kraft, in dessen Lösungen auch elektrisches Leitvermögen nicht konstatiert werden konnte; Kohlenwasserstoffe gaben normale Konstanten, hydroxylhaltige Körper mäßige Assoziationen. — Gelegentlich der Untersuchung von verflüssigtem Chlorwasserstoff ergab sich, daß Wasser darin sich nicht löst, trockenes Ammoniak aber damit sofort Chlorammonium bildet. Flüssiger Schwefelwasserstoff erwies sich als unwirksam gegenüber metallischem Silber, während Bleiweiß sofort geschwärzt wurde.

Wr. [R. 2073.]

F. Krafft. Die Dampfstationen v. Rechenbergs beim Vakuum des Kathodenlichts als Beweismittel für die neue Verdampfungstheorie. (J. prakt. Chem., Neue Folge, 81, 425—440. 23./4. 1910.)

F. Krafft. Das Sieden im Vakuum als Atmosphärenbildung. (J. prakt. Chem., Neue Folge, 81, 440—451. 1910.) Beide Abhandlungen des Verf., welche wegen der theoretischen Erörterungen auszugswise nicht wiederzugeben sind, enthalten eine Abwehr der von v. Rechenberg gemachten Einwurfe, dem eine experimentelle Nachprüfung der vom Verf. gemachten Angaben empfohlen wird.

pr. [R. 2013.]

H. Laner. Die Verflüssigung von Helium. (Génie civ. 30, 464—467. 16./4. 1910.) Verf. verbreitet sich über die Verflüssigung der Gase im allgemeinen, über die Entdeckung des Heliums, seine Eigenschaften, sein natürliches Vorkommen

und seine Herstellung. Die bei der Darstellung angewandte Apparatur wird genau beschrieben und auch durch Abbildung erläutert. Schließlich werden die Eigenschaften des flüssigen Heliums geschildert. Red. [R. 1440.]

A. Thiel und H. Koelsch. Studien über das Indium. (Z. anorg. Chem. 66, 288—321. [Jan.] April 1910. Münster.) Die Arbeit ist die Fortsetzung einer früheren Veröffentlichung des einen der beiden Verff. (Z. anorg. Chem. 40, 280) über die Gewinnung reinen Indiums, die Bestimmung seines Atomgewichtes, sowie das Studium seiner Verbindungen. Die Resultate der Arbeit sind kurz folgende: 1. Indium läßt sich durch Fällung des Hydroxyds mit Ammoniak und Erhitzen auf 850° im Filtertiegel mit großer Genauigkeit quantitativ bestimmen. 2. Die bei starkem Erhitzen des Oxyds beobachteten Gewichtsverluste werden nur zum kleinsten Teil durch eine Verflüchtigung des Oxyds bedingt; das Sesquioxid spaltet vielmehr Sauerstoff ab; ein hierbei entstehendes niederes Oxyd kristallisiert regulär. 3. Indiumhydroxyd löst sich merklich in Ammoniak unter Komplexbildung; es bildet auch unter geeigneten Bedingungen sehr beständige kolloide Lösungen. 4. Es wurde die Existenz der Verbindungen InJ , InJ_2 , InS , In_2Se_3 und $InTe$ sicher nachgewiesen, diejenige niederer Selen- und Tellurverbindungen, sowie eines Phosphids von der Formel InP sehr wahrscheinlich gemacht. Wr. [R. 1987.]

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

E. Rupp und E. Pfennig. Über neue Direkttitrationen von Kobalt und Nickel. (Chem.-Ztg. 34, 322 bis 323. März 1910.) Die Kobaltbestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß ein gemessenes Volumen von Cyankaliumlösung mit der zu bestimmenden Kobaltsalzlösung bis zum Auftreten einer bestehenbleibenden Trübung versetzt wird. In dem Augenblick, wo die Komplexbildung überschritten wird, fällt braunes, durch starkes Trübungsvermögen ausgezeichnetes Kobaltcyanid aus. Hierdurch ist der Reaktionsendpunkt sehr deutlich bezeichnet. — Man arbeitet mit je 5—25 ccm halbnormaler Cyankaliumlösung, zu welcher man ohne weitere Verdünnung unter Umschwenken die säurefreie 0,2—0,75% Co enthaltende Kobaltsulfat- resp. Kobaltammoniumsulfatlösung zufließen läßt, bis eine bräunliche Trübung entsteht. 1 Co = 5 KCN. — In ganz analoger Weise läßt sich auch Nickel direkt titrieren. Die bei Nickelüberschuß auftretende braune Trübung gewinnt als Endreaktion noch an Schärfe, wenn der Cyankaliumlösung vor der Titration 5—20 Tropfen 10%iges Ammoniak zugesetzt werden. Die Nickellösungen seien 0,4- bis 1%ig und säurefrei. 1 Ni = 4 KCN. — Man kann auch ein abgemessenes Volumen der Nickellösung mit Cyankaliumlösung titrieren unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator (10 Tropfen). Es tritt intensive Rötung ein, wenn das primär ausfallende Nickelcyanür in das Komplexsalz umgewandelt ist und eine Spur Cyankalium in Überschuß gelangt. In diesem Augenblick wird die

A. Klier als ein sehr empfindliches Reagens auf Gallenfarbstoffe im Urin erwiesen.

α -Naphthylcarbonimid (S. 282 bis 283) ist vielleicht berufen, in der analytischen Technik noch eine Rolle zu spielen, besonders seitdem C. Neuberger gezeigt hat, daß es unter geeigneten Umständen mit den aliphatischen Alkoholen gut kristallisierende Additionsprodukte bildet; außerdem dient es zur Isolierung der Aminosäuren.

Neßlers Reagens (S. 292—293): Zur Erzielung eines empfindlichen Reagens auf Ammoniak und Ammoniumsalze gibt Verf. die F. Tretzelsche Darstellungsmethode an.

Nitron (S. 294—295); die Nitronmethode haben Paal und Ganghofer bei Gegenwart von Dextrin, Gelatine und Pepton geprüft und entgegen der Ansicht Hoes' auch bei Anwesenheit der genannten Stoffe als brauchbar befunden. Weiter läßt sich nach Franzen und Löhmann erwähnte Methode auch bei Flüssigkeiten mit viel organischer Verunreinigung wie in Bakterienkulturen benutzen.

Oguros Reagenzien auf Eiweiß (S. 295—296). Verf. teilt Y. Oguros neue Reaktionen auf Eiweiß mit. Letztere sollen den Vorzug der Eindeutigkeit besitzen. Empfindlichkeitsgrenze: 1 : 120 000.

Perhydrol (S. 308). Nach Schär ist die Mischung von konz. H_2SO_4 und Perhydrol in geeignetem Verhältnis ein Reagens, das mit Alkaloiden auch dann noch Farbenreaktionen hervorruft, wenn die üblichen Reaktionen im Stiche lassen. Weiteres im Text.

Phenolphthalein (S. 308—310) wird nach B. J. Slowzow zur Deléard-Benoitischen Blutreaktion verwendet. Nach den Versuchen des Autors sind noch 0,000 012% Blut nachweisbar. Oxydansen verursachen dieselbe Reaktion.

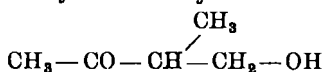
Resorcin (S. 322) wird von A. del Campo Cerdan zum Nachweise der Zinksalze bei Abwesenheit von Ni, Co, Cd, Cu und Mn und von Girard zum Nachweis von Kupfer benutzt. Gleichzeitig eignet sich die Girardsche Methode zur Auffindung von Resorcin.

Schürmanns Reagens auf Syphilis (S. 328—329). Diese Reaktion ist von verschiedenen Autoren nachgeprüft worden, wobei man zu dem übereinstimmenden Resultate gelangte, daß dieselbe, wenigstens in der vorliegenden Form, nicht brauchbar ist. Fr. [R. 2091.]

[By.]. Verfahren zur Darstellung von Ketonalkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd bzw. Formaldehyd abspaltende Agenzien auf Ketone in Gegenwart von gelinde wirkenden alkalischen Kondensationsmitteln einwirken läßt. —

Von dem Verfahren zur Kondensation von Aceton und Formaldehyd mittels Ätzkali (Chem. Zentralblatt 1905, I, 221) unterscheidet sich das vorliegende durch die Verwendung gelinde wirkender Kondensationsmittel, wodurch die Reaktion in ganz anderer Weise verläuft. Es bildet sich beispielsweise aus Aceton Ketobutanol

$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - OH$
aus Äthylmethylketon Methylketobutanol



Die Produkte sollen zur Herstellung von pharmazeutischen Präparaten und anderen technisch wertvollen Produkten dienen. (D. R. P. 223 207 vom 8./1. 1909 ab.) Kn. [R. 1211.]

Chemische Werke vorm. Dr. Heinr. Byk, Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Doppelverbindungen aus Theophyllin und primären oder sekundären aliphatischen Diaminen. 1. Weitere Ausbildung des durch Patent 214 376 und dessen Zusatz 217 620 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von in Wasser leicht löslichen Doppelverbindungen an Stelle von Piperazin andere aliphatische primäre oder sekundäre Diamine bzw. deren Salze auf Theophyllin oder dessen Salze einwirken läßt.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man das aliphatische primäre oder sekundäre Diamin in geringerem als molekularem Verhältnis auf das Theophyllin einwirken läßt. (D. R. P. 223 695. Kl. 12p. Vom 18./10. 1907 ab. Zus. z. Pat. 214 376. Vom 4./5. 1907 ab. Diese Z. 22, 2384 [1909].) Kn. [R. 2126.]

Dieselbe. Verf. zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Doppelverbindungen aus Theophyllin und Piperazin. Abänderung der durch Patent 214 376 und die Zusatzanmeldung C. 16 132 Kl. 12p und Patent 217 620 geschützten Verf., darin bestehend, daß man auch das Piperazin in einem etwas geringeren als molekularen Verhältnis auf Theophyllin einwirken läßt, wobei man auch von den Salzen beider Komponenten ausgehen kann. (D. R. P. Anm. C. 18 378. Kl. 12p. Eing. d. 17./12. 1908. Ausgel. d. 18./4. 1910. Zus. z. Pat. 214 376. Diese Z. 22, 2384 [1909].) Kn. [R. 2124.]

E. Haller. Die Erhöhung der Desinfektionskraft der Phenole durch Zusatz von Säuren (Phenostal, Kresoloxalsäure). (Arb. a. Kais. Gesundheitsamt 33, 500—515 [1910].) Das Präparat Phenostal hatte in den untersuchten Proben weder eine dem Diphenyloxalester, noch eine dem Diphenylester der Orthooxalsäure genau entsprechende Zusammensetzung; es verliert beim Stehen an der Luft allmählich Phenol. Nach seinem chemischen Verhalten ist Phenostal sowie die von Claparède und Smith zuerst beschriebene Verbindung als eine Oxalsäure mit 2 Mol. Krystallphenol anzusprechen. Die Desinfektionswirkung des Phenols und der 3 Kresole wird durch Zusatz von Säure zum Teil erheblich verstärkt. Hinsichtlich des Grades der Verstärkung ordneten sich die untersuchten Säuren in folgende Reihe: Oxalsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Borsäure (kaum eine Wirkung). Bei Versuchen mit den reinen Säurelösungen (ohne Phenole) erwies sich Schwefelsäure in der Desinfektionskraft der Oxalsäure überlegen; Wein-, Citronen- und Essigsäure waren etwa gleich wirksam. Bei Versuchen mit den reinen Lösungen der Phenole stand o-Kresol in der Desinfektionskraft etwas hinter dem m- und p-Kresol zurück; Phenol erwies sich in isomolekularer Lösung von sehr schwacher Wirkung gegen Staphylokokken. Sf. [R. 2127.]

Dr. Max Haase, Berlin. Verfahren zur Herstellung von Monojodsallylsäure oder ihren Kernhomo-

logen durch Einwirkung von Jod auf Salicylsäure oder ihre Kernhomologen in alkalischer Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die alkalische Lösung der Oxy-carbonsäure mit einer weniger als die molekulare Menge Jod enthaltenden Lösung von Jod in Jodkalium, gegebenenfalls unter Kühlung behandelt und die entstandene jodierte Säure durch Zusatz einer Mineralsäure ausfällt. (D. R. P. Anm. H. 45 530. Kl. 12q. Eing. d. 17./12. 1908. Ausgel. d. 7./4. 1910.) *Kn.* [R. 2122.]

Dr. Max Haase, Berlin. Verfahren zur Herstellung von Monojodsalicylsäureamid und dessen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Amide von Salicylsäure oder ihren Homologen in alkalischer Lösung mit Jodjodkaliumlösung behandelt, wobei die Menge des verwendeten freien Jods weniger beträgt, als zur Monojodierung der Verbindung notwendig ist. —

Das Produkt soll therapeutische Verwendung finden. (D. R. P. Anm. H. 46 891. Kl. 12o. Eing. d. 17./12. 1908. Ausgel. d. 7./4. 1910.)

Kn. [R. 2123.]

[Ey]. Verfahren zur Darstellung von Diphenylendioxyd, darin bestehend, daß man Alkalisalze des o-Chlorphenols für sich oder in Lösung auf höhere Temperaturen erhitzt. —

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß beim Eindampfen einer Lösung von o-Chlorphenolalkali gegen Ende der Operation Diphenylendioxyd entweicht, das auch bei trockenem Erhitzen erhalten werden kann. Das Produkt soll zur Darstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten dienen. (D. R. P. 223 367. Vom 26./5. 1909 ab.) *Kn.* [R. 1210.]

Dr. Arnold Voswinkel, Berlin. Verfahren zur Herstellung von salzartigen Verbindungen aus Toluolsulfamiden und 1-Phenyl- oder 1-p-Tolyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon, darin bestehend, daß man gleiche Moleküle dieser Körper zusammen schmilzt und das entstandene Produkt umkrystallisiert oder die bestehenden Komponenten in indifferenten Lösungsmitteln löst und krystallisieren läßt.

Die neuen Verbindungen sollen arzneiliche Verwendung finden, da die Nebenwirkungen des Antipyrins bei ihrer Anwendung kaum in Erscheinung treten. (D. R. P. Anm. V. 8304. Kl. 12p. Eing. d. 18./1. 1909. Ausgel. d. 29./3. 1910.)

Kn. [R. 2119.]

G. Frerichs. Beiträge zur Kenntnis des Berberrubins. Über Berberrubin. I. Mitteilung. (Ar. d. Pharmacie 248. 276—284. 11./5. 1910. Berlin.) Das bei 100° getrocknete Berberrubin entspricht der Formel $C_{19}H_{15}NO_4$; es unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung vom Berberin $C_{20}H_{19}NO_5$ um CH_2 und H_2O . Berberrubin ist ein inneres Phenolat, ein Phenolbetain einer quartären Oxybase; es hat mit dem Dehydrocorybulbin die größte Ähnlichkeit, nicht nur dadurch, daß es wie dieses rot gefärbt ist, sondern auch dadurch, daß es zum Berberin in demselben Verhältnis steht, wie das Dehydrocorybulbin zum Dehydrocorydalin. Wie man durch Addition von Jodmethyl von dem Dehydrocorybulbin zum Dehydrocorydalin gelangt, so erhält man aus dem Berberrubin durch Einwirkung von Jodmethyl wieder Berberin (als Hydrojodid). Ferner kann — analog wie das Berberin in Tetrahydroberberin —

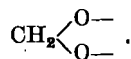
das Berberrubin in Tetrahydroberberrubin übergeführt werden. Letzteres ist wie das Hydroberberin farblos. Strukturformeln sind im Text ersichtlich.

Fr. [R. 2000.]

G. O. Gaebel. Beiträge zur Kenntnis des Corycavins (Schluß). Ar. d. Pharmacie 248. 241—250. 11./5. 1910. Berlin.) Aus Corycavin erhielt Verf. bei Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure eine quartäre Phenolbase, deren empirische Formel auf Grund des analysierten Nitrates zu $C_{21}H_{20}NO_5 \cdot OH$ oder als Phenolbetain $C_{21}H_{19}NO_5$ berechnet wurde, was noch durch die Elementaranalyse zu beweisen ist. Bei der Oxydation von Corycavinmethin mit Kaliumpermanganat in Aceton erhielt Verf. u. a. eine Säure von der Formel $C_{18}H_{15}NO_7$; rhombisch, fast nadelförmige Kryställchen; Zersetzungsschmelzpunkt 110—111°. — Schließlich gewann Verf. aus Rohcorycavin ein neues Alkaloid vom F. 194°; die noch nicht endgültig festgestellte Formel lautet: $C_{25}H_{28}NO_7$. Das Bromid des Alkaloids schmilzt unter Zersetzung bei 224°. Erst nach weiteren Untersuchungen wird Verf. für das neue Alkaloid einen entsprechenden Namen wählen.

Fr. [R. 1999.]

Amé Pictet und G. H. Kramers. Über Papaverin und Kryptopin. (Berl. Berichte 43, 1329—1335. 28./5. 1910. Genf.) Verff. gewannen aus etwa 800 g Handelspapaverin ungefähr 30 g reines Kryptopin. Ihre Analysen bestätigen die von Hesse aufgestellte Formel $C_{21}H_{23}NO_5$. Kryptopin ist eine gesättigte Base; es wird von naszierendem Wasserstoff nicht angegriffen. Es nähert sich also dem Typus des Laudanosins und nicht demjenigen des Papaverins. Es enthält zwei Methoxyle und ein an Stickstoff gebundenes Methyl, ferner höchst wahrscheinlich daneben noch eine Methylenedioxygruppe,



Kryptopin enthält weder ein phenol-, noch ein alkoholisches Hydroxyl, noch eine Ketogruppe. Vermutlich ist das fünfte Sauerstoffatom in ähnlicher Weise wie im Narcotin und Hydrastin gebunden. Die Farbenreaktionen der von Verff. untersuchten Probe Handelspapaverin waren genau dieselben, wie die des Kryptopins, nur weniger intensiv.

Fr. [R. 1996.]

E. Schnlze. Ein Beitrag zur Kenntnis des Vernins. (Z. physiol. Chem. 66, 128—136. 17./5. [1./4.] 1910. Agrikulturchemisches Labor. des Polytechnikums in Zürich.) Das Vernin wurde bereits früher aus verschiedenen Pflanzenobjekten, allerdings meist nur in sehr geringer Menge, erhalten. Es stellte sich heraus, daß die genannte Stickstoffverbindung sich zwar häufig bildet, später aber wieder verbraucht wird, daher wurde in einigen Materialien einmal Vernin gefunden, ein andermal in denselben Pflanzen keins. Zu den vorliegenden Untersuchungen wurde das Vernin aus 2½ bis 3 wöchentlichen etiolierten Keimpflanzen von Cucurbita Pepo, in welchem Material das Vernin am gleichmäßigsten vorkommt, dargestellt. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß das Vernin ein nach der Formel $C_{10}H_{15}O_5N_5$ zusammengesetztes Guaninpentosid ist. — Das Vernin ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser dagegen nur schwer löslich. Eine 5%ige wässrige Lösung zeigte

kaum oder keine Drehung; eine $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung drehte stark nach links. Vernin krystallisiert aus heißem Wasser in dünnen Nadeln oder Prismen von der Formel $C_{10}H_{13}O_5N_5 + 2H_2O$; löslich in Alkalien und in Säuren, unlöslich in absol. Alkohol. Mit Phosphorwolframsäure entsteht unter Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure Fällung, ebenso erzeugen Silbernitrat und ferner Mercurinitrat eine Fällung. Die wässrige Lösung des Vernins gibt mit Pikrinsäure ein Pikrat in Form feiner Krystallaggregate. Mit Phloroglucin und Salzsäure gibt es eine kirschrote Färbung. Durch Mineralsäuren wird Vernin leicht hydrolysiert. — Verf. stellte ferner noch verschiedene vergleichende Untersuchungen an über Vernin und Verbindungen von Alloxurbasen mit Pentosen. Jedenfalls scheint das durch Spaltung von Nucleinsäure dargestellte Guanosin (Levene und Jacobs, Berl. Berichte 42, 2102 u. 3247 [1909]) mit Vernin identisch zu sein. — Schließlich bringt die vorliegende Arbeit noch Angaben über die Darstellung des Vernins. — In einer Nachschrift wird darauf hingewiesen, daß einige Angaben betr. Vernins im Buche von F. Czapeks Biochemie der Pflanzen den Anteil E. Schulzes an den Untersuchungen über Vernin nicht im richtigen Licht erscheinen lassen.

K. Kautsch. [R. 1972.]

Hermann Kunz-Krause und Paul Manicke.
4. Über einige Salze der Galliphar Säure (Gallipharat): einer durch Oxydation aus der Cyclogalliphar Säure erhältlichen Fettsäure. (Ar. d. Pharmacie 248, 294—302. 11./5. 1910. Dresden.) Die Salze der Galliphar Säure neigen, wie die der meisten Fettsäuren zur hydrolytischen Spaltung, und zwar in ganz besonderem Grade. Trotz ihres einbasischen Charakters vermag die Galliphar Säure neben den neutralen auch saure Salze zu bilden. Die wässrigen Lösungen sowohl der neutralen, wie der sauren Salze der Galliphar Säure schäumen beim Schütteln stark und erstarren bei genügender Konzentration zu einem Seifenleim: ein Verhalten, das auch den Alkalisalzen der Cyclogalliphar Säure eigentümlich ist.

Fr. [R. 1997.]

Dr. Maximilian Riegel, Berlin. **Verfahren zur Herstellung eines Heilmittels gegen Gonorrhoe**, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellen der Sproßpilze mit einer Kochsalz und Traubenzucker enthaltenden Lösung bei 60° extrahiert werden. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß nicht nur in den Bakterienleibern, sondern auch in den Zellen der Sproßpilze Stoffe enthalten sind, welche die Gonokokken töten. Bei der Herstellung muß die Temperatur genau eingehalten werden, um einerseits eine Koagulierung der Eiweißstoffe zu vermeiden, andererseits die Zellen mit Sicherheit abzutöten. Die Präparate werden durch antiseptische Zusätze haltbar gemacht. (D. R. P. Anm. R. 29 595. Kl. 30h. Einger. d. 8./11. 1909. Ausgel. d. 17./5. 1910. Zus. z. Anm. R. 26 666.)

Kn. [R. 2242.]

L. van Italle. **Die Blausäure in der Gattung Thalictum.** (Ar. d. Pharmacie 248, 251—256. 11./5. 1910. Leiden.) Nach weiteren Untersuchungen des Verf. hat sich ergeben, daß die Blausäure in Thalictum aquilegifolium L. regelmäßig in freiem Zustande (ev. schwach gebunden) nur in den Blättern und in gebundenem Zustande in den Blät-

tern, Nebenblättern, dem Stengel, der Blüte und dem Samen vorkommt. Im unterirdischen Teile der Pflanze findet sich Blausäure weder frei, noch gebunden. Die Bindungsform der Blausäure ist jedenfalls glucosidischer Art, und zwar wahrscheinlich — da sich unter den Spaltungsprodukten auch Aceton findet — als Phaseolunalin. Bei den auf Cyanwasserstoffsäure untersuchten Samen weiterer Thalictumarten trat die Blausäurereaktion nur mit derjenigen von Th. aquilegifolium und Th. angustifolium ein.

Fr. [R. 1998.]

E. Bierling, K. Pape und A. Viehöver. **Wertbestimmung der Cocablätter.** (Ar. d. Pharmacie 248, 303—320. 11./5. 1910. Berlin.) Es handelt sich im obigen um einen zusammenfassenden Bericht über die von den Verf. eingelieferten, preisgekrönten Arbeiten, denen die Preisaufgabe der Hagen-Buchholz-Stiftung des Deutschen Apothekervereins für das Jahr 1908/09, betreffend eine vergleichende Untersuchung der zur Wertbestimmung von Folia Coca vorgeschlagenen Verfahren, zugrunde lag. Die Einteilung der in den erwähnten Arbeiten behandelten Methoden ist im Sammelbericht nach der Art der Alkaloidextraktion erfolgt. Eine große Reihe der Cocainbestimmungsmethoden hat sich als unbrauchbar erwiesen. Als gut, aber immerhin umständlich, wurden die Verfahren von Köhler und de Jong befunden. Fortsetzung folgt.

Fr. [R. 2002.]

Frederick B. Power und Arthur H. Salway. **Chemische Untersuchung des Kürbissamens.** (J. Am. Chem. Soc. 32, 346—360. März 1910. London.) Die Untersuchung erstreckte sich auf das aus den enthülsten Kernen durch hydraulische Pressung gewonnene fette Öl, auf die Preßkuchen und auf die Hülsen. Die Menge des abgepreßten Öles wurde zu 19,3%, des gesamten, aus den Kernen durch Extraktion gewonnenen zu 34,3% ermittelt. Das Öl ist inaktiv, besitzt das spezifische Gewicht 0,9220, die Säurezahl 3,4, Verseifungszahl 189,4, Jodzahl 119,7 und besteht aus 45% Leinölsäureglycerinester, 25% Olein und 30% Palmitin und Stearin. Im Gegensatz zu früheren Angaben wurde keine Myristinsäure gefunden. Ein Bestandteil des fetten Öles ist ein Phytosterin von der Zusammensetzung $C_{27}H_{46}O$ und dem Schmp. 162—163°. Die Preßkuchen wurden mit Alkohol extrahiert. In dem Extrakt wurden nach Abdestillieren des Alkohols noch 8,7% des fetten Öles, ferner lösliche Proteinstoffe, Zucker (Osazon Schmp. 215°), geringe Mengen Salicylsäure und 0,5% Harz gefunden. Aus diesem wurde Phytosterin vom Schmp. 157 bis 159° und Oxyeroterinsäure $C_{25}H_{51}O.COOH$ vom Schmp. 99° isoliert. Die letztere lieferte beim Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure den bei 61° schmelzenden Äthylester. Die Hülsen, welche 20,8% des Samens betragen, enthielten im alkoholischen Extrakt dieselben Substanzen wie die Kerne und außerdem Spuren von Kupfer. Weder das Öl, noch das Harz besitzen nach den Versuchen der Verf. die ihnen von anderer Seite zugesprochene Wirkung als Bandwurmmittel.

pr. [R. 2067.]

Frederick B. Power und Arthur H. Salway. **Chemische Untersuchung des Samens der Wassermelone.** (J. Am. Chem. Soc. 32, 360—374. März 1910. London.) Der Untersuchungsgang war der-

selbe wie bei der Untersuchung des Kürbissamens (siehe das vorst. Ref.). Fettes Öl (ausgepreßt 7,4%, extrahiert 19,0%): optisch inaktiv, spez. Gew. 0,9233, Säurezahl 3,9, Verseifungszahl 191,8, Jodzahl 121,1; enthält dieselben Glyceride wie das fette Öl des Kürbissamens in denselben Mengenverhältnissen, ferner ein Phytosterin $C_{26}H_{54}O$ (Schmp. 163 bis 164°). Preßkuchen: der alkoholische Extrakt enthält 6% des fetten Öles, lösliche Proteinstoffe, Zucker und 0,3% Harz. Aus letzterem wurden isoliert: Phytosterin (Schmp. 158—159°) und ein neuer Alkohol von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_4$ und dem Schmp. 260°, das Cucurbitol, welcher durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein in feinen Nadeln vom Schmp. 150° krystallisierendes Acetylderivat lieferte. Die Hülsen, 48,7% des Samens, enthielten fettes Öl, als dessen Bestandteil außer den Glyceriden der Leinöl-, Stearin- und Palmitinsäure auch noch das der Arachinsäure nachgewiesen wurde, ferner 0,3% Harz, aus welchem ein Phytosterin (Schmp. 138—140°) und Cucurbitol isoliert wurden. Auch hier konnten Spuren von Kupfer nachgewiesen werden. Eine physiologische Wirkung des Harzes wurde nicht beobachtet.

pr. [R. 2068.]

I. 6. Physiologische Chemie.

A. Frehn. Die Stickstoffverteilung in der Frauenmilch. (Z. physiol. Chem. 65, 256—280. 4./4. [12./2.] 1910. Akademische Klinik für Kinderheilkunde in Düsseldorf.) Verf. erörtert einige Methoden zur Bestimmung des Caseins in der Milch und weist darauf hin, daß erst nach quantitativer Ausfällung des Caseins eingehendere Untersuchungen über die N-Verteilung in der Frauenmilch vorgenommen werden konnten. Die quantitative Fällung des Caseins wird nun durch die Essigsäuremethode (Engel, Biochem. Zeitschr. 14, 234) erreicht. — Verf. fand, daß auf 100 g der untersuchten Milchen 0,4—0,7 g Casein kommen. Ähnliche Schwankungen im Caseingehalte wie bei der Milch verschiedener Individuen finden sich auch bei der Milch ein und desselben Individuums. Ein Zusammenhang der Lactationsdauer mit dem Caseingehalt der Milch läßt sich nirgends bestätigen. Für die Morgenmilch ist ein höherer Caseingehalt anzunehmen als für die Abendmilch. — Ein wesentlicher Einfluß der Dauer der Labwirkung ließ sich auf die Größe der Eiweißabspaltung nicht konstatieren. Verf. beschäftigte sich ferner noch mit der Art und Verteilung der Eiweißkörper in der Molke, ohne jedoch zu einem bestimmten Abschluß dieser Frage gelangt zu sein. Jedenfalls ist die Annahme berechtigt, daß die bei der Labung in die Molke übergegangenen löslichen Eiweißkörper durch Einwirkung von Siedehitze und Alkohol in der angewandten Konzentration nur zu einem kleinen Teile konzentriert werden.

K. Kautzsch. [R. 1708.]

Emil Abderhalden und Leo Langstein. Vergleichende Untersuchung über die Zusammensetzung des Caseins aus Frauen- und Kuhmilch. (Z. physiol. Chem. 66, 8—12. 17./5. [21./3.] 1910. Physiol. Institut der tierärztl. Hochschule, Kaiserin-Auguste-Viktoria-Haus zur Bekämpfung der Säug-

lingsterblichkeit im Deutschen Reich, Berlin.) Verff. verfolgten die Untersuchung der Eiweißkörper der Milch, die ja ein ganz besonders hohes biologisches Interesse aufweisen. Es sollte zunächst festgestellt werden, ob aus Menschenmilch dargestelltes Casein dieselben Aminosäuren und etwa in denselben Mengenverhältnissen aufweist, wie das aus Kuhmilch gewonnene Casein. Für Tyrosin und Glutaminsäure wurden identische Werte gefunden, Glykokoll konnte in keinem Falle nachgewiesen werden und für die übrigen Monoaminosäuren Alanin, Valin, Leucin, Asparaginsäure, Phenylalanin und Prolin (die Zahlen vgl. im Original!) wurden in beiden Fällen sehr ähnliche Werte beobachtet. Aus diesen Resultaten darf keinesfalls gefolgert werden, daß die beiden Caseinarten als identisch zu betrachten sind. Die nähere Aufklärung muß die partielle Hydrolyse bringen.

Das Casein aus Frauenmilch war nach Engel (Biochem. Z. 14, 234 [1908]) dargestellt worden. Die Hydrolyse wurde in gewohnter Weise durch 16stündiges Kochen des Caseins mit der 5fachen Menge 25%iger Schwefelsäure ausgeführt.

K. Kautzsch. [R. 1975.]

Zd. H. Skraup und E. Krause. Über partielle Hydrolyse von Casein. (Wiener Monatshefte 31, 149—163. 14./5. 1910. Wien.) Beim Lösen von Casein in 60%iger Schwefelsäure entstehen komplizierte Gemische, in denen es gelang, verschiedene Stoffe annähernd zu trennen. Einer von ihnen ist in Wasser sehr schwer löslich und dürfte dem Casein noch sehr nahe stehen. Die anderen sind in Wasser löslich. Einer von ihnen wird durch Ammoniumsulfat auch bei größter Konzentration nicht ausgefällt und hat den Charakter der Peptone. Die anderen sind durch Ammoniumsulfat aussalzbar und unterscheiden sich durch die verschiedene Aussalzbarkeit. Aber nur der, der bei Einviertelsättigung sich abscheidet, konnte in zur Untersuchung genügenden Mengen erhalten werden, er wird als Albumose II bezeichnet, der wasserunlösliche als Albumose I und der peptonartige schlechtweg als Pepton. Bei der quantitativen Bestimmung von Glutaminsäure und Tyrosin ergab sich, daß das Pepton etwas reicher an Glutaminsäure ist als das ursprüngliche Casein, die Albumose II etwas ärmer, bei der Albumose I ist der Prozentgehalt wieder etwas größer, doch ist der Unterschied ziemlich gering. Ähnliche Unterschiede treten im Tyrosingehalt auf. Die beiden Albumosen liefern etwas mehr Tyrosin wie das Casein, das Pepton enthält das Tyrosin überhaupt nicht. Bei den Produkten der Hydrolyse des Caseins wurde noch beobachtet, daß das Pepton die Farbenreaktion auf den Kohlehydratrest viel stärker liefert als die Albumosen und das Casein selbst, was auch bei anderen Proteinen festgestellt wurde und auf eine stärkere Anhäufung des Kohlehydratrestes zurückgeführt wird. m. [R. 2083.]

Th. Weyl. Weiteres über das Verhalten von Eiweißkörpern zu Aceton. (Z. physiol. Chem. 65, 246—250. 4./4. [1./3.] 1910. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.) Verf. erweitert in vorliegender Arbeit seine bereits früher angegebene Methode der Eiweißbestimmung durch Aceton (Berl. Berichte 43, 508 [1910]). Es werden behandelt: Quantitative Eiweißbestimmung der Frauenmilch, ferner Unterschiede im Verhalten von

Eiweißlösungen gegen Aceton (vgl. die Tabelle im Original!) und endlich die Fällbarkeit von Eiweißderivaten und einigen anderen Stoffen) von verschiedenen Aminosäuren, einigen Polypeptiden, dann von Traubenzucker, Milchsucker und Kreatinin. Die Fällbarkeit der Eiweißstoffe durch Aceton erklärt sich wohl am besten durch die Fällbarkeit der Aminosäuren. *K. Kautzsch.* [R. 1702.]

Friedrich Simon. Über Adsorptionsverbindungen einiger Eiweißkörper mit alkohollöslichen anorganischen Haloidsalzen. (Z. physiol. Chem. 66, 70—87. 17./5. [1./4.] 1910. Chem. Abteilung des patholog. Instituts der Universität Berlin.) Verf. gibt zunächst eine Übersicht über die vorliegenden Untersuchungen, welche sich mit dem Verhalten der Eiweißkörper zu Haloidsalzen beschäftigen. Seine eigenen Versuche, bei denen er als Ausgangspunkt Fibrin, Eiereiweiß (beide nach Pepsinverdauung) und Wittepepton benutzte, führten kurz zu folgenden Ergebnissen: Gewisse anorganische Haloidsalze (wie CaCl_2 , CaBr_2 , CaJ_2 , SrCl_2 , LiCl), die sich mit gewissen Eiweißkörpern in wässriger Lösung befinden, werden durch Alkohol mit den betreffenden Eiweißkörpern in einem bestimmten Verhältnis gefällt. Aus diesen Niederschlägen lassen sich die Haloidsalze durch Auswaschen mit Alkohol kaum entfernen auch nicht durch erneutes Umlösen. Die Niederschläge stellen staubfeine, weiße oder hellbräunliche Pulver dar, die sich mit Ausnahme des aus Gelatine dargestellten Präparates in Wasser unschwer lösen. In diesen Lösungen lassen sich die betreffenden Haloidsalze direkt durch die typischen Reaktionen nachweisen. Die Niederschläge enthalten (im allgemeinen) die Anionen und Kationen der einzelnen Haloidsalze in Mengenverhältnissen, wie sie der Relation der betreffenden Elemente entsprechen. Unter gewissen Voraussetzungen läßt sich aussagen, daß alle untersuchten Eiweißkörper von CaCl_2 größere Mengen zu „binden“ vermögen als von CaBr_2 , CaJ_2 oder SrCl_2 . — Verf. erörtert schließlich noch die Frage nach der „Bindung“ der einzelnen Haloidsalze an die betreffenden Eiweißkörper. Wenn die Annahme einer chemischen, „Bindung“ hier wohl zurücktreten muß, so können dagegen zur Erklärung vorliegender Beobachtungen gewisse Adsorptionerscheinungen herangezogen werden. *K. Kautzsch.* [R. 1971.]

Emil Fischer und Reginald Bochner. Bildung von Prolin bei der Hydrolyse von Gelatine mit Baryt. (Z. physiol. Chem. 65, 118—123. 21./3. [9./2.] 1910. Chem. Institut der Universität Berlin.) Verf. verfolgten die Frage, ob bzw. in welchem Maße das Prolin als ein primäres Spaltprodukt der Proteine zu betrachten ist. Gelatine (die bisher viel Prolin ergab) wurde mittels Barytwassers bei 100° hydrolysiert und das racemisch gewordene Prolin dann in Form des schwer löslichen Kupfersalzes isoliert. Es wurden 7,6% Prolin — 1½mal mehr als früher bei der Säurehydrolyse — erhalten. Die α -Amino- β -Oxyvaleriansäure (S. P. L. Sørensen, Trav. du Labor. Carlsberg 6, 137 [1905]) kann, da sie mit Baryt nicht in Prolin umgewandelt wird, also nicht als primäres Produkt in Betracht kommen; zurzeit bleibt nur noch die Annahme übrig, daß das Prolin aus der Gelatine und aus anderen Proteinen primär entsteht. *K. Kautzsch.* [R. 1709.]

Ant. Hamsik. Über den Einfluß der Galle auf die durch die Pankreas- und Darmlipase bewirkte Fettsynthese. (Z. physiol. Chem. 65, 232—245. 4./4. [24./2.] 1910. Mediz.-chem. Institut der K. K. böhm. Universität in Prag.) Die verschiedenen Untersuchungen ergaben, daß die Galle die durch die Pankreas- und Darmlipase bewirkte Fettsynthese beschleunigt. Dieser beschleunigende Einfluß kommt hauptsächlich den gallensauren Salzen und den Gallenalkalien zu. Auf die Geschwindigkeit der Fettsynthese übt NaOH einen begünstigenden Einfluß aus; noch günstiger gestaltet sich der Einfluß von Natriumcarbonat.

K. Kautzsch. [R. 1707.]

Emil Abderhalden und Carl Brahm. Ist das am Aufbau der Körperzellen beteiligte Fett in seiner Zusammensetzung von der Art des aufgenommenen Nahrungsfettes abhängig? (Z. physiol. Chem. 65, 330—335. 18./4. [12./3.] 1910. Physiol. Institut der tierärztl. Hochschule Berlin.) Es ist vor allem von J. M u n k festgestellt worden, daß es möglich ist, Nahrungsfett im tierischen Organismus zur Ablagerung zu bringen und so einen nicht „körper-eigen“ gemachten Stoff jenseits des Darms zu deponieren. Es blieb noch zu entscheiden, ob das in den Körperzellen — mit Ausnahme der eigentlichen Fettzellen — enthaltene Fett, d. h. das als Baustein der Zelle mitbeteiligte Fett ebenfalls die charakteristischen Eigenschaften des zugeführten Nahrungsfettes zeigt. Verf. fanden nun, daß das eigentliche Zellfett in seiner Zusammensetzung nicht abhängig ist von der Art des aufgenommenen Nahrungsfettes. *K. Kautzsch.* [R. 1717.]

Emil Abderhalden und Julius Schmid. Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten. VIII. Mitteilung. Die Monoaminosäuren aus „Tai-Tsao-Tsam“seide (China). (Z. physiol. Chem. 64, 460—461. 4./3. [24./1.] 1910. Physiol. Institut der tierärztl. Hochschule Berlin.) Die totale Hydrolyse von Kokons aus „Tai-Tsao-Tsam“seide lieferte an einzelnen Aminosäuren, auf 100 g bei 110° getrocknete, aschefreie Substanz berechnet, folgende Ausbeuten: Glykokoll 25,2 g, Alanin 18,2, Leucin 0,9, Serin 1,2, Asparaginsäure 2,1, Glutaminsäure 2,0, Phenylalanin 1,0, Tyrosin 7,8, Prolin 1,0 g. Die Vergleichung dieser Zahlen mit denjenigen, welche die aus der gleichen Quelle stammende „Niët ngò tsam“ Seide lieferte, ergab eine große Übereinstimmung in der Zusammensetzung beider Seidenarten. *K. Kautzsch.* [R. 1594.]

Emil Abderhalden und Ernst Welde. Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten. IX. Mitteilung. Die Monoaminosäuren aus „Cheefoo“seide. (Z. physiol. Chem. 64, 482—483. 4./3. [30./1.] 1910. Physiol. Institut der tierärztl. Hochschule Berlin.) Die lufttrockene Cheefooseide ergab 15% Seidenleim. Die mittels 25%iger Schwefelsäure ausgeführte totale Hydrolyse lieferte auf 100 g bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete aschefreie Seide berechnet, folgende Mengen an Aminosäuren: Glykokoll 12,5 g, Alanin 18,0 g, Leucin 1,2 g, Serin 1,0 g, Asparaginsäure 2,0 g, Glutaminsäure 2,0 g, Phenylalanin 1,0 g, Tyrosin 8,5 g und Prolin 2,5 g. *K. Kautzsch.* [R. 1593.]

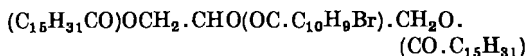
H. Pringsheim. Studien über die Spaltung racemischer Aminosäuren durch Pilze. (Z. physiol. Chem. **65**, 96—109. 21./3. [7./2.] 1910. Chem. Institut der Universität Berlin.) Der Zweck vorliegender Untersuchung war, das Verhalten einer größeren Anzahl von Pilzen gegenüber racemischen Aminosäuren zu prüfen. Es zeigte sich, daß bei der Aussaat verschiedener Schimmelpilze und zweier Bakterienspezies auf d-l-Leucin und d-l-Glutaminsäure, ein Angriff von beiden optischen Komponenten erfolgt. Zu etwa der Hälfte der untersuchten Spaltungen war der Angriff symmetrisch eingetreten. (Die Resultate vgl. in der der Originalarbeit beigegebenen Tabelle!) Der Grad der Auslese muß jedenfalls von gewissen Bedingungen abhängen. Unter geeigneten Bedingungen dürfte die Mehrzahl der Pilze eine Bevorzugung der natürlichen Komponente ausüben. Die Auffindung schärferer Gesetzmäßigkeit in betreff der Auslese wird erst möglich sein, wenn es gelingt, die den Abbau der Aminosäuren auslösenden Fermente von der lebenden Zelle zu trennen. Eine Bevorzugung der in der Natur nicht aufgefundenen Komponente der Aminosäuren wurde bei keinem der 16 untersuchten Pilze beobachtet. Ein Versuch, solche Pilze durch Elektivkultur zu isolieren, war ebenfalls ergebnislos. — Die Bevorzugung der natürlichen Komponente ist jedenfalls nur als ein Anpassungszustand zu deuten. Mit dieser Anschauung stehen die Befunde Pfeffers in betreff der Links-Weinsäure nicht in Widerspruch. Denn N-freie Substanzen kommen in der Natur in beiden optischen Isomeren vor; die Gelegenheit der Anpassung an die eine wie an die andere Komponente N-freier Nährmedien war hier also in der Natur gegeben. — Leucin erwies sich als geeigneter Nährstoff für verschiedene Pilze und l-Glutaminsäure als geeignet für *Aspergillus niger*. K. Kautzsch. [R. 1704.]

A. Kiesel. Erwiderung zur Bemerkung von W. Butkewitsch. (Z. physiol. Chem. **65**, 283—284. 4./4. [16./2.] 1910. Moskau.) Verf. macht einige kurze Notizen über die Frage der fermentativen Desamidierung der Aminosäuren in höheren Pflanzen und streift dabei einige Bemerkungen, die Butkewitsch (Biochem. Z. **16**, 451) (über die Wirkung der desamidierenden Enzyme) angeführt hatte. K. Kautzsch. [R. 1713.]

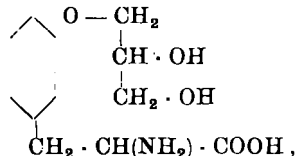
Emil Abderhalden und Markus Guggenheim. Darstellung von Kondensationsprodukten aus Glycerin und Aminosäuren. (Z. physiol. Chem. **65**, 54—60. 12./4. [26./1.] 1910. Physiolog. Institut der tierärztlichen Hochschule Berlin.) Es wurde versucht, Glycerin mit Glykokoll unter Erhitzen und unter Einleitung von trockenem Salzsäuregas zu kondensieren, ferner Glycerinschwefelsäure mit Glykokoll in Reaktion zu bringen, dann Silbersalze der Aminosäuren (Ag-Glykokoll, Ag-Alanin) mit den Monohalogenhydrinen (Monochlorhydrin, Monojodhydrin) in Umsetzung zu bringen; sämtliche Versuche verliefen ergebnislos. — Durch Einwirkung einer Lösung von Bromisovaleriansäure (2 Äquivalente) in konz. Schwefelsäure auf eine Lösung von Glycerin (1 Äquivalent) in Schwefelsäure bei 70—80°, wurde ein Disbromisovaleryl-glycerin

$\text{CH}_2\text{O}(\text{OC} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) \cdot \text{HC} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{O}(\text{OC} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br})$ erhalten. Mittels Ammoniak wurden aus den Halo-

genacylderivaten nur Halogenacylamide gewonnen. — Versuche, Glycerinnatrium und Glycylchlorid, ferner Glycylchlorid mit Dipalmitin zu kondensieren, verliefen ebenfalls negativ. Aus Dipalmitin und Bromisovaleryl-bromid wurde Dipalmityl-bromisovaleryl-glycerin

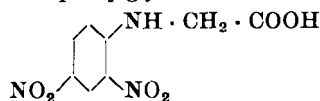


gewonnen. Schließlich wurde noch aus α -Monochlorhydrin und Natriumtyrosinat der Glycerinmonotyrosinäther



dargestellt und aus diesem das Glycerinmonotyrosinäthylesterchlorhydrat mittels Alkohols und Salzsäuregases. In analoger Weise wurden durch Erhitzen von Di- resp. Trichlorhydrin und Natriumtyrosinat das entsprechende Glycerindi- und -trityrosin gewonnen (nicht näher beschrieben). — Tyrosinase greift Glycerinmonotyrosin langsam an. K. Kautzsch. [R. 1712.]

Emil Abderhalden und Paul Blumberg. Derivate von Aminosäuren. (Z. physiol. Chem. **65**, 318—322. 18./4. [10./3.] 1910. Physiol. Institut der tierärztlichen Hochschule Berlin.) Verf. bemüht sich, Derivate von Aminosäuren aufzufinden, die geeignet sind, aus Harn, aus Körperflüssigkeiten (Blut) usw. Aminosäuren abzuscheiden und eventuell Gemische zu trennen. Zu diesem Zwecke wurden Verbindungen mit Dinitrochlorbenzol und Dinitrochlorbenzol dargestellt. Die mit Dinitrochlorbenzol gewonnenen Derivate zeigen gute Eigenschaften und lassen sich leicht analysenrein erhalten. Zur Trennung von Gemischen aus Harn scheinen sie jedoch nicht besonders geeignet zu sein; jedenfalls haben sie keine wesentlichen Vorzüge gegenüber den β -Naphthalinsulfoclorid-derivaten. — Es wurden folgende Kombinationen dargestellt: Aus Dinitrochlorbenzol und Glykokoll das 2,4-Dinitrophenylglycin

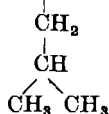


mittels des Glykokollsters und des Dinitrokörpers der 2,4-Dinitrophenylglycinester, aus Dinitrochlorbenzol und dl-Alanin das 2,4-Dinitrophenyl-dl-alanin, aus dem genannten Nitrokörper und dl-Valin das 2,4-Dinitrophenyl-dl-valin und aus dl-Leucin und dem Nitroprodukt das 2,4-Dinitrophenyl-dl-leucin. Ferner gewann man noch die Einwirkungsprodukte von Asparagin und von Histidin auf Dinitrochlorbenzol und endlich eine Kombination von dl-Leucin auf Dinitrodichlorbenzol.

K. Kautzsch. [R. 1716.]

Peter Bergell und Hanns von Wülffing. Über Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak. V. Mitteilung. (Z. physiol. Chem. **65**, 489—496. 2./5. [23./3.] 1910.) Verf. verfolgten die Aufgabe, aus Ammoniak und Aminosäuren Verbindungen aufzubauen, die außer der Leucinamidbildung auch

die für die Eiweißkörper wichtige Peptidbindung tragen — also Amide der Polypeptide, von denen bisher nur wenige und zwar in Form von Derivaten — z. B. das Carbäthoxylglycylglycinamid von E. Fischer (Berl. Berichte **35**, 1095 [1902]) — bekannt sind. — Das leicht erhältliche Chloracetyl-leucinamid geht beim längeren Belassen mit Ammoniak bei 35—40° fast quantitativ in das schön krystallisierende Hydrochlorat des Glycylleucinamids über:



Analog gelang es, bromwasserstoffsäures Leucinamid mit Brompropionylbromid zu kuppeln unter Bildung des gewünschten bromwasserstoffsäuren Alanylleucinamids. Ferner wurde auf entsprechende Art das Chloracetyl-glycylleucinamid gewonnen. — Aus dem Chloracetylleucinamid kann man auch direkt das Chloracetyl-glycylleucinamid in reiner Form darstellen, und ebenso wurde das Chloracetylleucinamid aus Bromisocaproinsäureamid direkt erhalten; das Amid wurde zu diesem Zwecke mit alkoholischem Ammoniak 4 Stunden auf 105—110° erhitzt, dann wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, filtriert und das Filtrat dann sofort mit Alkali und Chloracetylchlorid gekuppelt. — Das Glycylleucinamid zeigt eine unerwartete Resistenz gegenüber dem Trypsin. — Vielleicht ermöglicht die Fortführung dieser Versuche, die Art der Bindung des Ammoniaks im Eiweiß aufzuklären. K. Kautzsch. [R. 1851.]

A. J. Ringer und Graham Lusk. Über die Entstehung von Dextrose aus Aminosäuren bei Phlorhizinkosurie. (Z. physiol. Chem. **66**, 106—119. 17./5. [24./3.] 1910. Physiol. Labor. der Cornell-University medical College, Neu-York.) Verff. glauben, auf Grund ihrer Untersuchungen (Verfütterungen von Aminosäuren an Hunden nach Phlorhizininjektion) folgende Befunde gemacht zu haben: Glykokoll und Alanin können in Dextrose verwandelt werden. Drei Kohlenstoffatome der Asparaginsäure und der Glutaminsäure können in Dextrose verwandelt werden. Tyrosin gibt keine Dextrose, vermehrt aber die β -Oxybuttersäure im Harn. Glucosamin gibt keine Dextrose. Glycerinsäure und Propylalkohol geben Dextrose, aber Essigsäure gibt keine. K. Kautzsch. [R. 1974.]

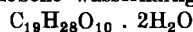
A. Windaus. Über die quantitative Bestimmung des Cholesterins und der Cholesterinester in einigen normalen und pathologischen Nieren. (Z. physiol. Chem. **65**, 110—117. 21./3. [7./2.] 1910. Mediz. Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.) In Fortsetzung seiner Arbeit: „Über Entgiftung von Saponinen durch Cholesterin“ (Berl. Berichte **42**, 238 [1909]), berichtet Verf., daß das Digitonincholesterid eine Komplexverbindung von 1 Mol. Cholesterin und 1 Mol. Digitonin darstellt. Die Additionsverbindung ist unlöslich in Wasser, Aceton und Äther, schwer löslich in kaltem 95%igen Alkohol, leichter löslich in kochendem absol. Alkohol, in Methylalkohol,

Eisessig, Ligroin und Pyridin. Sie erleidet erst bei höherer Temperatur Dissoziation. Beim Behandeln mit Xylol im Stockschen Extraktionsapparat wird das Cholesterin vollständig in Lösung gebracht, während das Digitonin zurückbleibt. Das Digitoninverfahren erweist sich als ein ausgezeichnetes Mittel, um aus dem Unverseifbaren von Tier- oder Pflanzenmaterial die Sterine in reiner Form zu gewinnen. — Das erwähnte Verfahren ist zur quantitativen und qualitativen Bestimmung des Cholesterins geeignet. Die Reaktion tritt noch — in alkoholischer Lösung — bei 0,02% Cholesterin ein. Die Reaktion wird nicht von Cholesterinestern gegeben. —

Verf. prüfte nun (mittels der Digitoninmethode) den Gehalt an Cholesterin und Cholesterinestern in normalen und pathologisch verfetteten Nieren. In betreff des Gehaltes an freiem Cholesterin unterscheiden sich die normalen und pathologischen Nieren nur wenig. Der Gehalt an gebundenen Estern beträgt in normalen Nieren nur sehr geringe Mengen, in Nieren mit viel doppelbrechender Substanz dagegen etwa 50mal mehr. — Eine aus den verfetteten Nieren isolierte Substanz erwies sich als Cholesterylpalmitat. Die doppelbrechenden Tropfen der pathologisch verfetteten Nieren bestehen höchstwahrscheinlich aus Gemischen von Cholesterylpalmitat und Cholesteryloleat.

K. Kautzsch. [R. 1701.]

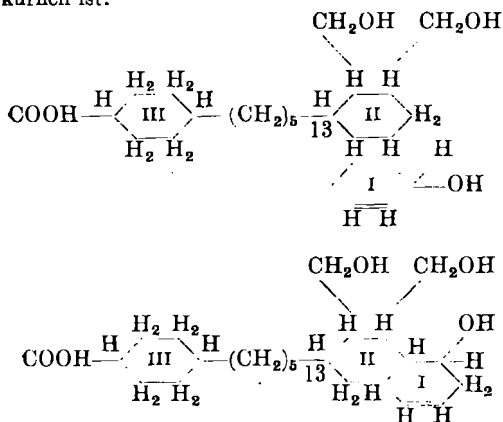
Fritz Pregl. Über die gemeinsame Konstitution der drei spezifischen Gallensäuren. (Z. physiol. Chem. **65**, 157—179. 21./3. [16./2.] 1910. Institut für medizinische Chemie der Universität Graz.) Durch Langheld ist festgestellt worden, daß Choleinsäure und Desoxycholsäure (zwei spezifische Gallensäuren) Isomere sind. Verf. verfolgte nun die Frage, ob diese Isomerie auch in den Oxydationsprodukten dieser Säuren fortbesteht. Durch Oxydation mittels Chromsäure in Eisessig (nach Hammarsten) wurde aus Choleinsäure eine Dehydrocholeinsäure vom F. 178° und einer optischen Drehung $\alpha_D = +66,76^\circ$ und aus Desoxycholeinsäure eine Dehydrocholeinsäure vom F. 186° und einer Drehung $\alpha_D = +94,40^\circ$ erhalten. — Bei der Oxydation der Cholealsäure, Choleinsäure und Desoxycholsäure mit heißer konz. Salpetersäure wurde ein identisches Abbauprodukt, Choloidansäure genannt, erhalten. Es zersetzt sich unter lebhaftem Aufschäumen und Braunfärbung bei 324°; optische Drehung $\alpha_D = +35,3^\circ$. Diese Säure hat die Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_8$. Die Konstitution der drei spezifischen Gallensäuren ist also in bezug auf die 18 C-Atome identisch. — Aus den Eisessig-Mutterlaugen der Cholealsäure aller drei Darstellungen wurde die bereits von Letsche (Z. physiol. Chem. **61**, 215) beschriebene wasserhaltige Säure



gewonnen. Mit größter Wahrscheinlichkeit ist also der Schluß zu ziehen, daß die drei Gallensäuren auch in bezug der 19 C-Atome der von Letsche beschriebenen fünfbasischen Säure identisch konstituiert sind.

Verf. stellt dann noch eingehende Betrachtungen über die Konstitution der spezifischen Gallensäuren an. Es sei noch erwähnt, daß durch Oxydation von reiner Biliansäure mit Salpetersäure Choloidansäure vom F. 324° erhalten

wird. — Folgende-Körper stellen einen stufenweisen Abbau der Cholalsäure dar: Biliansäure, Choloidansäure und Brenzcholoidansäure, aus der schließlich N-Heptylbenzol zu erhalten sein müßte. Als einfachste Vorstellung für die Konstitution der Cholalsäure ergibt sich eines der folgenden nachstehenden Formelbilder, in welchen die Stellung der Substituenten und der doppelten Bindung ganz willkürlich ist:



Verf. stellte noch durch Erhitzen der Choloidansäure (unter Abspaltung von CO_2 usw.) die Brenzcholoidansäure vom F. 217° dar. Sie erwies sich als eine schwache zweibasische Säure. Durch Absättigen mit Natronlauge, darauffolgendes Versetzen mit überschüssiger Salzsäure wurde durch Ausäthern eine Säure vom F. $265\text{--}267^\circ$ isoliert. Die bei 217° und die bei 267° schmelzenden Säuren werden als verschiedene Erscheinungsformen derselben Substanz betrachtet. Die alkoholische Lösung der Brenzcholoidansäure von 217° ist stark optisch aktiv. Verf. schließt, daß in der Brenzcholoidansäure nur das α -C-Atom, d. h. das 13. (vgl. obige Formeln!), asymmetrisch ist, wie es die Formel einer α -Methyl- ζ -parabenzoesäure, Normalcaprinsäure fordert. — Verf. weist noch darauf hin, daß die Sommergalle sich bedeutend besser zur Gewinnung von Choloidansäure eignet als die Wintergalle. K. Kautsch. [R. 1714.]

II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.

Paul Schmidt und Desgraz Technisches Bureau G. m. b. H., Hannover. Verf. zur Abscheidung von Zinkoxyd aus Zinkoxyd enthaltenden Gasen durch Waschen mit Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschflüssigkeit Öle benutzt werden. —

Die Anwendung von Wasser und Seifenlösung ist nicht möglich, weil sich die in den Gasen enthaltene schweflige Säure darin löst, und die Flüssigkeit alsdann auf das Zinkoxyd lösend einwirkt. Bei Anwendung des vorliegenden Verf. dagegen findet eine Lösung von schwefligsaurem Zink nicht statt. (D. R. P. Anm. Sch. 32 818. Kl. 40a. Eing. 14./5. 1909. Ausg. 2./6. 1910.) Kn. [R. 2252.]

D. H. Browne. Das Verhalten von Kupferstein und Kupfer-Nickelstein im Bessemerkonverter. (Bil. Am. Min. Eng. 40. 285—305. April 1910. Cop-

per Cliff, Ontario, Canada.) An Hand einer großen Anzahl von Tabellen und Kurven beschreibt Verf., Metallurge der Canadian Copper Co., zunächst den Verlauf der Oxydation des Eisens und Schwefels beim Verblasen von Kupferstein im Konverter, sodann das auffallende Verhalten des Nickels beim Verblasen von Kupfer-Nickelstein. Während man bei der chemischen Ähnlichkeit des Nickels mit dem Eisen erwarten sollte, daß es, wie dieses, schnell verschlackt würde, ergibt die Praxis, daß das Nickel sich nur sehr schwer oxydiert, so daß seine vollständige Entfernung nur unter großen Kupferverlusten möglich wäre. Man verarbeitet daher die canadischen Kupfer-Nickelerze nicht auf Kupfer, sondern auf Kupfer-Nickellegierungen, von denen die bekannteste das Monelmetall ist. Da die Erze der Canadian Copper Co. Kupfer und Nickel im gleichen Verhältnisse enthalten, wie die wertvolle Legierung (70% Ni, 30% Cu), kann man diese durch Verblasen des Steines direkt herstellen; ja es ist — aus bisher unbekannten Gründen — noch nicht gelungen, durch Legieren von reinem Nickel und Kupfer ein Metall von gleich günstigen physikalischen Eigenschaften zu gewinnen.

— bel. [R. 2060.]

C. Prinz. Einfluß der Verbesserung des Materials (Eisen) und der Herstellverfahren auf den Fabrikbetrieb. (Z. Ver. d. Ing. 54, 457—463 [1910].) An der Hand der Entwicklung des wichtigsten Konstitutionsmaterials, des Eisens, zeigt Verf., wie unter dem Druck des immer schärfer werdenden Wettbewerbs und der steigenden Löhne Konstrukteur und Betriebsingenieur zu weitestgehender Ausnutzung von Material und Werkzeug gezwungen werden. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurde bei einer großen Zahl von Konstruktionen Gußeisen verwendet (z. B. beim Brückenbau), wo heutzutage nur Flußeisen oder Stahl genommen würde. Durch die Namen Bessemer und Thomas-Gilchrist wird der Weg dieser Entwicklung gekennzeichnet. Heute ist man bestrebt, durch Einführung von Nickel-, Ferrotitan- usw. -stählen weitere wirtschaftliche Vorteile zu erzielen. Welche Summen dadurch erspart werden können, wird an Beispielen des Brücken- und Schienenbaues gezeigt. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf den als Sonderdruck käuflichen, interessanten Vortrag verwiesen werden. Sf. [R. 1219.]

Ges. für Elektrostahlanlagen m. b. H., Berlin. Verf. zum Reinigen von Roheisen unter Verwendung von Eisenoxydverbindungen im elektrischen Induktionsofen. Ausbildung des Verf. nach Patent 212294, dadurch gekennzeichnet, daß das nach dem Verf. des Hauptpatentes gefrischte Metall in einem zweiten Induktionsofen möglichst von den letzten Spuren seiner Verunreinigungen befreit und in üblicher Weise weiterbehandelt wird. —

Während es beim Arbeiten in einem einzigen Ofen nach dem Hauptpatent schwer gelingt, das Eisen vollständig rein zu erhalten, weil z. B. der in das Futter gegangene Phosphor nach Hinzufügung der üblichen desoxydierenden Zusätze vom Bade teilweise wieder aufgenommen wird, kann man nach vorliegendem Verfahren aus phosphorhaltigen Rohstoffen durch die Trennung der beiden Operationen ein nahezu phosphorfrees Produkt

erhalten. (D. R. P. Anm. G. 27 181. Kl. 18b. Eing. d. 21./8. 1905. Ausgel. d. 17./5. 1910. Zus. z. Pat. 212 294. Diese Z. **22**, 1768 [1909].)

Kn. [R. 2246.]

Deutsche Oxydhric G. m. b. H., Eller bei Düsseldorf. 1. Verf. zum Schneiden von Metallgegenständen, Rohren, Platten, Stangen u. dgl., unter Anwendung einer vorwärmenden Heizflamme und von Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß auf das zu schneidende Stück entlang der gewünschten Schittlinie außer der vorwärmenden Heizflamme und dem Sauerstoffstrahl, ein Strahl Wasserstoff oder eines anderen einfachen Brenngases hinter dem Sauerstoffstrahl auf die Schnittstelle geblasen wird.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, bestehend aus einem Lötrohr für Heizgas und einem damit in Verbindung stehenden mehrteiligen Mundstück für komprimierten Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß hinter den beiden Rohren ein drittes Rohr für Wasserstoff oder dgl. angebracht ist. —

Durch die Anwendung des besonderen Wasserstoffstrahles wird verhindert, daß die im oberen Teile der Schnittfuge ausgebrannten und geschmolzenen Massen unten wieder dickflüssig werden oder sogar erstarren. Der Sauerstoffstrahl findet daher nur geringen Widerstand, so daß er sich nicht ausbreitet, und eine Verbreiterung der Schnittfuge vermieden wird. (D. R. P. Anm. D. 19 877. Kl. 48d. Eing. d. 10./4. 1908. Ausgel. d. 30./5. 1910.)

Kn. [R. 2249.]

Carl Mich. Seilheimer, Frankfurt a. M. Ausbildung des Verf. zur Entfettung und Reinigung polierter Metallwaren gemäß Patent 221 090, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Gegenstände je nach ihrer Beschaffenheit in Tücher aus Jute, Leinen oder anderen, von dem Reinigungsmittel nicht angreifbaren Stoffen gewickelt, oder mit Gespinststücken von gleicher stofflicher Beschaffenheit untermischt in die Reinigungstrommel eingelegt werden, wo sie unmittelbar nach erfolgter Behandlung mit dem Reinigungsmittel und ohne aus der Reinigungsvorrichtung herausgenommen zu werden, in gleicher Weise mittels Wasser gespült werden. —

Durch die Reibung an den Geweben wird die Reinigung befördert, während gleichzeitig die Gegenstände gegen Beschädigung durch die Reibung aufeinander geschützt werden. (D. R. P. Anm. S. 31364. Kl. 48a. Eing. 26./4. 1910. Ausgel. 2./6. 1910. Zus. z. Patent 221 090. Ref. Pat. Anm. S. 28 010. Diese Z. **23**, 809 [1910].) *Kn.* [R. 2250.]

K. Arndt. Das Rosten verschiedener Eisensorten an feuchter Luft. (Chem.-Ztg. **34**, 425—426. 23./4. 1910.) Verf. verwandte zu seinen Untersuchungen Gußeisenrohr der A.-G. Freund in Charlottenburg und Flußeisenrohr und Mannesmannrohr der Firma H. Schultz in Berlin NW. und hat durch auf 43 Tage ausgedehnte Absorptionsmessungen festgestellt, daß von den drei Eisensorten das Mannesmannrohr am meisten, und das Gußeisen am wenigsten rostet. Die innerhalb der 43 Tage von Gußeisen, Flußeisen und Mannesmannrohr verbrauchten Sauerstoffmengen verhalten sich rund wie 1 : 2 : 4. In den ersten drei Tagen rostete das Gußeisen etwa dreimal so rasch, wie das Mannesmannrohr. Nach Verlauf der sechs Wochen war

das Mannesmannrohr auf seiner ganzen Oberfläche mit lockerem Rost dicht bedeckt, das Flußeisen wies rote Streifen auf, das Gußeisen erschien dagegen bei flüchtiger Betrachtung grau, wie zuvor und zeigte erst bei genauerem Hinsehen zahlreiche rotbraune Pünktchen und wenige kleine Rostflecken. Eine nähere Beschreibung des Untersuchungsverfahrens findet man im Original. *Mlr.* [R. 2080.]

G. W. Sargent. Einige Bemerkungen über die kritischen Punkte des Stahles, ihre Bestimmungsmethode und deren Wert. (J. Franklin Inst. **169**, 253—271. April 1910. Reading, Pa., U. S. A.) Die Arbeit ist in ihrem theoretischen Teile ein Auszug aus der wertvollen Abhandlung von Burgess: „Über Methoden, Abkühlungskurven zu erhalten“ (Bll. of the Bureau of Standards 1908, Nr. 2), der auch die meisten Figuren entnommen sind. Die Methoden zur Beobachtung von kritischen Punkten und die Arten der graphischen Darstellung (Temperatur-Zeitkurven und Differentialkurven) werden auf ihre Genauigkeit geprüft. Im praktischen Teil beschreibt Verf. die Feststellung der Umwandlungspunkte des Stahles. Da die thermischen Effekte bei der allotropen Umwandlung nur gering sind, erhält man die besten Resultate nach einer Differentialmethode, indem man nämlich nach Saladin-L e C h a t e l i e r die Temperaturdifferenz zwischen der Stahlprobe und einem Vergleichskörper ohne Umwandlungspunkte bestimmt. Die wiederzugebenen Kurven lassen Beginn und Ende der Umwandlungspunkte aufs deutlichste erkennen. Die thermische Analyse wurde durch metallographische Untersuchung der Proben ergänzt; zahlreiche Schlißbilder illustrieren den Aufsatz. Schließlich bespricht Verf. den Wert dieser Untersuchungsmethode für Materialprüfungen. — *hel.* [R. 2061.]

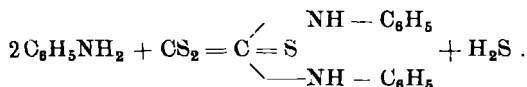
II. 5. Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige u. gasförmige; Beleuchtung.

S. L. Jodidl. Organische Stickstoffverbindungen in Moorböden. (J. Am. Chem. Soc. **32**, 396—410. März 1910. Michigan Experiment Station.) Die Moorböden von Michigan enthalten keine anorganischen Nitrate und höchstens einige Hundertstel Prozente von Ammoniak. Fast der gesamte Stickstoffgehalt (etwa 2,5%) ist organischer Natur; er besteht zu $\frac{3}{3}-\frac{3}{4}$ aus Aminosäuren, zu $\frac{1}{4}$ aus Säureamiden; der Rest sind Diamidosäuren. Zur Trennung wurde folgendermaßen verfahren: Ein bestimmtes Volumen des salzsauren oder schwefelsauren Torfextraktes wurde mit einem geringen Überschuß von Magnesiamilch destilliert, wodurch die den Säureamiden entsprechende Ammoniakmenge in Freiheit gesetzt wurde. Der Rückstand wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Phosphorwolframsäure im Überschuß versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen wird, in dem etwa 5% Schwefelsäure und 5% Phosphorwolframsäure gelöst sind, enthält die Diaminosäuren und wird nach K j e l d a h l untersucht, das Filtrat, welches die Monoaminosäuren enthält, wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. In einem aliquoten Teil desselben wird der Stickstoff ebenfalls nach K j e l d a h l bestimmt. Die Monoaminosäuren

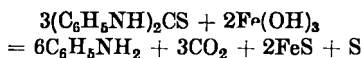
können auch nach einer vorangegangenen Gesamtstickstoffbestimmung durch Differenz ermittelt werden.

pr. [R. 2065.]

M. Mayer und A. Fehlmann. Beiträge zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Leuchtgas. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 53, 523—528, 553 bis 560 u. 577—582. 4. u. 11./6. 1910. Karlsruhe.) Die Abhandlung enthält das experimentelle Material, das auch der Gegenstand des Mayer-Fehlmannschen Patents Nr. 216 463¹⁾ bildet. Vff. besprechen vorerst die verschiedenen Versuche, den als CS₂ im Leuchtgas enthaltenen Schwefel zu beseitigen. Diese Methoden beruhen teils auf der Absorptionsfähigkeit des Schwefelcalciums für CS₂, teils auf der Eigenschaft des CS₂, sich in Gegenwart gewisser Stoffe wie z. B. Kalk bei höherer Temperatur zu zersetzen, teils sind es Waschverfahren. Unter den letzteren wird besonders des Patents von Pippig und Trachmann (D. R. P. Nr. 119 884, Kl. 26d, 7./11. 1899) ausführliche Erwähnung getan, das sich im wesentlichen auf die von A. W. Hofmann entdeckte Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Anilin gründet:



Während Frank das Pippig-Trachmannsche Verfahren so abgeändert hat, daß er Anilin in Teeröl löste und Schwefel hinzugab, haben Vff. die Reaktion durch Zusatz von Metalloxyden zu beschleunigen versucht. Als Metalloxyde gelangen zur Anwendung: gelbes Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd, Mennige, Braunstein, Bleioxyd, Raseneisenerz (Eisenoxydhydrate) und Kupferoxyd, und zwar in Anilin suspendiert. Versuche mit dem von Frank modifizierten Pippig-Trachmannschen Verfahren erzielten nur einen Reinigungseffekt von 37,2% des zu entfernenden Schwefels bei langsamem und 25,5% bei raschem Gasdurchgang, wohingegen es in Gegenwart der Metalloxyde gelingt, bis 94,2 bzw. 91,6% des Schwefels zu entfernen. Weitere Versuchsreihen wurden angestellt, bei denen analog dem trockenen Gasreinigungsverfahren Raseneisenerz resp. Mennige mit Anilin in bestimmten Mengenverhältnissen getränkt und Gas durch diese Masse hindurchgeschickt wurde. Der Effekt entsprach auch hier den Erwartungen: es wurden bei einer Gasgeschwindigkeit im Reiniger von 1,4—1,6 cm/Sek. bis ca. 86% des Schwefels beseitigt. — Mit Rücksicht auf eventuelle technische Verwertung wurde das bei der Reaktion sich ergebende, wertlose Thiocarbanilid zu regenerieren gesucht, was durch Destillation mit Raseneisenerz im wesentlichen nach der Formel



gelang. — Betreffs der Einzelheiten des sehr interessanten Artikels sei auf das Original verwiesen.

Fürth. [R. 2096.]

N. Teclu. Über die Darstellung des Leuchtgases als Vorlesungsversuch. (Chem.-Ztg. 34, 523. 19./5. 1910. Wien.) Der Apparat ist vollständig aus Glas

und besteht aus einem einseitig offenen, schwer schmelzbaren Glasrohr, in dem die Erhitzung der Steinkohle oder dgl. vorgenommen wird, und einem mit diesem mittels seitlichen Ansatzes verbundenen aufrecht stehenden Kühler. Am oberen Ende des Kühlers ist mittels Gummistopfen ein Glasrohr mit Spitze, am unteren Ende in ähnlicher Weise ein Glasgefäß zum Aufnehmen des Teers und Wassers angebracht. Das Erhitzen erfolgt durch einen mit Spaltaufsatz versehenen Brenner. Nach wenigen Minuten läßt sich das Leuchtgas bereits an der Glasspitze entzünden. Die Reinigung des Apparates erfolgt sehr leicht durch Alkoholdämpfe.

pr. [R. 2007.]

E. Schilling. Gasverwendung zu technischen und gewerblichen Zwecken. 1. Das Gas in der Feinmechanik. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 53, 433 bis 436. 14./5. 1910. München.) Verf. beschreibt die auf den Isariazählerwerken bei München zu technischen Heizzwecken verwendeten, mit Gas geheizten Apparate, wie Trockenöfen, Lötöfen, Gießöfen, Härteöfen. Die Fabrikanlage kann als eine moderne hygienische Musteranlage bezeichnet werden, da bei ihr das Merkmal des Großbetriebes, der Fabrikschornstein, vollständig fehlt, und außer einer mit Koks betriebenen Zentralheizung Dampfkessel oder sonstige Rauch und Ruß erzeugende Feuerungsanlagen nicht vorhanden sind. Hergestellt werden daselbst Elektrizitätszähler, elektrische Kleinmotore und Gasmotore.

pr. [R. 2008.]

O. Lückcrath. Preßgasstraßenbeleuchtung in Charlottenburg. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 53, 488—490. 28./5. 1910. Charlottenburg.) Die Einrichtungen, welche zur Komprimierung des Leuchtgases von 40—50 mm Druck auf 1400 mm Druck Wassersäule = 100 mm Quecksilbersäule dienen, werden eingehend erläutert. Die Kosten für die Gesamtanlage (Maschinenstation einschl. Gebäude, Straßenrohrnetz und Laternen nebst Lampen) betragen 120 000 M, die jährlichen Unterhaltungskosten (einschließl. Gasverbrauch) 52 000 M, mithin pro 1 Laterne 340 M.

pr. [R. 2011.]

W. Grix. Gasselbstzünd. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 53, 457—461. 21./5. 1910. Danzig.) Bei den vom Verf. konstruierten Apparaten wird die Patrone gegen Hitze und Abgase dadurch geschützt, daß sie sich nach erfolgter Zündung selbsttätig neben den Cylinder lagert. Dies geschieht durch geeignete Anbringung derselben auf einem zwischenkeligen Stabe aus Kompensationsmetall, z. B. Messing und Stahl. Infolge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten beider Metalle werden durch die Differentialwirkung der Längenausdehnungen bei der Erhitzung seitliche Ausbiegungen hervorgerufen. Sobald der Gashahn geschlossen wird, tritt die Patrone infolge der Abkühlung der Schenkel in die Anfangsstellung zurück. Die Apparate, welche sowohl für stehendes als auch für hängendes Licht einzurichten sind, besitzen keine Gelenke, so daß bei ihnen keine Reibungswiderstände zu überwinden sind. Wie Versuche ergaben, konnten mit der gleichen Patrone an einem solchen Zünder in einem Zeitraum von drei Monaten über 1000 Zündungen vorgenommen werden, ohne daß ihre Zündkraft geschwächt wurde.

pr. [R. 2017.]

¹⁾ Diese Z. 23, 95 (1910).

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

A. Risppler. Die Großindustrie des Steinkohlenteers. Die Verarbeitung der Rohöle. (Chem.-Ztg. **34**, 545—547. 26./5. 1910.) Die Verarbeitung des Leicht- und Mittelöles erfolgt jetzt meist mittels fraktionierter Destillation aus Blasen von 10—17 t Inhalt, und zwar mit direkter Feuerung. Auf die Blasen sind Kolonnen aufgesetzt, in denen die Trennung des Dampfgemisches in seine einzelnen Bestandteile stattfindet. Die Anbringung von Abbläsvorrichtungen ist unzuverlässig. An Stelle der kostspieligen Kolonnen werden auch Rohrspiralenaufsätze verwendet, deren Wirkung allerdings nicht so intensiv ist. Das Leichtöl wird in drei Fraktionen geschieden, und zwar bis 135° Rohbenzol I, bis 165° Rohbenzol II und bis 195° Carbolöl. Der Rückstand kommt zum Mittelöl. Rohbenzol wird auf Benzol verarbeitet, Carbolöl zur Ausscheidung des Naphthalins in Kühlkästen gebracht. Das Mittelöl, welches 43—50% Naphthalin und 13 bis 25% saure Öle enthält, wird zweckmäßig zuerst ebenfalls einer fraktionierten Destillation unterworfen. Bis 165° geht Rohbenzol II, bis 195° Carbolöl, bis 220° Naphthalinöl über. Letztere beiden kommen auf Kühlkästen, der Destillationsrückstand zum Schweröl. Das Schweröl, welches 28—32% Naphthalin und 10—16% saure Öle enthält, geht von der Teerdestillation direkt auf Kühlkästen. Das vom auskrystallisierten Naphthalin ablaufende Öl kommt zum Imprägnieröl. Das Rohnaphthalin wird in Blasen ohne Kolonne bis 250° abdestilliert. Meist wird nur eine Fraktion abgeschieden. Das Kühlhaus muß genügend leistungsfähig sein, da Destillate verschiedener Verarbeitungen möglichst nicht gemischt werden sollen, und enthält zweckmäßig viele kleine Kästen, da die Abkühlung in diesen sehr schnell vor sich geht. Die Betriebskosten für die fraktionierte Destillation der Leicht- und Mittelöle betragen für 100 kg 4,21 M. Sie sind gegenüber denen für die Destillation des Teers sehr groß. Eine Erniedrigung ist nur durch Verbesserung der Feuerungsanlage zu erzielen, sowie durch teilweise Vakuumdestillation, wodurch der Kohlenverbrauch etwas vermindert wird. Die Destillationskosten für 1000 kg Schwerölnaphthalin stellen sich auf 2,63 M, die Kosten des Kühlhausbetriebes insgesamt auf 2,61 M.

pr. [R. 2010.]

W. Swientoslawski. Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung I. (Berl. Berichte **43**, 1479—1488. 28./5. 1910. Kiew.) Verf. veröffentlicht die thermochemischen Daten des Diazotierungsprozesses, der Neutralisationswärme des Diazoniumhydrats, der Bildungswärme des Diazopseudosalzes u. a., deren quantitative Bestimmung bisher noch nicht ausgeführt worden ist. Die mit Diazobenzol und Diazonaphthalin erhaltenen Resultate sind in 14 Tabellen zusammengestellt.

pr. [R. 2020.]

W. Swientoslawski. Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. II. (Berl. Berichte **43**, 1488—1495. 28./5. 1910. Kiew.) Die Untersuchungen erstrecken sich auf Sulfanilsäure und Anthranilsäure, die Ergebnisse sind in 8 Tabellen zusammengestellt. Da die Wiedergabe der einzelnen Daten im Rahmen eines Referates nicht

möglich ist, muß bezüglich dieser, sowie der vorst. Abhandlung auf das Original verwiesen werden.

pr. [R. 2021.]

L. Chas. Raiford und Fred W. Heyl. Ersatz von Halogen durch die Nitrogruppe. (Am. Chem. J. **43**, 393—398. Mai 1910. Wyoming.) Wenn man 2.4.6-Tribromphenol in der 12fachen Menge Eisessig löst, zu der auf 12—15° abgekühlten Lösung allmählich unter Schütteln festes Natriumnitrit hinzufügt, dann die Flüssigkeit in das 5fache Volumen Wasser gießt und das Ganze mehrere Stunden stehen läßt, so scheidet sich ein Gemisch von 4.6-Dibrom-2-nitrophenol und 2.6-Dibrom-4-nitrophenol aus. Zur Trennung der beiden Isomeren löst man in Chloroform und setzt das doppelte Volumen Ligroin zur klaren Lösung. Hierdurch wird nur die p-Nitroverbindung gefällt, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol in bei 141° schmelzenden, nahezu farblosen Krystallen erhalten wird. Die Chloroform-Ligroinlösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand aus 95%igem Alkohol umkrystallisiert, wodurch die o-Nitroverbindung in Krystallen vom F. 117° gewonnen wird. Mit Trichlorphenol ist die vorstehend beschriebene Reaktion nicht ausführbar.

pr. [R. 2069.]

H. Finkelstein. Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden. (Berl. Berichte **43**, 1528—1532. 28./5. 1910. Straßburg.) Man setzt die Lösungen geeigneter Chloride oder Bromide in Aceton mit einer Lösung von wasserfreiem Jodnatrium in Aceton um. Dieses Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in Aceton löslich. Das Eintreten der Reaktion, welche in manchen Fällen durch Erhitzen zum Sieden unterstützt werden muß, gibt sich durch die Ausscheidung von Chlor- resp. Bromnatrium zu erkennen. Die Reaktion eignet sich zur Darstellung von organischen Jodiden mit aliphatisch gebundenem Jod. Haftet das Halogen an doppelt gebundenem Kohlenstoff oder am aromatischen Kern, so bleibt die Reaktion aus. Nicht anwendbar ist dieselbe ferner bei den Säurechloriden, sowie in denjenigen Fällen, wo die entstehende Jodverbindung unbeständig ist und sich unter Jodabscheidung zersetzt. Vor dem bisher üblichen Umsetzungsverfahren mit Jodkalium und Alkohol hat die Methode den Vorzug, daß das Aceton gegenüber solchen Verbindungen, die mit dem Hydroxylwasserstoff des Alkohols reagieren, indifferent ist.

pr. [R. 2022.]

E. P. Kohler und M. Cloyd Burnley. Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. XIII. Derivate des Cyclohexans. (Am. Chem. J. **43**, 412—418. Mai 1910. Bryn Mawr College.) Es werden eine große Anzahl von Additionsprodukten beschrieben, welche einerseits durch Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumbromid auf Benzalacetone, Anisalacetone, Benzaläthylmethylketone und Benzalacetophenone, andererseits durch Einwirkung von Benzaläthylmethylcyclohexylketone auf Äthyl- und Phenylmagnesiumbromid erhalten wurden. Im ersteren Falle entstehen 1,4-, im letzteren 1,2-Additionsprodukte.

pr. [R. 2066.]

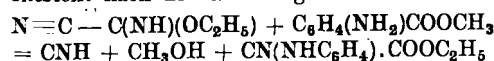
B. Holmberg. Estersäuren von schwefelsäurehaltiger Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren. Mitteilung IV. Darstellung von Rhodaninen.

(J. prakt. Chem., Neue Folge, **81**, 451—465. 23./4. 1910. Lund.) Dithiocarbaminsäure Salze setzen sich mit den Alkalisalzen haloids substituierter Säuren in wässriger Lösung nach der Gleichung $\text{CS}(\text{NHR}) \cdot \text{SK} + \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOK} \rightarrow \text{CS}(\text{NHR}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOK}$ um. Durch Zusatz von Säuren scheidet sich die freie dithiocarbaminsubstituierte Säure aus, welche unter Wasserabspaltung und Ringschließung in

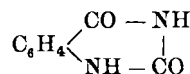
das entsprechende Rhodanin $\text{RN} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ übergeht. Auf diese Weise wurden vom Verf. dargestellt Rhodanin und β -Methylrhodanin aus Ammoniumdithiocarbamat und Chloressigsäure bzw. α -Brompropionsäure, ferner N-Äthyl-, N-Phenyl- und N-o-Tolylrhodanine aus Chloressigsäure und Kaliumäthyl-, Kaliumphenyl- und Kalium-o-tolyldithiocarbamat. Eine zweite, aber nicht allgemein anwendbare Methode des Verf. beruht auf der Umsetzung von Trithiocarbondiglykolsäure (und homologen α -Säuren) $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ mit primären Aminen NH_2R zu Thioglykolsäure und Dithiocarbaminglykolsäuren $\text{RNH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, welche letztere ebenfalls unter Wasserabspaltung und Ringschließung Rhodanine bilden. Für diese Reaktion eigneten sich nicht Ammoniak, Äthylamin, o-Toluidin, p-Bromanilin, α - und β -Naphthylamin; gute Resultate wurden erhalten mit Glykokoller, Anilin, Benzylamin, m- und p-Toluidin, o- und p-Anisidin, Phenylhydrazin und Hydrazin.
pr. [R. 2015.]

Henry L. Wheeler und Carl O. Johns. Alkylierung von aromatischen Aminosäuren: 5-Jod-2-aminobenzoesäure und 3-5-Dijod-2-aminobenzoesäure. (Am. Chem. J. **43**, 398—411. Mai 1910. New Haven.) Bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf die Salze der Aminobenzoesäuren werden die Wasserstoffatome der Aminogruppe durch Alkyle ersetzt. Der Ersatz des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe unter Bildung von Säureestern ist nur bei denjenigen Derivaten ausführbar, wo die Aminogruppe zwischen zwei Substituenten befindlich ist. So lieferte die 5-Jod-2-aminobenzoesäure, welche die Verff. durch Einwirkung von Jod auf Anthranilsäure darstellten, bei der Behandlung mit Kaliumhydrat und Jodäthyl die 5-Jod-2-äthylaminobenzoesäure, während die durch Einwirkung von Chlorjod auf Anthranilsäure oder auf 5-Jod-2-aminobenzoesäure leicht erhaltliche 3-5-Dijod-2-aminobenzoesäure, in welcher die Aminogruppe zwischen Jod und der Carboxylgruppe steht, unter denselben Bedingungen in den Äthylester umgewandelt wird. Die letztere Säure liefert bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Säurechlorid, aus welchem durch Ammoniumcarbonat das Amid, durch Alkohol der Ester und durch Kaliumsulfhydrat die Thiosäure dargestellt wurden. Beim Erhitzen geht die Thiosäure in das Disulfid über.
pr. [R. 2071.]

H. Finger und W. Zeh. Eine neue Synthese von Benzoylharnstoff. (J. prakt. Chem., Neue Folge, **81**, 466—470. 23./4. 1910. Darmstadt.) Durch Kondensation von Cyanimidokohlensäureäthyläther mit Athranilsäuremethyl- oder -äthylester in Gegenwart von geringen Mengen Kupferchlorür entsteht nach der Gleichung



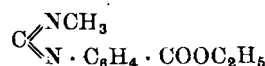
der Cyananilid-o-carbonsäureester (weiße Nadeln, F. 176°), welcher durch Kochen mit wässriger Salzsäure oder durch Lösen in wenig warmer konzentrierter Schwefelsäure und Zusatz von Wasser zu dieser Lösung in Benzoylharnstoff



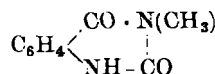
umgewandelt wird. Dieselbe Umwandlung geht vor sich, wenn man das Chlorhydrat des Esters für sich oder mit Alkohol bzw. Eisessig erhitzt.

pr. [R. 2018.]

H. Finger. Alkylierung des Cyananilid-o-carbonsäureesters. (J. prakt. Chem., Neue Folge, **81**, 470 bis 472. 23./4. 1910. Darmstadt.) Dieser Ester (vgl. das vorst. Referat) geht bei der Behandlung mit Dimethylsulfat und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung in das o-Carboxäthylphenylmethylcarbodiiimid



über. Diese Konstitutionsformel wird dadurch bewiesen, daß die salzsaure Lösung des Körpers oder das trockene Chlorhydrat beim Erhitzen den von A b t zuerst dargestellten γ -Methylbenzoylharnstoff



liefert.

pr. [R. 2019.]

C. Willgerodt und Th. Scholtz. Darstellung von Kohlenwasserstoffen, Säuren, Säureamiden und Thiophenen durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone. (J. prakt. Chem., Neue Folge, **81**, 382—402. 4./4. 1910. Freiburg.) Die Ketone wurden mit farblosem Schwefelammonium, welches durch Sättigung von absolutem Methylalkohol mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff und Abdestillieren des Alkohols dargestellt wurde, 6 Stunden im Autoklaven auf 215° erhitzt. Die Trennungsmethode der Reaktionsprodukte war stets die gleiche. Das aus Acetophenon entstehende Produkt z. B. wurde mit Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destilliert, wobei Äthylbenzol überging. Der Rückstand wurde nach Ansäuern mit Wasser ausgekocht, in dem sich Phenyllessigsäure und Phenylacetamid lösten. Die Lösung wurde nach dem Alkalischemachen ausgeäthert. In dem Äther fand sich das Amid, aus der alkalischen Lösung wurde die Säure gefällt. Der in heißem Wasser unlösliche Rückstand lieferte beim Auskochen mit Alkohol die beiden Diphenylthiophene, welche durch fraktionierte Krystallisation getrennt wurden. Außer bei dem Acetophenon wurden nur noch bei dem p-Tolylmethylketon Thiophene erhalten. Die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Säuren und Säureamide entstanden bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf p-Xylalmethylketon, Mesitylmethylketon, α -Naphthylmethylketon, Äthylphenylketon, Methyl-p-pseudocumylketon, Äthyl-p-pseudocumylketon, n-Propyl-p-pseudocumylketon, Isopropyl-p-pseudocumylketon und Isobutyl-p-pseudocumylketon. Nur Säureamid und Säure lieferten Methyl-m-diphenylketon, Isopropyl-m-diphenylketon und Isobutyl-m-diphenylketon. Die

zum Teil bisher noch nicht dargestellten Ketone und ihre Reaktionsprodukte werden eingehend beschrieben. pr. [R. 2006.]

P. Biginelli. Digallussäure oder „künstliches Tannin“ von Hngo Schiff. Erwiderung an Herrn W. Nierenstein. (Berl. Berichte 43, 1541—1543. 28./5. 1910. Rom.) Verf. bemerkt, daß Nierenstein unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen bei der Destillation von Digallussäure mit Zinkstaub keinen Arsenwasserstoff erhalten konnte. Der Schluß, daß die Digallussäure von Schiff nicht, wie Verf. angibt, ein Gemisch von arsenhaltigen und arsenfreien Verbindungen ist, ist daher nicht gerechtfertigt. pr. [R. 2023.]

II. 17. Farbenchemie.

[By]. **Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.** Abänderung des durch Patent 221 214 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der 5-Nitro-o-aminophenoläther hier andere unsulfurierte Nitroaminverbindungen der Benzolreihe verwendet. —

Man erhält rote bis schwarze Farbstoffe von vorzüglicher Walk- und Lichtechtheit, die ganz ähnliche Eigenschaften haben wie die nach der Hauptanmeldung erhaltenen schwarzen Farbstoffe aus diazotiertem 5-Nitro-2-aminophenoläther und Aryl-2, 8-aminonaphthol-6-sulfosäure. (D. R. P. 223 568. Kl. 22a. Vom 27./4. 1909 ab. Zus. z. Pat. 221 214 vom 6./10. 1908. S. diese Z. 23, 234 [1910] über D. R. P. Anm. F. 26 222. Kl. 22a.) Kn. [R. 1208.]

Farbwerke vorm. L. Dürand, Huguenin & Cie, Basel. Verfahren zur Darstellung nicht reduzierter Oxygallocyaninfarbstoffe aus den durch Kondensation von Gallocyaninen mit aromatischen Monaminen oder Diaminen erhältlichen Farbstoffen, darin bestehend, daß diese mit verdünnten Säuren auf niedrigere Temperaturen nur so lange erwärmt werden, bis kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr in der Reaktionsmischung vorhanden ist. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß sich die Überführung von Arylaminogallocyaninen in Leukoderivate von Spaltungsprodukten, in welchen die Arylaminogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist (Pat. 198 181) in zwei Phasen zerlegen läßt, so daß nur der Ersatz der Arylaminogruppe durch Hydroxyl, aber keine Reduktion eintritt. Dies ist davon abhängig, daß nicht höher erwärmt wird, als für die Abspaltung des Amins notwendig ist, und daß alsdann sofort unterbrochen wird. Dieser Zeitpunkt kann durch die Farbe der Lösung einer Probe in Schwefelsäure von bestimmter Konzentration (65% bei Derivaten des Cölestinblau und des Gallaminblau, 50% bei Derivaten des Prune pur) festgestellt werden, in der sich das hydroxylierte, nicht reduzierte Produkt mit brauner Farbe löst, das reduzierte mit grüner. Die hydroxylierten Gallocyanine unterscheiden sich von den Leukoderivaten nach Pat. 198 181 durch ihre schwächere Basizität und geringere Löslichkeit in Wasser, während ihre Leukoderivate basischer und leichter löslich sind. Die Ausbeuten sind höher als nach dem älteren Verfahren. (D. R. P. Anm. F. 28 592. Kl. 22c. Einger. d. 10./10. 1909. Ausgel. d. 6./6. 1910.) Kn. [R. 2055.]

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. Verfahren zur Darstellung von gelben Wollfarbstoffen, darin bestehend, daß man 1-o-m-Dichlor-p-sulfo-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit den Diazoverbindungen von Anilinsulfosäuren, deren Homologen und Chlorsubstitutionsprodukten kombiniert. —

Die Farbstoffe zeigen eine starke Verschiebung der Nuance nach Grüngelb, ähnlich dem aus 1-o-Chlor-m-sulfo-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure und o-Chlordiazobenzol-m-sulfosäure entstehenden Farbstoff nach Pat. 198 708, den sie aber an Lichtechtheit weit übertreffen. Die als Ausgangsmaterial dienende Pyrazolonverbindung wird durch Kondensation von 2.5-Dichlorphenylhydrazin-4-sulfosäure mit Acetessigester erhalten. (D. R. P. 222 405. Kl. 22a. Vom 10./5. 1908 ab.) Kn. [R. 1884.]

Soc. Anon. des Matières colorantes et Produits chimiques de St. Denis, Paris. Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes unter Benutzung des durch gleichzeitige Oxydation von Paraphenyldiamin und Phenol entstehenden Indophenols, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelung in wässriger Lösung bei Gegenwart eines Mangansalzes vorgenommen wird. —

Während aus p-Amino-p₁-oxydiphenylamin in der Schwefelschmelze in verschiedener Weise blaue Farbstoffe erhalten werden konnten (Pat. 116 337, 179 884), wurden aus dem von Paraphenyldiamin und Phenol abgeleiteten Indophenol bisher nur grauviolette bzw. blauschwarze Farbstoffe erhalten (franz. Pat. 315 669, 328 110). Nach vorliegendem Verfahren läßt sich auch aus dem Indonilin des Phenols durch die nuanceverschiebende Einwirkung der Mangansalze ein indigoblau färbendes Produkt erhalten. (D. R. P. 222 406. Kl. 22d. Vom 6./12. 1908 ab.) Kn. [R. 1883.]

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. Verfahren zur Darstellung von leicht verküppbarem Tri- und Tetrabromindigo, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine Suspension von Indigo bzw. Mono- und Dibromindigo in Oxalsäurediäthylester bei erhöhter Temperatur entsprechende Brommengen einwirken läßt. —

Während durch Bromierung bei höherer Temperatur und mit aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen als Lösungsmittel (Pat. 193 438) Tri- und Tetrabromindigo in Kryställchen erhalten werden, die sich schwer verküppen lassen und bei Anwendung von Eisessig, Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol als Verdünnungsmittel (Pat. 208 471) ein bedeutender Überschuß an Brom erforderlich ist, erhält man nach vorliegendem Verfahren mit annähernd theoretischen Brommengen bei relativ niedriger Reaktionstemperatur in fast quantitativen Ausbeuten den Tri- bzw. Tetrabromindigo in voluminöser, amorpher, leicht verküppbarer Form. (D. R. P. Anm. C. 18 785. Kl. 22e. Einger. d. 24./1. 1910. Ausgel. d. 6./6. 1910.) Kn. [R. 2057.]

II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

M. Lehmann. Neuere Mercerisierverfahren. (Z. f. Farb. Ind. 9, 157—161. 15./5. 1910. Berlin.) Verf. bespricht das Verfahren von Heberlein & Co.

in Wattwill, pflanzliche Fasern in losen Zustand unter Anwendung einer Schleudertrommel zu mercerisieren (D. R. P. 204 512), das Verfahren von C. A h n e r t in Chemnitz, das mit einer besonders zubereiteten Laugenlösung arbeitet, die leicht in die Baumwolle eindringt und jede Bewegung der Faser ausschließt (D. R. P. 209 428), ferner das Verfahren von H ö m b e r g und P o z n a n s k i zur Erzielung reliefartiger Muster auf glatten Geweben (D. R. P. 177 979) und schließlich die Verfahren von O. V e n t e r zum Reinigen der Mercerisierlauge durch Kalk (D. R. P. 211 566), von P. K r a i s und M. P e t z o l d (D. R. P. 216 622), die Kalk und Strontian oder Baryt verwenden, und von L. W a l l a c h zum Eindampfen der bei der Mercerisierung gewonnenen Abwässer (D. R. P. 202 789). *rn.* [R. 2084.]

W. Minajeff. Über die mercerisierende Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und konz. Chlorzinklösung auf Baumwolle. (Mitt. aus dem Lab. f. Faser- und Farbstoffe des Polytechn. Inst. K.-A. II, Kiew. Z. f. Farb. Ind. 9, 65, 1910.) Indigomengen, welche von gewöhnlichen und mercerisierten Fasern aufgenommen werden, stehen im Verhältnis 100 : 140. Die von den mit konz. Schwefelsäure bearbeiteten Fasern absorbierten Indigomengen sind bedeutend größer als diejenigen bei gewöhnlichem Gewebe, und zwar übertreffen sie dieselben ungefähr 3—4mal, 100 : 300, 100 : 400 Das mit konz. Chlorzinklösung 64° Bé. bearbeitete Gewebe erhöht seine absorbierenden Eigenschaften für Leukoverbindungen in kaum erheblichem Grade.

Massot. [R. 1754.]

W. Minajeff. Zur Theorie der Färbvorgänge (Farbstoffanlehnungsvermögen der Faserstoffe und Homogenität der Färbungen als Hauptmerkmale der echten Farben. (Mitteilungen aus dem Lab. für Faser- und Farbstoffe des Polytechn. Inst. Kaiser Alexander II. zu Kiew. Z. f. Farb. Ind. 9, 129, 1910.) Die Kompliziertheit und Verschiedenartigkeit der Färboperationen weist noch nicht unbedingt auf eine Verschiedenartigkeit der Prozesse, die in der Faser vorgehen, hin. Das Aufstellen eines gemeinsamen Gesichtspunktes ist möglich. Dazu bedarf man eines völligen Klarwerdens über alle Färbemethoden, die gegenwärtig angewandt werden, und einer Schätzung derselben vom Standpunkt des Verhaltens der Faser zum angewandten Farbstoff. Auf diesem Wege gelingt es, alle Färbmethoden in zwei Gruppen einzuteilen, in eine solche, bei welcher die Faser wirklichen Anteil am Färben nimmt, und eine andere, wo sie ganz indifferent bleibt. Die erste Reihe bezeichnet der Verf. als wahre Färbungen, die zweite als Pseudofärbungen.

Massot. [R. 1753.]

[B.] Verfahren, um in Wasser unlösliche Farbstoffe in feine Verteilung zu bringen, darin bestehend, daß man die fertigen Farbstoffe oder die zu ihrer Darstellung dienenden Lösungen bzw. Suspensionen der Komponenten oder Leukokörper

mit Sulfitcelluloseablauge oder mit einer Mischung, die mehr oder minder vollständig die in der Sulfitcelluloseablauge befindlichen Stoffe enthält, behandelt. —

Während bisher die feine Verteilung von Farbstoffen nur mittels umständlicher und häufig mit Substanzverlust verbundener Operationen erzielt werden konnte, wird sie nach vorliegendem Verfahren in bequemerer und billiger Weise erreicht. Sie kann in manchen Fällen so weit gesteigert werden, daß der Farbstoff eine kolloidale Form annimmt. Er löst sich infolgedessen sehr leicht und kann bei der Verwendung als Pigmentstoff besonders gut in die Poren der zu färbenden Stoffe eindringen, wodurch seine Ausgiebigkeit und Echtheit erhöht wird. (D. R. P. 222 191. Kl. 8m. Vom 5./3. 1909 ab.) *Kn.* [R. 1875.]

Mertens & Co., G. m. b. H. in Elqn., Charlottenburg. Verfahren, die Wurzelsubstanz von Amorphallusarten bzw. deren Schleimstoffe wasserunlöslich zu machen. Weitere Ausbildung des durch Patent 207 636 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wurzelsubstanz mit Ammoniak oder dessen Salzen, oder mit Salzen der Alkalien mit organischen Säuren, wie Kohlensäure, Essigsäure usw., bei beliebiger Temperatur behandelt. —

Man erhält, ebenso wie nach dem Hauptpatent und dem älteren Zusatzpatent mittels Kali- bzw. Natronlauge, auch hier wasserunlösliche Produkte.

Desgleichen. Weitere Ausbildung des durch Patent 207 636 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man anorganische Salze, insbesondere basische oder Gemische normaler anorganischer Salze mit Alkalien oder mit Ammoniak, soweit diese Gemische löslich sind, verwendet. —

Man erhält ebenso wie nach dem Hauptpatent und den Zusatzpatenten wasserunlösliche Produkte. (D. R. P. 222 153 u. 222 154. Kl. 22g. Vom 14. u. 17./2. 1909 ab. Zusätze zum Patente 207 636 vom 20./11. 1907. Diese Z. 22, 695 [1909]. Früheres Zusatzpatent 208 344.) *Kn.* [R. 1867 u. 1868.]

A. Schumann. Neuere Weiß- und Buntreserveverfahren. (Z. f. Farb. Ind. 9, 114 [1910].) Die Ausführungen des Verf. beschäftigen sich mit dem D. R. P. 215 128, wonach man eine äußerst wirksame Reserve für Indigo erhält, wenn man Manganbister bei Gegenwart von Verdickungsmitteln und einem geringen Zusatz von Oxydationsmitteln auf der Faser herstellt. Es kommen weiter zur Besprechung die D. R. P. 196 685, 211 526, 200 298 u. 153 146.

Massot. [R. 1808.]

Franz Erban. Der Blaurotartikel und die Methoden seiner Herstellung seit der Einführung der Azoentwickler. (Färber-Ztg. [Lehne] 1910, 125ff.) Der Verf. gibt einen eingehenden Überblick über die einzelnen technischen Methoden, welche für die Herstellung in Frage kommen können.

Massot. [R. 1833.]

Berichtigung. In Heft 28 muß es heißen: S. 1302, linke Spalte, Zeile 26 v. u. Chonin statt Chozin. — S. 1311, linke Spalte, Zeile 34 v. o. 3 ccm statt 0,3 ccm. — S. 1329, linke Spalte, Zeile 29 v. u. C. A. Keane statt James T. Conroy.