

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 5.
(Wiss. Teil.)

4. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Erwin Schrödinger, *Der Energieinhalt fester Körper im Lichte der neueren Forschung*. Die im Anschluß an die kinetische Gastheorie u. an das Gesetz von DULONG u. PETIT entwickelte Vorstellung, daß jedem Freiheitsgrad die gleiche mittlere Wärmeenergie zukommt, erweist sich als unhaltbar, selbst wenn man die Zahl der Freiheitsgrade durch Komplexbildung variieren läßt. Nimmt man aber als Vergleichskörper statt des idealen einatomigen Gases Hohlraumstrahlung von der empirischen, d. h. der PLANCKSchen Zus., so findet man für die mittlere

Energie eines Freiheitsgrades von der Frequenz ν den Wert $h\nu/e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1$ (1). Es werden die Beziehungen dieses Ausdruckes zur Quantentheorie der Strahlung und zum NERUSTschen Wärmesatz behandelt. Schreibt man allen Freiheitsgraden des Festkörpers das gleiche ν u. jedem die mittlere Wärmeenergie (1) zu, so führt das zu einer Temp.-Abhängigkeit von C_v , welche von der neueren Experimentalforschung im allgemeinen bestätigt wird. Theoretische und experimentelle Erwägungen deuten aber auf eine Vielheit von Schwingungszahlen. Sie ergibt sich daraus, daß man die möglichen Bewegungen des festen Körpers als ganzen in Normalschwingungen zerlegt und jeder derselben wieder den Energiewert (1) zuschreibt. Schon eine verhältnismäßig rohe Abschätzung des Spektrums der Normalschwingungen klärt den C_v -Verlauf quantitativ auch für jeden thermisch einfachen Körper, für die er als Funktion von $\frac{\beta\nu}{T} = \Theta/T$ universell ist. Die charakteristische

Körperkonstante Θ von der Dimension einer Temp., die eng mit einer gewissen oberen Grenzfrequenz verknüpft ist, weist interessante Beziehungen auf, nicht nur zu den elastischen, sondern auch noch zu anderen Eigenschaften des Materials, insbesondere stimmt die Grenzfrequenz selbst mit der Frequenz etwa vorhandener Reststrahlen überein. Aber trotz der schönen Erfolge erweisen Experiment und Theorie die entwickelte Anschauung nur als vorläufige Näherung, in Strenge gültig nur für tiefste Temp. und aus vielen Gründen ausbaubedürftig. Eine strenge Theorie muß zur Berechnung des mechanischen Spektrums von unserer Kenntnis der Raumgitterstruktur der festen Materie Gebrauch machen. Die Durchführung beleuchtet Vorzüge u. Fehler der früher benutzten Näherung. Letztere liegen in der Annahme nur einer Grenzfrequenz, in der Nichtberücksichtigung der Anisotropie aller echten Festkörper, in der Nichtberücksichtigung der mechanischen Dispersion, die für höchstfrequente elastische Wellen als Folge der Gitterstruktur auftritt. Einige halbempirische Formeln lassen sich in diesem Zusammenhang formal begründen. Eine vollständige Voraussage des thermisch energetischen Verhaltens aus dem elastischen oder optischen Verhalten (Reststrahlen) allein erweist sich als theoretisch ausgeschlossen. Als eine wichtige Leistung des Ansatzes (1) erscheint es, daß er die offenkundige energetische Passivität gewisser Gruppen von Freiheitsgraden aufklärt. Bis jetzt am wenigsten geklärt ist die Rolle der Elektronen beim Aufbau des Gitters u. besonders das energetische Verhalten der freien Metallelektronen. Ein Anwachsen von C_v über den DULONG-PETITSchen Wert hinaus bei hoher Temp. würde der Theorie nicht unverständlich sein. Experimenten-

tell mit vieler Sicherheit festgestellt ist ein solches Verhalten für die ferromagnetischen Substanzen und wird hier durch die LANGEVIN-WEISSsche Theorie des Molekularfeldes gut verständlich. Eine bessere Anpassung dieser Theorie an die Raumgittertheorie erscheint aber nötig. Das quantenmäßige Verhalten der rotatorischen Freiheitsgrade führt zum Verständnis des Fehlens des Rotationseinflusses bei einatomigen Gasen, des scheinbaren Fehlens der dritten rotatorischen Komponente bei H_2 , O_2 u. N_2 , und des Fehlens des Rotationseinflusses im Festkörper. (Physikal. Ztschr. 20. 420—28. 15/9. 450—55. 1/10. 474—80. 15/10. 407—503. 1/11. 523—26. 15/11. 1919. [5/7. 1918.]) BYK.

John William Nicholson, *Emissionsspektren und Atomstruktur*. Zusammenfassender Vortrag. (Journ. Chem. Soc. London 115. 855—64. Juli. [6/3.*] 1919.) FRANZ.

James Hopwood Jeans, *Die Quantentheorie und neue Theorien über Atomstruktur*. Zusammenfassender Vortrag. (Journ. Chem. Soc. London 115. 865—71. Juli. [1/5.*] 1919.) FRANZ.

J. D. van der Waals jr., *Über die Theorie der Flüssigkeitsreibung II*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 744; C. 1919. III. 454.) Vf. betrachtet die Dichtigkeitsverteilung in einer in einem Kraftfeld strömenden Fl., speziell auch beim kritischen Punkt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1350—60. 29/3. 1919.) BYK.

Gösta Börjeson und The Svedberg, *Kolloidsynthese mittels des Wellenstromlichtbogens*. Es besteht eine große Ähnlichkeit mit der Zerstäubung der Metalle durch oszillatorische Entladungen. Wie bei dieser wächst die Zers. proportional annähernd dem Quadrat der Stromstärke. Im Dispersitätsgrad besteht kein wesentlicher Unterschied gegenüber den üblichen Verff. (Kolloid-Ztschr. 25. 154—58. Okt. [4/6.] 1919. Upsala, Phys.-Chem. Inst.) LIESEGANG.

A. Smits, G. L. C. la Bastide und J. A. van den Anandel, *Über die Erscheinung der anodischen Polarisation. I*. Die Erscheinung wird nach einer photographischen Registriermethode an Fe , Ni , Ag , Cr u. Cu nachgewiesen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1253—59. 29/3. [27/3.] 1919. Amsterdam. Univ.-Lab. f. allg. u. anorgan. Chemie.) BYK.

A. Smits, *Über die Erscheinung der anodischen Polarisation II*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt eine Theorie der Erscheinung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1260—63. 29/3. [27/3.] 1919. Amsterdam. Univ.-Lab. f. allg. u. anorgan. Chemie.) BYK.

G. Nordström, *Anmerkung über die Nichtstrahlung einer elektrischen Ladung, die sich gemäß einer Quantenbedingung bewegt*. Nach den Rechnungen des Vfs. fordert die Elektrodynamik nicht unbedingt Ausstrahlung, wenn die Bewegung periodisch ist. Das gilt auch noch, wenn die Bewegung nicht rein periodisch ist, sondern aus einer Planetenbewegung mit Perihelverschiebung besteht. Zu einer unmittelbaren Anwendung auf das BOHRsche Modell kommt Vf. allerdings nicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 67—72. 31/5. [18/4.] 1919. Leiden.) BYK.

F. W. Aston, *Versuche mit perforierten Elektroden über die Natur der Entladung in Gasen bei niedrigem Druck*. Zur Beurteilung des Einflusses der Kathode auf die Länge des CROOKESSchen Dunkelraumes ist es wünschenswert, zu messen, welcher Teil des Gesamtstromes, der durch das Entladungsrohr geht, auf die Oberfläche der Kathode durch darauf fallende positive Ionen gebracht wird. Das für diesen Zweck konstruierte Entladungsrohr besaß zwei flache Zn-Scheiben als Elektroden, die einen langen Schlitz enthielten. Die Ladung, die diesen Schlitz durchsetzte, wurde in einem dahinter befindlichen FARADAYSchen Zylinder aufgefangen und gemessen. Verss. mit H_2 , N_2 , O_2 zeigten, daß etwa die Hälfte des auf die Kathode fallenden Stromes dorthin durch positiv geladene Teilchen trans-

portiert wird. Verss., die Geschwindigkeitsverteilung innerhalb des Stromes der positiven Teilchen zu bestimmen, führten zu keinem rechten Ergebnis. Wurde die perforierte Elektrode als Anode benutzt, so ergab sich eine Beziehung zwischen dem Strom und der Entfernung von Kathode und Anode. Wenn nämlich die Entfernung im arithmetischen Verhältnis wächst, nimmt der Strom, der durch die Kathodenstrahlen in den FARADAYSchen Zylinder transportiert wird, geometrisch ab. Bei Erhöhung der Stromstärke u. nicht zu großer Elektrodenentfernung zieht sich die positive Säule zusammen, während sich das negative Glimmlicht ausbreitet. Vf. gibt einige Beobachtungen über das positive Anodenglimmlicht. Die Entfernung, bei welcher das Anodenglimmlicht gerade verschwindet, konnte auf 1%, bestimmt werden. Die Verss. wurden in N_2 angestellt. Das Spektrum des Anodenglimmlichtes ist wesentlich verschieden von dem des Kathodenglimmlichtes, da das erstere ausschließlich aus Banden, das letztere aus Linien besteht. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 96. 200—10. 9/10. [22/5.] 1919. Univ. Cambridge.) ВУК.

G. Borelius, *Über Thermokräfte in einem chemisch homogenen Leiterkreise. Bearbeitungs- und Oberflächenerscheinungen.* Wenn man den Einfluß eines Magnetfeldes auf die thermoelektrische Stellung eines Metalles ausschließt, kann man die Beobachtungen über Thermokräfte an chemisch homogenen, aber mechanisch heterogenen Leiterkreisen in drei Gruppen teilen, nämlich temporäre u. nachbleibende Änderungen der Thermokraft durch Druck u. Zug, die Änderung der Thermokraft hervorgerufen durch mechanische Bearbeitung wie Ziehen, Walzen usw. oder umgekehrt durch thermische Behandlung der Metalle, Thermokräfte hervorgerufen durch Asymmetrie der Temperaturgefälle, z. B. solche bei der Berührung ungleich warmer Drähte oder bei Einschnürungen. BENEDICKS hat auch eine Umkehrung der letzteren Erscheinung bei durch den elektrischen Strom erzeugter Erwärmung, bezw. Abkühlung an den Seiten der Einschnürung beobachtet (Rev. de Métallurgie 15. 329; C. 1919. I. 326). Dadurch ist unter den verschiedenen Hypothesen, die zur Erklärung der Erscheinungen der dritten Gruppe aufgestellt worden sind, die Annahme einer Abhängigkeit der Thermokraft von dem Temperaturgradienten wieder aktuell geworden. Keine der vorliegenden Hypothesen für die Bearbeitungs- u. Berührungserscheinungen erscheint als experimentell hinreichend gut begründet, und zwar wegen des Mangels an allseitigen quantitativen Messungen. Vorläufige Verss. ergaben, daß die Änderung der Thermokraft, die bei der Erhitzung eines bearbeiteten Metalles eintritt, oft eine recht verwickelte Funktion der Erhitzungstemperatur, sowie der Erhitzungsdauer ist. Diese Komplikation ist wahrscheinlich einer chemischen Einw. der Atmosphäre, Absorption oder Abgabe von Gasen zuzuschreiben. Will man die Thermokraftänderungen der rein mechanischen Einww. auf chemisch unveränderte Metallpräparate verfolgen, so muß man von dem schon erhitzten Metall ausgehen und den Einfluß verschiedener Bearbeitung untersuchen. Wird ein erhitzter weicher Draht auf immer kleinere Dimensionen ausgewalzt oder ausgezogen, so ändert sich seine Thermokraft erst verhältnismäßig stark, bei weiter getriebener Bearbeitung erreicht sie einen konstanten Grenzwert, vorausgesetzt, daß die Querdimensionen nicht so klein geworden sind, daß sich Oberflächenerscheinungen störend bemerklich machen. Untersucht wurden gezogene Drähte, sowie parallele und senkrecht zu ihrer Längsrichtung ausgewalzte Bänder. Das Ausgangsmaterial, auf das die Thermokräfte bezogen sind, war bei *Al*, *Ag*, *Cu*, *Au*, *Pb*, *Zn*, *Cd* u. *Sn* in einem Tiegelofen zum F. erhitzt; *Ni* u. *Fe* wurden in Drahtform elektrisch abgeschmolzen, *Pt* und *Konstantan* in der Gebläseflamme erhitzt. Die Bearbeitung war mit Ausnahme des besonders hartbearbeiteten *Ni* nahezu vollständig. Bei *Ni* und *Fe* war die Thermokraft nach der Bearbeitung zeitlich veränderlich. Die dem regulären System angehörigen Krystalle, das sind alle erwähnten mit Ausnahme von *Zn*, *Cd*, *Sn* und *Konstantan*, bekommen bei voll-

ständiger Bearbeitung dieselbe Änderung der Thermokraft, wenn sie gezogen und parallel oder senkrecht gewalzt werden. Verunreinigungen spielen dabei eine große Rolle. Es ist metallographisch und molekulartheoretisch von Interesse, zu wissen, ob neben Umorientierungserscheinungen, deren Existenz für nicht regulär kristallisierende und unreine reguläre Kristalle sich zeigt, noch strukturelle thermoelektrische Variationen durch die Bearbeitung hervorgebracht werden können. Es ließ sich feststellen, daß die beobachteten Einw. der Bearbeitung bei einem regulär kristallinischen Metall zum überwiegenden Teile einer isotropen Änderung der Thermokraft zuzuschreiben sind. Es wurde gelegentlich beobachtet, daß die Thermokraft zwischen einem geglühten Fe-Draht u. einem daraus gewalzten Bande mit der Zeit abnahm. Eine nähere Unters. ergab, daß die Abnahme ausschließlich dem kaltbearbeiteten Material zuzuschreiben war und mit dessen Dicke stark variierte. Eine ähnliche Wrkg. wurde auch bei Ni gefunden. Die Vers. an Fe zeigen, daß die Wrkg. von der Oberfläche ausgeht. In endlichen Zeiten macht sich die Wrkg. nur in mäßiger Tiefe von der Größenordnung 0,1 mm geltend. Die direkt beobachteten Änderungen der Thermokraft, die der Erhitzung eines harten Drahtes auf verschiedene Temp. folgen, sind im allgemeinen recht komplizierte Temperaturfunktionen. Mit Hilfe von Diagrammen wurden die reversiblen und irreversiblen Effekte an Ag, Au und Pt in ihrer Abhängigkeit von Erhitzungstemperatur, Dauer und relativer Randlänge untersucht. Der reversible Effekt erreicht schon bei 400° sehr schnell seinen Maximalwert und wird von da an konstant. Die Konstanz ist bei Ag sehr ausgeprägt. Die scheinbaren Änderungen mit Temp. u. Zeit, die besonders bei Au hervortreten, sind wahrscheinlich sekundäre Wrkge. der irreversiblen chemischen Einflüsse der Erwärmung. Der reversible Effekt ist bei Ag bei 200° zeitlich veränderlich. Die Temperaturabhängigkeit der reversiblen isotropen Veränderung läßt vermuten, daß sie durch die Ausbildung der Gleitebenen bei der Bearbeitung und umgekehrt durch die Rekrystallisation bei der Erwärmung bedingt sind. Die Messung der Thermokraft als Funktion der Erwärmungstemperatur bei Ni in der Nähe des Umwandlungspunktes von etwa 320°, bei Fe in der Nähe des Umwandlungspunktes bei etwa 770 und 890° und bei Sn um 161° ergab, daß die Umwandlungstemperaturen in den Thermokraft-Temp.-Diagrammen als scharfe Spitzen hervortreten. Diese Erscheinung stellt eine einfache und scharfe Methode zur Best. von Umwandlungspunkten von Metallen und vielleicht auch Legierungen dar. Vorläufig werden einige Messungen an Fe und Ni mitgeteilt. Bei den quantitativen Beobachtungen über Thermokräfte bei der Berührung ungleich warmer Drähte desselben Metalles wurden die Berührungseffekte im allgemeinen in der Weise untersucht, daß die Drähte zuerst federnd aneinander gelegt und dann allmählich entfernt wurden. Das unmittelbar vor dem Kontaktbruch erreichte Maximum ist, da es die Thermokraft in der äußeren Oberflächenschicht angibt, von besonderem Interesse. Die Oberfläche des gezogenen Materials ist gegen die inneren Teile bei Ag u. Au negativ, bei Pt positiv. Eine Abhängigkeit der Berührungserscheinungen von den irreversiblen Änderungen in der Oberflächenschicht findet sich auch bei den zeitlichen Veränderungen bei Pt wieder. Nach MAGNUS soll es nicht möglich sein, durch bloße Asymmetrie der Temperaturgefälle Thermokräfte außerhalb des Magnetfeldes hervorzurufen. Eine Diskussion der Beobachtungen des Vfs. spricht für die Richtigkeit dieses negativen Satzes. Dadurch erhalten die erwähnten Beobachtungen von BENEDICKS, die eine positive Antwort auf die Frage von MAGNUS nahelegen, eine isolierte Stellung. (Ann. der Physik [4] 60. 381—404. 18/11. [Juni] 1919. Lund, Physikalisches Inst. der Universität.)

BYK.

L. S., Ornstein und F. Zernike, *Die Hysteresiskurve von Kristallaggregaten*. Nach WEISS läßt sich die Hysteresiskurve des Fe durch Annahme eines Aggre-

gates von kleinen Krystallen erklären. Vf. gibt eine Verbesserung der Ableitung, mit Hilfe deren WEISS die Eigenschaften des *Pyrrhotins* hat darstellen können, durch Einführung der entmagnetisierenden Kraft. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1477—80. 3/5. 1919.) BYK.

T. van Lohuizen, *Der anomale Zeeman-Effekt*. Die mathematische Ableitung zeigt, daß in den vorliegenden Beobachtungen Andeutungen für die Gültigkeit des Kombinationsprinzips auch für den anomalen ZEEMANSchen Effekt sich finden. Die Sequenzen verändern sich im Magnetfeld unabhängig voneinander, und der wahrgenommene ZEEMANSche Effekt ist die Kombination beider Veränderungen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 53—63. 31/5. [7/5.] 1919. Den Haag.) BYK.

K. F. Niessen, *Theorie einer Methode zur Ableitung der Energieverteilung in einem engen Spektralgebiete aus der im Interferometer wahrgenommenen Energieverteilung*. Die Auseinandersetzungen beziehen sich hauptsächlich auf das Interferometer von MICHELSON. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 87—110. 31/5. 1919. Utrecht.) BYK.

H. Ambronn, *Über die akzidentelle Doppelbrechung im Celloidin und in der Cellulose*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 20. 173; C. 1917. II. 356). Die Erscheinungen der akzidentellen Doppelbrechung können als eine Bestätigung der NÄGELISchen Theorie der kristallinen Micelle angesehen werden, wobei diese aus einer sehr großen Anzahl Moleküle aufgebaut ist. Die Micelle kann bei der Nitrierung sowohl im ganzen rasch angegriffen wie auch langsam teilweise abgebaut werden. Für die Auffassung von NÄGELI spricht auch der starke Dichroismus, den sowohl natürliche Fasern wie die bleibenden gedehnten Celloidin- und Cellulosestreifen bei geeigneter Färbung zeigen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919. 299—320. 28/3. 1919. Jena, Univ.-Inst. für Mikroskopie.) BYK.

Hermann Senftleben und Elisabeth Benedict, *Über die Beugung des Lichtes an den Kohlenstoffteilchen leuchtender Flammen*. (Ann. d. Physik [4] 60. 297—323. 18/11. [30/5.] 1919. — C. 1919. III. 147.) BYK.

C. A. Crommelin, J. Pascios Martinez und Kamerlingh Onnes, *Isothermen einatomiger Stoffe und ihrer binären Gemische XIX. Isothermen von Neon zwischen + 20° und — 217°*. Die Messungen sind so weit gefördert, daß sie ein abgeschlossenes Bild der Ne-Isothermen geben. Die Drucke gehen bis zu ungefähr 90 Atmosphären und die Temp. von + 20° bis zu — 217°. Vf. berechnen auf Grund der Messungen die Virialkoeffizienten, d. h. die Koeffizienten in der empirischen Zustandsgleichung, die $p \cdot v$ als Funktion der D . bei konstanter Temp. darstellt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1316—26. 29/3.) BYK.

A. Byk, *Die Integration der thermodynamischen Differentialgleichung von Helmholtz nach dem Nernstschen Wärmetheorem*. In dem Integral, das sich nach dem NERNSTschen Wärmetheorem für die maximale Arbeit ergibt, fehlt zunächst eine untere Grenze. Diese erweist sich als im allgemeinen komplex. Die Lehre von den Integralen mit komplexen Variablen gestattet alsdann, die maximale Arbeit als Flächeninhalt zu deuten. Dies wird in zwei Einzelfällen durchgeführt. (Physikal. Ztschr. 20. 505—12. 15/11. [24/6.] 1919. Berlin.) BYK.

J. Eggert, *Einführung in die Grundlagen des Nernstschen Wärmetheorems*. Die Übersicht ist hauptsächlich für Mediziner bestimmt, für die in den biochemischen Rkk. ein Anwendungsgebiet des Wärmesatzes vorliegt. Die Temperaturabhängigkeit der Atomwärmen, das DULONG-PETITSche Gesetz u. die Abweichungen davon werden auseinandergesetzt. Den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik wird das NERNSTsche Wärmetheorem als dritter Hauptsatz in der Form zur Seite gestellt, daß eine Vorrichtung unmöglich sein soll, die einen Körper der Wärme vollständig

beraubt. Die Temperaturabhängigkeit chemischer Rkk. und die Bedeutung der spezifischen Wärme für diese Abhängigkeit wird am Beispiel der Umwandlung des S auseinandergesetzt. Die Affinität chemischer Rkk. wird mit Hilfe der freien Energie definiert und an elektrischen Beispielen erläutert. Vf. zeigt die Konstruktion der A-Kurve von der U-Kurve aus und gibt auch die mechanische Konstruktion dieser Kurve an. (Naturwissenschaften 7. 883—89. 21/11. 917—21. 28/11. 1919. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

G. Tammann, *Über den Einfluß des Druckes auf die Explosionstemperatur.* Der Explosivstoff wurde in einem kleinen, an einem Ende offenen Glasröhrchen in einen mit Hg gefüllten Stahlzylinder gebracht. Dieser war mit einem Federmanometer und eine Hochdruckpumpe verbunden. Der Stahlzylinder mit dem Explosivstoff tauchte in ein Ölbad, welches durch einen rotierenden Rührer gerührt wurde. Die Temp. des Bades wurde von Minute zu Minute beobachtet, während das Bad erwärmt wurde. Tabellarisch werden angegeben die Erhitzungsgeschwindigkeit in Graden pro 10 Minuten vor Erreichung der Explosionstemp., die Mengen des Explosivstoffs, der Druck und die Temp., bei denen die Explosion eintrat, die Differenz der Drucke vor und nach der Explosion, der plötzliche Druckanstieg während der Explosion. Die Explosionstemp. des feuchten Nitroglycerins schwanken ziemlich stark bei demselben Druck, nämlich um 5°, 9° und 5°. Eine Drucksteigerung um 2500 kg/qcm scheint die Explosionstemp. um 8,4° zu erniedrigen, doch liegt dieser Einfluß noch in den Grenzen der Schwankungen. Bei trockenem Nitroglycerin sind diese Schwankungen geringer, aber auch hier ist ein deutlicher Einfluß des Druckes auf die Explosionstemp. nicht ersichtlich. Bei Tetranitromethan + Bzl. (2 Mol. + 1 Mol.) ist noch weniger als beim Nitroglycerin mit Sicherheit ein Einfluß des Druckes auf die Explosionstemp. festzustellen. Bei Tetranitromethan + Naphtalin (2 Mol. + 1 Mol.) steigt bei einer Drucksteigerung von etwa 2000 kg/qcm die Explosionstemp. um 5,7°. Der Druckeinfluß auf die Explosionstemp. d. Explosivstoffe wird bestimmt durch den Druckeinfluß auf das Wärmeleitvermögen des Explosivstoffs und seiner Umgebung und durch Änderung der chemisch-kinetischen Bedingungen, wie die Vergrößerung der Zahl molekularer Zusammenstöße bei isothermer Drucksteigerung infolge der Volumvermehrung des Sprengstoffs. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919. 220—24. 20/6.) BYK.

B. Anorganische Chemie.

W. Steubing, *Eine diamagnetische Erscheinung in leuchtendem Stickstoff und magnetisches Verhalten seiner Bandenspektren.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 58. 55; C. 1919. I. 425.) Es handelt sich hier weniger um das Studium spektraler Änderungen durch das Magnetfeld als um die Feststellung, ob und wie der durch Entladungen dissoziierte und ionisierte N₂ in seinen einzelnen Molekülkategorien, bezw. Elektrizitätsträgern magnetischen Einflüssen unterliegt. Neben der Feststellung der diamagnetischen Erscheinung ergaben sich dabei gewisse Anhaltspunkte für die Frage nach der Natur der Träger der einzelnen Bandenspektren. Die Unters., die auf das sichtbare Spektrum beschränkt blieb, bezog sich auf Bandenspektren, die hauptsächlich in der positiven Säule des Gleichstroms auftreten und anerkanntermaßen dem N₂ als Träger zugeschrieben werden. Da es von besonderer Bedeutung war, die Spektren bei verschiedenen Ordnungen zu studieren, waren die Maximaldimensionen der Entladungsröhren durch die Durchbohrungen der Magnetpole vorgeschrieben. Um für die Entladung störende magnetische Einflüsse auf die Kathode und Anode auszuschließen, waren die Röhren sehr lang (60—80 cm). Als Gasfüllung diente aus Ammoniumnitrit erzeugter N₂ und späterhin, da sich keine Unterschiede zeigten, Bombenstickstoff, der über P₂O₅ getrocknet, durch sublimiertes K₂O₂-frei gemacht wurde u. nur geringe Mengen von A enthielt, die die Unters. nicht

beeinträchtigen. Lästig war bei längeren Expositionen Selbstevakuierung der N_2 -Röhren, die die Konstanz des Gasdrucks beeinträchtigte. Bei allen Verss. zeigte die positive Säule des N_2 keine Schichtung, was für die Unters. der magnetischen Einw. von Vorteil ist. Es wurden Beobachtungen ohne Magnetfeld, mit transversalem Magnetfeld und mit longitudinalem Magnetfeld angestellt. Wählt man die Versuchsbedingungen im longitudinalen Felde so, daß die Gasmoleküle unbehindert durch die Dimensionen der Entladungsröhre, bzw. durch ihre Wandungen den magnetischen Kräften folgen können, so zeigt sich beim Einsetzen einer abgeflachten Kugel in das Interferium ein blaues Leuchten, das diamagnetische Ursache hat. (Physikal. Ztschr. 20. 512—19. 15/11. [5/7.] 1919. Aachen, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.)

Byk.

André Sanfourche, *Der Kreislauf der Oxydation des Stickoxyds in Gegenwart von Wasser*. Die Rk. von NO mit überschüssiger Luft (Verhältnis $NO + O_2$) in Ggw. von H_2O oder HNO_3 verschiedener Konz. von 10° Bé. bis $33,5^\circ$ Bé., sowie die Oxydation von N_2O_3 durch HNO_3 von 40° und von 48° Bé. sind untersucht worden. Die Temp. wurde hierbei auf etwa 50° gehalten. Es ergab sich, daß bei der Oxydation von NO in Ggw. von H_2O und verd. HNO_3 als Zwischenprod. N_2O_3 entsteht, das sich mit H_2O innerhalb von 2 Sekunden umsetzt nach der Gleichung: $3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO$, während die Oxydation von N_2O_3 zu N_2O_4 nicht eintritt, da sie viel langsamer verläuft. Es wird also immer $\frac{2}{3}$ des NO zurückgebildet, das von neuem in die Rk. eintritt. Bei Anwendung von HNO_3 über 33° Bé. wird ein großer Teil des Gases über N_2O_3 hinaus zu N_2O_4 oxydiert, und zwar durch Einw. der HNO_3 . Die B. von N_2O_4 im selben Verhältnis wird nämlich auch ohne Sauerstoff, nur durch Oxydation des N_2O_3 mit HNO_3 von 40° Bé. erreicht. Diese Rk., die umkehrbar ist, verläuft nach der Gleichung: $2HNO_3 + N_2O_3 = 2N_2O_4 + H_2O$, und zwar fast quantitativ in der Richtung nach rechts bei Anwendung einer HNO_3 von 48° Bé. (94% (HNO_3)). Als Umkehrung dieser Rk. kann die folgende betrachtet werden: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$, da wegen der Zers. von HNO_2 die rechte Seite nur ein Übergangstadium darstellt. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein für eine Konz. der HNO_3 von ca. 50%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 401—4. 24/2. [17/2.*] 1919.)

BISTER.

Crommelin, *Versuche über Druckabfall, Dichte und Verdampfungswärme des Argons*. Aus den Messungen ergibt sich die Verdampfungswärme des Argons bei $-185,5^\circ$ oder $T = 86,5^\circ$ zu $69,4$ WE. Die Werte für Druckabfall und D. sind für zahlreiche Temp. in Tabellenform zusammengefaßt. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 11. 81—83. Nov. 1919. Leiden, Physikal. Vers. Anst.)

SPLITTGERBER.

W. H. Keesom, *Die Verdampfungswärme des Wasserstoffs*. Gegenüber der von DEWAR für die Verdampfungswärme des H gefundenen Zahl 123 WE. gelangt Vf. zu den Zahlen 108,5—113,2, deren größere Wahrscheinlichkeit durch theoretische Ableitungen gestützt wird. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 11. 83. Nov. 1919. Leiden, Physikal. Vers. Anst.)

SPLITTGERBER.

A. Smits, *Metalle und Nichtmetalle*. Durch Betrachtungen über die Einstellung des innerlichen Gleichgewichtes in Metallelektroden kommt Vf. zu der Auffassung, daß auch das Cl-Atom die Fähigkeit besitzt, Elektronen sowohl abzuspalten wie anzunehmen, und daß beide Prozz. nacheinander verlaufen. Man kommt so zu einer Unterscheidung von Metallen und Nichtmetallen, die sich auf quantitative Unterschiede bei der Abspaltung von Elektronen gründet, und zweitens auf die unterschiedliche Löslichkeit der positiven und der negativen Ionen beider Arten von Substanzen. Die Löslichkeit der negativen Ionen überwiegt bei den Nichtmetallen derartig die der positiven bei den Metallen, daß praktisch die schwerlöslichen Ionengattungen ganz außer Betracht bleiben. Dagegen ist bei den zwischen den Metallen und Nichtmetallen liegenden Elementen, wie J, S, Se, Te, As u. Sb,

mit beiden Sorten von Ionen zu rechnen. Durch kathodische Polarisation nimmt der Löslichkeitskoeffizient eines Nichtmetalles ab, und sein elektrisches Potential wird dadurch weniger stark positiv. Durch anodische Polarisation wird der umgekehrte Effekt erzielt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1470—76. 3/5. [10/4.] 1919. Amsterdam, Lab. f. allgem. u. anorg. Chemie an d. Univ.)

BYK.

G. Tammann, Über Anlauffarben von Metallen. Die Metalle überziehen sich soweit sie Anlauffarben zeigen, mit Oxydhüten, deren Verdickungsgeschwindigkeit aus der Änderung der Anlauffarben mit der Zeit bestimmt werden kann. Einige Metalle zeigen auch im Joddampf Anlauffarben, und zwar schon bei gewöhnlicher Temp. Zur Auffindung des Gesetzes der Verdickungsgeschwindigkeit empfiehlt sich dieser Vorgang aus experimentellen Gründen. Die isotherme Verdickungsgeschwindigkeit hängt nur von dem Diffusionskoeffizienten des Jods in der das Ag bedeckenden Ag-J-Schicht ab. Für den isothermen Vorgang folgt hieraus eine parabolische Abhängigkeit der Dicke von der Einwirkungszeit. Die vom Vf. entwickelte u. von der Erfahrung bestätigte Theorie hat mit der NERNST'schen Theorie des Auflösungsvorganges den Grundgedanken gemein. Der eigentliche chemische Vorgang verläuft sehr viel schneller als der Diffusionsvorgang, der in dem einen Falle das Agens an das Metall durch eine sich stetig verdickende Schicht der Reaktionsprodd. führt und der im anderen Falle die Reaktionsprodd. von der Oberfläche des sich auflösenden Stoffs durch eine Schicht unveränderlicher Dicke fortführt. Die quantitativen Gesetze, welche die Anlauf- und Auflösungsgeschwindigkeit beherrschen, sind entsprechend dem verschiedenen Verhalten der Schicht der Reaktionsprodd. verschieden. Bringt man in einen mit H_2SO_4 beschickten Exsiccator einige Jodkrystalle, so beobachtet man eine Einw. des Joddampfes, die zur Entstehung von Oberflächenfarbe führt, nur beim *Ag*, *Cu*, *Pb* u. *Tl*. *Bi* und *Sb* werden bald dunkel gefärbt, u. auf ihrer Oberfläche bildet sich ein feiner, dunkler Staub. Ähnlich verhält sich *Sn*, auf dem sich eine gelbe, wenig zusammenhängende Schicht bildet. Auf *Fe*, *Co*, *Ni* und *Mn* entstehen nach wenigen Minuten Pünktchen, die außerhalb des Exsiccators schnell zu Tröpfchen anwachsen, weil die entstehenden Jodide den Wasserdampf anziehen. Gleichmäßiger, aber sehr viel langsamer, ist die Einw. auf *Zn* und *Cd*; auf *Cr* ist sie zweifelhaft. Bei den Metallen, bei denen sich Oberflächenfarben bilden, kann die Geschwindigkeit der Verdickung der die Farben verursachenden Schicht bestimmt werden, wenn man für eine unveränderl. Konz. des Joddampfes Sorge trägt. Zur Herst. einer unveränderlichen Jodkonz. wird Luft durch eine bestimmte Jodlg. geleitet u. die nach einer bestimmten Zeit entstandene Anlauffarbe mit einer Tabelle verglichen, die den Zusammenhang zwischen Schichtdicke u. Anlauffarbe angibt. Man kann einem Ag-Streifen drei verschiedenen gegenüber dem Jod sich verhaltende Oberflächen geben, nämlich entweder die ursprüngliche nach dem Walzen gereinigte, die ganze blanke, geschmolzen gewesene mit großen Krystalliten und die ganz raue, mit vielen kleinen dendritischen Kryställchen. Die Anlauferscheinungen beim *Cu* sind denen beim *Ag* mit derselben Oberflächenbeschaffenheit sehr ähnlich. Da der Brechungsexponent des *CuJ* nicht bekannt ist, können die Dicken der den beobachteten Farben entsprechenden Luftschichten nicht auf die Dicken der *CuJ*-Schichten reduziert werden. In manchen Temperaturgebieten ist die Verdickungsgeschwindigkeit der Anlaufschicht unabhängig von der Temp. Das gleiche gilt auch von der Anlaufgeschwindigkeit von Stahl, für den Vf. Rechnungen nach Verss. von L. LÖWENHERZ anstellt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919. 225—36. 16/5. 1919.)

BYK.

A. Duffour, Über das Hexahydrat des Magnesium-Kalium-Doppelchromats. Das Salz $MgK_2(CrO_4)_3 \cdot 6H_2O$, das bisher nicht beschrieben worden ist, obgleich man sich wegen seiner voraussichtlichen Isomorphie mit den Magnesiumdoppelsulfaten

mehrfach damit beschäftigt hat, ist vom Vf. dargestellt und eingehend untersucht worden. Darst.: Man löst die beiden Komponenten getrennt in der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge ihres Gewichtes (bezogen auf das wasserfreie Salz) lauen W., mischt beide Lsg., filtriert und läßt eindunsten bei einer Temp. nicht über 15° . Nach einigen Tagen entstehen schöne tafelförmige, meist einzelne und klare Krystalle von goldgelber Farbe u. bis zu 7 mm Größe. Sie müssen schnell aus der Mutterlauge entfernt u. können dann getrocknet u. ohne besondere Vorsichtsmaßregeln behandelt werden, müssen aber schnell untersucht werden, da sie sich höchstens 5—6 Stdn. bei 10 — 15° halten. Es treten bald undurchsichtige Punkte auf, die sich langsam ausbreiten, indem der Krystall in einigen Stdn. in einem Haufen mkr. verfilzter Krystalle des Dihydrates verwandelt wird. Schneller schreitet die Dehydratisierung bei 120° fort, macht aber auch so beim Dihydrat halt. Auch wenn die Krystalle des Hexahydrates mit ihrer Mutterlauge in Berührung bleiben, entsteht, selbst in der Kälte, das Hydrat in Form von Sphärolithen, die gleichzeitig auf Kosten des Hexahydrates und der Mutterlauge wachsen. Das Hexahydrat ist nur bei tiefen Temp. haltbar u. bereits von $+10^\circ$ an metastabil, kann aber, dank seiner Fähigkeit, sich einige Stdn. im metastabilen Zustande zu halten, gebildet werden, da es weniger l. ist, als das Dihydrat, und die Übersättigung der Lsg. an Hexahydrat um so größer wird, je höher die Temp. ist (bis 15° , nach WYROUBOFF sogar bis 18°). — Des weiteren werden die Ergebnisse der krystallographischen Unters. der monoklinen Krystalle angegeben, die, wie erwartet, in naher Analogie zu den entsprechenden Sulfaten und Seleniaten stehen. $a:b:c = 0,7521:1:0,4984$. $\beta = 103^\circ 51'$. Der Vergleich mit den entsprechenden Salzen des Rb und Cs zeigt, daß diese Salze in der Reihe der isomorphen eine entropische Triade bilden, wie von TUTTON. (Ztschr. f. Krystallogr. 21. 491. 35. 528; C. 93. II. 1078. 1902. I. 844) für die Sulfate und Seleniate bewiesen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 73—76. 15/7. [10/6.*] 1919.)

BISTER.

B. Cabrera und S. Piña, *Magnetochemie der Chromoxydul- und basischen Chromsalze*. Nach Beschreibung der Technik der Darst. von Chromosulfat und Chlorür werden die Resultate der magnetischen Messungen von Lsgg. verschiedener Konz. in Tabellen angegeben. Es wird $C_M^{Cr''}$ zu 2,9, die Zahl der „Magnetonen“ $n = 24$ für Oxydulsalze bestimmt. Für basische Chromoxydsalze sind die Werte wechselnd: $Cr_2O(SO_4)_2$ violett $C_M^{Cr''}$ 1,69—1,79 $n = 18,3$ — $18,8$; desgl. grün $C_M^{Cr''}$ 1,67—1,68; $n = 18,2$. $Cr_2O(SO_4)_2$ grün + H_2SO_4 1,65—1,78, bzw. 18,06—18,76; für Cr_2OCl_4 + HCl 1,68, bzw. 18,2; $Cr_2O(SO_4)_2$ violett 1,73, bzw. 18,5; $Cr_2O(SO_4)_2$ violett + HCl 1,70, bzw. 18,3—18,4. Bezüglich der einzelnen Zahlen und Deutungsverss. muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Ann. soc. espavola Fis. Quim. II. 17. 149—67. Mai. Madrid, Lab. de Investigaciones Fisicas.)

A. MEYER.

A. Sanfourche, *Über die Grenzen der Verbindungsfähigkeit des Siliciums mit einigen Metallen der Eisengruppe*. Die Unstimmigkeiten in den Angaben über die Verbindungsfähigkeit des Si mit den Metallen der Eisengruppe sind häufig auf die Analysenmethode zurückzuführen, indem man die einen Überschuß an Si enthaltende Legierung mit einer alkal. Fl. behandelt, um diesen Überschuß in Lsg. und im Rückstand die betreffende siliciumreichste Legierung zu erhalten. Tatsächlich werden aber häufig die persilicierten Verbb. durch die alkal. Fl. angegriffen, während andererseits das in der Legierung eingeschlossene freie Si sich der Lsg. entziehen kann. Auch ist die Verbindungsfähigkeit des Si mit Fe und verwandten Elementen nichts feststehendes, sondern von verschiedenen Einflüssen, besonders auch von dem Überschuß an freiem Si, abhängig. Bei den *Eisensiliciumverbb.* zeigt sich eine untere Grenze der Verbindungsfähigkeit mit 55,55% Si, entsprechend

der Formel Fe_2Si_3 , und eine obere Grenze mit 60% Si, entsprechend FeSi_2 . Bei den *Mangan-Silicium-Legierungen* schwankt die Verbindungsfähigkeit zwischen 46,70 bis 50,11% Si; die obere Grenze wird hier bei 8% freiem Si erreicht, während beim Fe für die obere Grenze ein Überschuß von 2% Si genügt. Der obere Grenzwert kommt der Formel MnSi_2 (50,45% Si) nahe, so daß man diese Verb. als die äußerste, nicht überschreitbare Grenze ansehen kann. Die untere Grenze entspricht keiner definierten Verb., während die Verb. MnSi_2 anscheinend nur in Ggw. eines ausreichenden Überschusses an Si derart stabil ist, daß sie sich nicht unter Freiwerden von Si zers. Auch bei den *Kobalt-Silicium-Legierungen* ist der Einfluß des freien Si sehr merklich; wenn dieses von 0 bis etwa 6% zunimmt, so wächst die Verbindungsfähigkeit von 50 bis etwa 53%. Keiner dieser Grenzwerte entspricht einer chemischen Verb.; die einfachen Formeln, denen sie sich am meisten nähern, sind noch ziemlich entfernt. (CoSi , mit 48,7%, Co_2Si_3 mit 54,26% Si.) Bei den *Nickel-Silicium-Legierungen* sind die Grenzen in der Verbindungsfähigkeit am meisten voneinander entfernt, von 39—45%. Auch hier entsprechen diese Grenzwerte keinen definierten Verbb. Der obere Grenzwert wird erst bei einem Überschuß von wenigstens 10% Si erreicht.

Die bei den Verss. angewendete Analysenmethode bestand darin, durch Aufschluß mit Alkalicarbonat das gesamte Si zu bestimmen und durch Behandlung mit reiner Fluorwasserstoffsäure, welche die Verb. unter Verflüchtigung ihres Si-Gehaltes als SiF_4 zers., während das freie Si unverändert im Rückstand verbleibt, letzteres zu ermitteln. Durch Subtraktion desselben vom gesamten Silicium ergibt sich die Menge des gebundenen Si. Die vorliegenden Unterss. führten zu dem Schlusse, daß die siliciumreichen Verbb. der Eisengruppe Neigung zur teilweisen Zers. unter Freiwerden von Si zeigen, wobei eine definierte oder nicht definierbare, mehr oder weniger Si-haltige Verb. zurückbleibt, gemäß: $\text{M}_x\text{Si}_y \rightleftharpoons \text{M}_x\text{Si}_{y-n} + \text{Si}_n$. Bei Ggw. eines genügenden Überschusses an freiem Si tritt eine Stabilisierung ein, während, falls nur die der Verb. entsprechende Menge an Si vorhanden ist, eine gewisse Menge hiervon wieder in den freien Zustand (in Lsg.) übergeht und so die Grenze der Verbindungsfähigkeit herabsetzt. (Rev. de Métallurgie 16. 239—45. Juli—August 1919.) DITZ.

F. Zernike, *Über thermoelektrische Ströme im Quecksilber*. (Vgl. BENEDICKS, Ann. der Physik [4] 55. 103; C. 1918. II. 172.) Um den störenden Einfluß der Wand auszuschließen, benutzt Vf. zwei Hg-Strahlen, von denen der eine erwärmt ist, um so den neuen Effekt nachzuweisen. Jedoch gelingt dies nicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1189—96. 29/3. 1919. Groningen, Naturwissenschaftl. Lab. d. Reichsuniversität.) BYK.

A. Gutbier und O. Maisch, *Über das Verhalten von Wasserstoff gegen Rhodium*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1369; C. 1919. III. 596.) Rhodiumschwarz wurde durch Neutralisation der sd. salzsauren Lsg. des Natriumchlorosalzes mit NH_3 oder Na_2CO_3 und Zusatz von 10%ig. Hydrazinhydrat gewonnen. Beim längeren Aufheben oder Kochen von Rhodiumschwarz unter W. oder beim Behandeln mit HCl entsteht, wie bei Pt, auch hier eine *grauschwarze*, schlammartige *Modifikation*, wahrscheinlich ein Zwischenprod. zwischen Schwarz u. Schwamm, das durch Alkali (Hydrazinhydrat) in die tiefschwarze Modifikation zurückverwandelt wird. Reines, über P_2O_5 getrocknetes Schwarz ist äußerlich von Pt-Schwarz nicht zu unterscheiden; es enthält ca. 3% W. u. 0,3% Sauerstoff, der Oxidgehalt ist vom Alter abhängig. Die Versuchsergebnisse sind folgende. Die tiefschwarze Modifikation absorbiert weit mehr Wasserstoff, als alle anderen Formen; die Höchstwerte der Absorption betragen bei der grauschwarzen Modifikation 180 Vol. bei 190°, bei einer graustichig schwarzen 165 Vol. bei 40°, bei der tiefschwarzen 206 Vol. bei 0°. Die Wasserstoffabsorption des Rhodiums ist viel geringer, als die des Palladiums und

entspricht derjenigen des Platins. Rhodiumschwamm absorbiert wie Platinschwamm nur wenige Vol. Wasserstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2275—80. 13/12. [1/11.] 1919. Stuttgart. Lab. f. anorg. Ch. d. techn. Hochsch.) RICHTER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Franz E. Sueß, *Krystallisationskraft und lineare Kraft wachsender Krystalle*. Zusammenfassende Übersicht über die bisher noch nicht völlig geklärte Frage (vgl. BRUHNS u. MECKLENBURG, Jahresber. d. Niedersächs. geol. Ver. Hannover 6. 92; C. 1914. I. 67. BECKER und DAY, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 337; C. 1916. II. 686). Besonders werden die Beobachtungen in dem Graben, der in dem Bette der Tepl bei Karlsbad hergestellt worden ist, herangezogen, wo der Wachstumsdruck der aus dem Thermalwasser ausgeschiedenen Aragonitkrystalle deutlich zu erkennen ist (F. E. SUESS, Die Bildung der Karlsbader Sprudelschale unter Wachstumsdruck der Aragonitkrystalle. Mitt. geol. Ges. Wien 2. 392: [1909]). Die geologische Bedeutung der Erscheinung als aktiv wirkende Kraft, die Hebungen u. Verschiebungen von Gesteinsmassen zu bewerkstelligen imstande ist, wird hervorgehoben. Die theoretische Erklärung muß dem Physiker überlassen werden. (Naturwiss. Wchschr. N. F. 15. 697—701.; N. Jahrb. f. Mineral. 1918. 238. 22/2. 1919. Ref. MAX BAUER.) BISTER.

G. Tammann, *Die Entstehung des muscheligen Bruches*. Ob ein Körper ein homogenes Glas, ein einzelner Krystall oder ein Krystallitenkonglomerat ist, seine Bruchfläche wird muscheliger sein, wenn nur den Krystalliten die Spaltbarkeit und die Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden, fehlt und die Krystalliten gut miteinander verklebt sind. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919. 218—19. 16/5. 1919.) BYK.

L. C. Martin, *Die Durchsichtigkeit von Biotit für ultrarote Strahlen*. Der Vf. setzt sich zum Ziel, die Veränderung der Durchlässigkeit von Biotit mit der Wellenlänge in den am meisten interessierenden Spektralgebieten, besonders bei $3\ \mu$, zu untersuchen, wo so viele Substanzen Absorptionsbanden besitzen. Bei dieser Gelegenheit wurde auch ein eigentümlicher Temperatureffekt auf die Durchlässigkeit entdeckt. Vf. behandelt ausführlich die optischen Eigenschaften des Systems von Spiegeln und Prismen, das er für seine Unters. benutzt hat. Der Biotit konnte bei verschiedenen Temp. in einem elektrischen, mit Asbest gefütterten Ofen, in dem sich ein Thermometer befand, untersucht werden. Im allgemeinen erhöht Temperaturzunahme stark die Absorption. Die Durchlässigkeit ist bei 200° um die Hälfte gegenüber derjenigen bei gewöhnlicher Temp. herabgesetzt. Der Effekt ist trotz kleiner Schwankungen innerhalb des Wellenlängenbereiches $1,0\ \mu$ bis $4,5\ \mu$ der gleiche. Der Temperatureffekt ist reversibel und zeigt keine Hysterese. Der Effekt der Temperaturerhöhung läßt sich nicht einfach durch Vergrößerung der absorbierten Schicht ersetzen. Für monochromatisches Licht ist die Änderung der Durchlässigkeit nahezu eine lineare Funktion der Temp. Vf. will die starke Temperaturveränderung der Absorption durch einen reversiblen Übergang des in dem Mineral enthaltenen Fe aus dem Ferri- den Ferrozustand erklären. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 96. 185—200. 9/10. [3/3.] 1919.) BYK.

Dalloni, *Das Steinkohlegebiet an der Küste der Provinz Oran*. Besprechung der stratigraphischen u. petrographischen Verhältnisse des Steinkohlegebietes im westlichen Algier. Die Kohle ist ein typischer Anthrazit mit 5% flüchtiger Substanz; z. T. ist sie aber sehr unrein, erdig, zerreiblich, völlig mit ihrem schiefrigen Ganggestein untermischt und hinterläßt dann viel Asche. Der Heizwert beträgt 5000—8000 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1008—10. 19/5. 1919.) BISTER.

Venturino Sabatini, *Vulkanische Explosionen. I. Explosive Eruptionen und ihre Phasen. Verbrennung des Wasserstoffs*. Zusammenfassende Bearbeitung der Kenntnis vom Wesen der explosiven Eruptionen. — Vulkanische Explosionen kommen

auf zwei verschiedene Arten zustande: sowohl durch eigentliche Explosionen, charakterisiert durch plötzliche Entstehung einer Gasmasse von sehr großem Volumen. Temp. und Druck, als auch durch einen Überhitzungsvorgang, wie wenn durch Erhitzung über bestimmte Grenzen hinaus ein Dampfkessel explodiert. Die von FOURNET aufgestellte Hypothese, daß die vulkanische Auswurfstätigkeit mit dem Spratzen des Bleis, Silbers usw. auf eine Stufe zu stellen sei, d. h. daß durch Abkühlung die Lava ihre Lösungsfähigkeit für absorbiertes und gel. Gas plötzlich verliert, das nun wegen der Zusammenziehung der festwerdenden Lava mit starkem Druck ausgestoßen wird, setzt sehr einfache Verhältnisse voraus, da durch heftige chemische Rkk., wie sie im Erdinnern zweifellos stattfinden, die Erscheinung sehr kompliziert würde. Über die Zus. der Elementarmagmen, über die in und zwischen ihnen stattfindenden Rkk. und besonders über die relativen Mengen der in ihnen gel. vulkanischen Gase und ihre Umsetzungen weiß man bisher so gut wie gar nichts. Man kann aber vorläufig auch alle mechanischen Wrkgg. der Vulkan- ausbrüche allein durch den Wasserdampf erklären, der tatsächlich die gasförmigen Prodd. der vulkanischen Rauchsäule fast ganz allein ausmacht. Woher dieser Wasserdampf stammt, ist noch nicht festgestellt, aber wahrscheinlich entsteht er durch die teilweise Verbrennung von Wasserstoff. Dieser findet sich in von verschiedenen Forschern verschieden angegebener Menge im freien Zustand in den vulkanischen Prodd. Im Granit macht er, nach GAUTIER, 77% der okkludierten Gase aus. Der Wasserstoff kann entstanden sein aus dem durch Infiltration eingedrungenen W., das im Gaszustand im h. Erdinnern durch leicht oxydable Körper, wie Alkalimetalle, Mg, Mn, Fe, Si reduziert wird. Die Dissoziation des Wasserdampfes durch hohe Temp. dürfte eine sehr untergeordnete Bedeutung haben. Nach einer anderen Annahme kann der Wasserstoff auch besonders stark reduzierenden Magmaregionen entstammen, die ihn von vornherein enthalten. Mit der Lava aufsteigend, kommt der Wasserstoff in der Lava allmählich mit immer mehr aus der Atmosphäre absorbierten Sauerstoff in Berührung, bis der Gehalt an letzterem so hoch ist, daß das Gemisch explosibel geworden ist. — Über das zur Stütze dieser Hypothesen zusammengetragene Material und über Einzelheiten ist das Original zu vergleichen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 27. 360—64. [1/12. 1918.])

BISTER.

Venturino Sabatini, *Berechnungen über die Verbrennung des Wasserstoffs. Vergleich mit den gewöhnlichen Sprengstoffen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 27. 360; vorst. Ref.) Die durch die Explosion von Knallgas in verschiedenen Tiefen in einem Vulkan erzeugten Kräfte und Arbeiten werden berechnet und mit den entsprechenden bei Nitroglycerin, Sprengelatine und in verschiedenen Geschützttypen auftretenden Größen verglichen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 27. 405—7. [15/12. 1918.])

BISTER.

Ph. Glangeaud, *Die nachträglich entstandene oder überlagernde vulkanische Gruppe des Massivs des Mont Dore.* Die Arbeit ist im wesentlichen von rein geologischem Interesse. Es wird mitgeteilt, daß der *Andesit des Plateaus Queureuilh*, entstanden durch einen der letzten Ergüsse des Puy de Sancy, im Kriege für die Fabrikation von Bottichen und Leitungsröhren ausgebeutet worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1157—59. 10/6. 1919.)

BISTER.

C. Dauzère, *Über die Bildung der Basaltsäulen.* Vf. findet für seine früher aufgestellte, von LONGCHAMBON (Bull. Soc. geol. 1913. 38) aufgenommene Hypothese der B. der Basaltsäulen durch das Auftreten zelliger Wirbel in der geschmolzenen M. eine Bestätigung in seinen neueren Studien über zelliges *Erstarren* einer einige Millimeter dicken Schicht von *geschmolzenem Natronsalpeter*. Hierbei entsteht eine mkr. Nachbildung der Basaltsäulen mit allen den durch andere Theorien unerklärlichen Einzelheiten: nicht in Zellen zerfallener Hut, große Länge der

Säulen im Verhältnis zu ihrer Dicke, annäherndes Senkrechtstehen der Säulen, regelmäßige Querteilung usw. Den Mechanismus der B. prismatischer Zellen beim Erstarren eines Schmelzflusses durch Abkühlung von einer festgewordenen Kruste aus hat Vf. eingehend beschrieben in der Dissertation, Paris, 2/6. 1919. — Diese Theorie erklärt die B. einer großen Zahl von Säulenvorkommen. In anderen Fällen muß aber die Zusammenziehung der sich abkühlenden erstarren M. zur Erklärung herangezogen werden, z. B. wenn ein Olivinkrystall durch eine Spalte zwischen zwei Säulen in der Mitte auseinandergerissen ist. Manchmal kann die gleichzeitige Bildungsweise nach beiden Teilungsmechanismen beobachtet werden. (C. r. d. l'Acad. 169. 76—78. 15/7. 1919.)

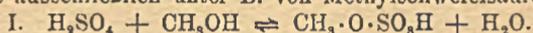
BISTER.

D. Organische Chemie.

David Leonard Chapman und William Job Jenkins, *Die Reaktion zwischen Acetylen und Mercurichlorid*. (Vgl. BRAME, Journ. Chem. Soc. London 87. 427; C. 1905. I. 1588.) Die von BIGINELLI in kleiner Menge erhaltene Verb. $\text{ClHg}\cdot\text{CH}:\text{CHCl}$ kann in guter Ausbeute erhalten werden, wenn man eine Lsg. von 72 g Mercurichlorid in 75 ccm absol. A. nach 5 Min. langem Einleiten von trockenem HCl 18 Stdn. mit Acetylen behandelt. Verb. $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{HgCl}_2$ bildet farblose Nadeln aus A., F. etwa 113° , l. in Ä., Bzl. Da die Verb. in Ä. nicht entsteht, dürfte anzunehmen sein, daß ein ionisierendes Mittel notwendig ist, und daß sich HgCl und Cl an den ungesättigten KW-stoff anlagern. (Journ. Chem. Soc. London 115. 847—49. Juli. [10/6.] 1919. Oxford, Jesus College. The LEOLINE JENKINS Labb.)

FRANZ.

J. Guyot und L.-J. Simon, *Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Methylalkohol*. Während nach DUMAS u. PÉLIGOT zur Darst. von Dimethylsulfat auf 1 Tl. CH_3OH 8—10 Tle. konz. H_2SO_4 erforderlich sind, wird nach CLAESON durch Anwendung äquimolekularer Mengen die Ausbeute nicht vermindert. Die Vf. destillierten nun 1 Mol. CH_3OH mit 0,5, 1, 2 und 3 Mol. H_2SO_4 und erhielten bezw. 8,4, 22,2, 31,2 u. 44,4% der berechneten Menge Dimethylsulfat, wodurch die Angaben von DUMAS u. PÉLIGOT bestätigt sind. H_2SO_4 von 66° Bé. reagiert mit CH_3OH zunächst ausschließlich unter B. von Methylschwefelsäure:



Diese zerfällt bei gewöhnlicher Temp. langsam, rascher bei 150 — 160° in H_2SO_4 und Dimethylsulfat:

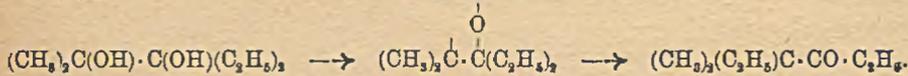


das Gleichgewicht entspricht ungefähr der Zus. $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 3\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Auf der Störung dieses Gleichgewichts durch Abdest. des Dimethylsulfats beruht die angegebene Darst. Ein Überschuß von H_2SO_4 wirkt erklärlicherweise ungünstig. CH_3OH wirkt auf Dimethylsulfat und Methylschwefelsäure zerstörend unter B. von Methyläther u. Schwefelsäure. Bei der Dest. eines im Gleichgewicht befindlichen Gemenges von H_2SO_4 , Methylschwefelsäure, W. u. CH_3OH entweichen daher zunächst Methyläther, W. und CH_3OH , während sich im Rückstand H_2SO_4 anreichert. Aus dem hinterbleibenden Gemenge von H_2SO_4 und Methylschwefelsäure entsteht dann oberhalb 140° rasch Dimethylsulfat, aber um so schwieriger, je größer der Überschuß an H_2SO_4 ist. Da andererseits bei einem genügenden Wassergehalt oder einer unzureichenden Menge H_2SO_4 die B. von Methyläther stark überwiegt, erweist sich das von DUMAS und PÉLIGOT angegebene Mengenverhältnis von A. u. H_2SO_4 als das zweckmäßigste. Eine Verbesserung der Ausbeute kann nur durch Anwendung von Oleum u. Vermeidung von überschüssigem CH_3OH erzielt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 655—57. 13/10. 1919.)

RICHTER.

Hans Meerwein, *Über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung aliphatischer*

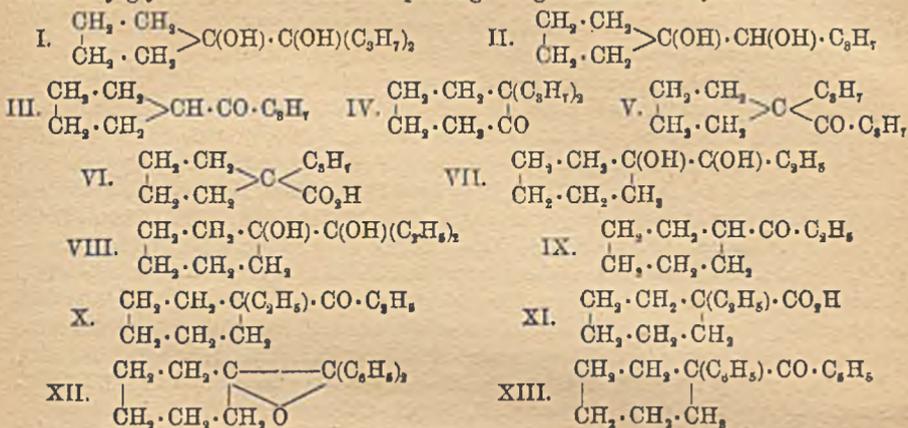
Radikale (V. Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.) (IV. Mitt.: LIEBIGS Ann. 417. 255; C. 1919. I. 632.) Die früheren Unterss. (LIEBIGS Ann. 396. 200; C. 1913. I. 1864) über die bei der Wasserabspaltung aus diterären α -Glykolen (Pinakonen) stattfindende Radikalwanderung (Pinakolinumlagerung) hatten zu dem Ergebnis geführt, daß bei diesen Umlagerungen keine n., charakterisierbaren Zwischenprodd., wie Äthylenoxyde oder Trimethylenverb. auftreten, sondern daß hier unter Wasser- austritt eine wirkliche intramolekulare Atomverschiebung stattfindet. Bei unsymmetrischen Pinakonen vom Typus $(R)_2C(OH)-C(OH)(R')_2$, in denen die beiden Hydroxyle nicht gleichwertig sind, wird der Verlauf der Pinakolinumlagerung in erster Linie dadurch bestimmt, welches der beiden Hydroxyle bei der Wasserabspaltung als solches abgespalten wird. Als ganzes Hydroxyl wird aber offenbar das lockerer gebundene austreten. Sind beide Hydroxylgruppen annähernd gleich fest gebunden, so muß ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Pinakoline auftreten, deren Mengenverhältnis sich bei wachsender Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit der beiden Hydroxyle immer mehr zugunsten des einen Pinakolins verschieben muß. Aus dem Ergebnis läßt sich daher ein Rückschluß ziehen auf die relative Haftfestigkeit der beiden Hydroxyle im Pinakonmolekül. Die Reaktionsfähigkeit der Hydroxyle ist aber wiederum in erster Linie bedingt durch die Natur der mit dem gleichen C-Atom verbundenen Radikale. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse erschien es möglich, die Affinitätsbeanspruchung der aliphatischen Radikale nach dieser Methode zu untersuchen. So entsteht bei der Umlagerung des *as*-Dimethyl- diäthylglykols ausschließlich das Äthyltertiäralkylketon:



Das Hydroxyl der Dimethylcarbinolgruppe ist also lockerer gebunden. Die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe muß also größer sein, als diejenige der Äthylgruppe.

Um festzustellen, welche Gesetzmäßigkeit diesem Ergebnis zugrunde liegt, und ob die Affinitätsbeanspruchung der n. aliphatischen Radikale mit steigender Kohlenstoffanzahl stetig abnimmt, hat Vf. das *as*-Dimethyl-di-n-propylglykol, $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_2H_7)_2$, u. das *as*-Dimethyl-di-n-butylglykol, $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_4H_9)_2$, untersucht. In beiden Fällen entstand ein Gemisch der beiden möglichen Pinakoline. Im ersteren Falle beträgt das Mengenverhältnis von Propyltertiärhexylketon, $(CH_3)_2(C_2H_7)C \cdot CO \cdot C_2H_7$, zum Methylpropylacetone, $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_7)_2(CH_3)$, etwa 10 : 8. Die Valenzbeanspruchungen der Methyl- und n-Propylgruppe sind also annähernd gleich groß, und zwar scheint diejenige der CH_3 -Gruppe etwas größer zu sein, als die der C_2H_7 -Gruppe. Bei dem *as*-Dimethyl-di-n-butylglykol ist das Verhältnis von Butyltertiärheptylketon, $(CH_3)_2(C_4H_9)C \cdot CO \cdot C_4H_9$, zu Methylbutylacetone, $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_4H_9)_2(CH_3)$, etwa 2 : 1. Die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe erscheint also wesentlich größer als die der Butylgruppe. Die Valenzbeanspruchung der n. aliphatischen Radikale nimmt also mit wachsender C-Anzahl nicht kontinuierlich ab, sondern wechselt periodisch. Der gleiche auffallende periodische Wechsel findet sich wieder bei den cyclischen Pinakonen. Es ergibt sich demnach übereinstimmend, daß den Alkylen mit ungerader C-Zahl eine größere Affinitätsbeanspruchung zukommt, als denjenigen mit gerader C-Zahl. Man wird jedoch annehmen müssen, daß die angegebene Periodizität nur in den Anfangsgliedern der Reihe klar hervortritt, indem mit wachsender C-Zahl auch innerhalb der Alkylgruppen ein gewisser Valenzausgleich stattfindet, wodurch die Unterschiede in der Affinitätsbeanspruchung allmählich verschwinden. Bei den Alkylen mit verzweigter Kette müssen die Unterschiede hinsichtlich der Affinitätsbeanspruchung noch ausgeprägter sein. In der Reihe Äthyl-, Isopropyl- und Tertiärbutylgruppe muß die Affinitätsbeanspruchung

ständig abnehmen. Hiermit stimmt die ältere Feststellung überein, daß Trimethyl-
tertiärbutylglykol bei der Wasserabspaltung lediglich Hexamethylacetone liefert.



Spezieller Teil. I. Acyclische Pinakone. (Mitarbeit von A. Schweinheim.) *as-Dimethyl-di-n-propylglykol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus Dimethylglykolsäuremethylester und n-Propylmagnesiumbromid in Ä. Als Nebenprod. entsteht Dimethylmonopropylglykol, das nicht völlig entfernt werden konnte. Farbloses, dickes Öl. Kp.₁₄ 95–115°. — Das *Dimethylmonopropylglykol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wurde nicht isoliert. Es liefert bei der Wasserabspaltung mit eiskalter Schwefelsäure *Propylisopropylketon*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Farbloses, pfefferminzartig riechendes, leicht bewegliches Öl. Kp. 135–136°. Entsteht auch durch Oxydation von Propylisopropylcarbinol. — *Semicarbazone*. Nadeln aus Lg. F. 119°. Das *as-Dimethyl-di-n-propylglykol* liefert bei der Wasserabspaltung mit eiskalter Schwefelsäure ein Gemisch von Propyltertiärhexylketon u. 1,1,1-Methyldipropylacetone, von denen sich das letztere viel schneller mit Semicarbazid vereinigt, als ersteres (Trennung). — *1,1,1-Methyl-di-n-propylacetone*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$. Farbloses, campherartig riechendes Öl. Kp. 191,5–192°. D.₄²⁰ 0,8351. n_D²⁰ = 1,42927. — *Semicarbazone*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Strahlig angeordnete, dicke Nadeln aus Lg. F. 149–150°. — *Methyldipropyllessigsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Durch Oxydation des vorstehenden Ketons mit Salpetersäure. Blättchen. Kp.₁₄ 118–122°. F. 44°. — *n-Propyltertiärhexylketon (4,4-Dimethyl-5-ketooctan)*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} = (\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Farbloses, campherartig riechendes Öl. Kp. 188,5–189°. — *Semicarbazone*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Nadeln aus PAe. F. 104°. — *Dimethylpropyllessigsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus vorstehendem Keton durch Oxydation mit Salpetersäure. Kp.₁₄ 105 bis 108°. — *as-Dimethyl-di-n-butylglykol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus Dimethylglykolsäureester und n-Butylmagnesiumbromid. Kp.₉ 130,5–131°. Kristalle aus PAe. F. 32–32,5°. Als Nebenprod. bei der Darst. dieser Verb. entsteht *Dimethylmonobutylglykol*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Kp._{10,5} 109 bis 113°. *as-Dimethyl-di-n-butylglykol* liefert bei der Wasserabspaltung mit eiskalter Schwefelsäure ein Gemisch von n-Butyltertiärheptylketon und 1,1,1-Methyldi-n-butylacetone, die sich als Semicarbazone voneinander trennen lassen. — *1,1,1-Methyl-di-n-butylacetone*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$. Farbloses, süßlich riechendes Öl. Kp.₁₄ 107,5–108,5°. D.₄²⁰ 0,8380. n_D²⁰ = 1,43667. — *Semicarbazone*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Nadeln aus Lg. F. 108°. — *Methyldibutylacetone* liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *Methyldibutyllessigsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Dickfl. Öl. Kp.₁₈ 158–159°. — *n-Butyltertiärheptylketone (5,5-Dimethyl-6-ketodecan)*, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O} = (\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Farbloses, süßlich riechendes Öl. Kp.₁₈ 105,5–106,5°.

D.²⁰₄ 0,8323. n_D²⁰ = 1,43420. Gibt kein krystallinisches Semicarbazon. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *Dimethyl-n-butyllessigsäure*, C₈H₁₀O₂. Ziemlich dünnfl. Öl. Kp.₁₈ 120–122°. — *Tetraäthylglykol*, (C₂H₅)₂C(OH)·C(OH)(C₂H₅)₂. Aus Diäthylketon durch Reduktion mit Magnesiumamalgam. F. 28°. Kp.₁₀ 110–112°. Liefert bei der Wasserabspaltung mit eiskalter Schwefelsäure *Äthyltertiärheptylketon* (3,3-Diäthyl-4-ketohexan), C₁₀H₂₀O = (C₂H₅)₂C·CO·C₂H₅. (Ist von KOHN und SAMEC, Monatshefte f. Chemie 26. 112. 28. 748; C. 1905. I. 431. 1907. II. 1154 für ein *Alkylenoxyd* C₁₀H₂₀O gehalten worden.) Farbloses, campherartig riechendes Öl. Kp. 194–195°. D.²⁰₄ 0,8501. n_D²⁰ = 1,43519. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure glatt *Triäthyllessigsäure*, C₈H₁₆O₂. F. 35°. Kp.₁₈ 121–122°. D.⁴⁰₄ 0,9119. n_D⁴⁰ = 1,42778. — NaC₂H₃O₂ + 3H₂O. Blättchen, wl. in verd. Natronlauge. — Durch die folgenden Verss. wurde noch festgestellt, daß bei der Pinalinumlagerung des 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykols die Äthyl-, nicht die Methylgruppe ihren Platz wechselt. Von einer allgemein gültigen Regel über die Wanderungsfähigkeit der Radikale kann demnach nicht die Rede sein, da z. B. beim 1,2-Dimethyl 1,2-diäthylglykol die Methylgruppe wandert. — *1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykol*, C₁₇H₂₀O₂ = (C₆H₅)₂C(OH)·C(OH)(CH₃)(C₂H₅). Aus Methyläthylglykolsäureester mit Phenylmagnesiumbromid. Farbloses, zähes Öl. Kp.₁₂ 202°. Liefert bei der Wasserabspaltung mit eiskalter Schwefelsäure *1,1-Diphenyläthylacetone*, C₁₇H₁₈O = (C₆H₅)₂C(C₂H₅)·CO·CH₃. Kp.₁₁ 179°. Derbe Blättchen aus PAe. F. 27°. — *Semicarbazone*, C₁₈H₂₁ON₃. Nadeln aus A. F. 199–200°. Das Keton liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit *α,α-Diphenylbuttersäure*, C₁₈H₁₆O₂ = (C₆H₅)₂C(C₂H₅)·CO₂H. Farnkrautartig verwachsene Blättchen aus A. F. 172–173,5°. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird das Diphenyläthylacetone in Essigsäure und *1,1-Diphenylpropan*, (C₆H₅)₂CH·C₂H₅, Kp. 274–280°, gespalten.

II. Cyclische Pinakone. (Mitbearbeitet von F. Kremers.) *as-Di-n-propyltetramethylenglykol* (I.) und *Monopropyltetramethylenglykol* (II.) entstehen nebeneinander aus 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester und n-Propylmagnesiumbromid u. konnten nicht voneinander getrennt werden. Das Gemisch wurde daher direkt der Wasserabspaltung mit Schwefelsäure unterworfen. Monopropyltetramethylenglykol liefert hierbei *Butyrylcyclopentan*, C₉H₁₆O (III.). Farbloses, pfefferminz- und ketonartig riechendes Öl. Kp. 198°. — *Oxim*. Farbloses Öl. Kp.₃₁ 135–138°. — *Semicarbazone*, C₁₀H₁₆ON₃. Nadeln aus Lg. F. 110–111°. Das *as-Dipropyltetramethylenglykol* liefert bei der Wasserabspaltung ein Gemisch von 2,2-Dipropylcyclohexanon und 1,1-Propylbutyrylcyclopentan, die sich als Semicarbazone voneinander trennen lassen. — *2,2-Dipropylcyclohexanon*, C₁₂H₂₂O (IV.). Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp.₃₁ 119–120°. D.²⁰₄ 0,9062. n_D²⁰ = 1,46172. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *α,α-Dipropyladipinsäure*. — *Semicarbazone*, C₁₃H₂₃ON₃. Rosettenförmig gruppierte Nadeln aus A., die nach einiger Zeit in prismatische, anscheinend monokline Krystalle übergehen. F. 182°, wl. in k. A., unl. in Lg. u. Ä. — *1,1-Propylbutyrylcyclopentan*, C₉H₂₀O (V.). Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp.₁₆ 115–117°. D.²⁰₄ 0,8952. n_D²⁰ = 1,45544. — *Semicarbazone*, C₁₈H₂₃ON₃. Rhombische Tafeln aus Lg. F. 116°. Wurde nicht ganz rein erhalten. 1,1-Propylbutyrylcyclopentan liefert bei der Oxydation *1,1-Propylcyclopentancarbonsäure*, C₈H₁₆O₂ (VI.). Kp.₁₈ 142°. Farblose Nadeln. F. 47°. Die vorher erwähnte *α,α-Dipropyladipinsäure* wurde zur Identifizierung als Dimethylester mit Natrium in Dipropylcyclopentanoncarbonsäureester übergeführt, und aus diesem *2,2-Dipropylcyclopentanone* dargestellt. Farbloses, campher- u. pfefferminzartig riechendes Öl. — *Semicarbazone*, C₁₂H₂₀ON₃. Rhombische Blättchen aus A. F. 211°. — *as-Diäthylpentamethylenglykol* (VIII.). Aus 1,1-Cyclohexanolcarbonsäuremethylester und Äthylmagnesiumbromid. Konnte nicht rein erhalten werden. Kp.₁₆ 136–143°. Als Nebenprod. entsteht *Monoäthylpentamethylenglykol*, C₆H₁₂O₂ (VII.)

Farblose Nadeln aus PAe. F. 61—63°. Auch hier wurde das Gemisch beider Glykole der Wasserabspaltung mit Schwefelsäure unterworfen. Die entstehenden Ketone ließen sich trennen, indem nur das eine ein Oxim liefert. Monoäthylpentamethylenglykol liefert bei der Wasserabspaltung *Propionylcyclohexan* (*Hexahydropropionphenon*), $C_9H_{16}O$ (IX.). Farbloses, nach Amylacetat riechendes Öl. Kp. 196°. Kp.₁₀ 88—89°. D.₄²⁰ 0,9105. $n_D^{20} = 1,45304$. — Oxim, $C_9H_{17}ON$. Kp.₂₅ 130 bis 142°. Quadratische Tafeln aus verd. A. F. 70—72°. — *Semicarbazon*. Blättchen aus A. F. 150—152°. — *as*-Diäthylpentamethylenglykol liefert bei der Wasserabspaltung *1,1-Äthylpropionylcyclohexan*, $C_{11}H_{20}O$ (X.). Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp.₂₁ 109—111°. D.₄²⁰ 0,9178. $n_D^{20} = 1,46292$. Gibt weder Oxim, noch Semicarbazon. Liefert bei der Oxydation *1,1-Äthylcyclohexancarbonsäure*, $C_9H_{16}O_2$ (XI.). Krystallinische M. Kp.₁₅ 140°. — Das früher (LIEBIGS Ann. 396. 239; C. 1913. I. 1864) beschriebene *as*-*Diphenylpentamethylenglykol* hatte bisher bei der Wasserabspaltung nur ein sogenanntes α -Pinakolin, das *as*-*Diphenylpentamethylenoxyd* (XII.) geliefert. Jetzt ist es gelungen, letzteres durch Dest. mit Chlorzink in ein wahres β -Pinakolin, das *1,1-Phenylbenzoylcyclohexan*, $C_{10}H_{20}O$ (XIII.), umzulagern. Kp. 340—350°. Krystalle aus A. oder PAe. F. 73—74°. Zerfällt beim Schmelzen mit Alkali in Benzoesäure und *Phenylcyclohexan*, $C_{12}H_{16}$. Kp. 235 bis 236°. Farblose Blätter. F. 7—8°. (LIEBIGS Ann. 419. 121—75. 21/10. 1919. [30/9. 1918.] Bonn, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Arturo Borntträger, *Über die Reaktionen zwischen neutralem Kaliumsulfat und Weinsäure unter verschiedenen Bedingungen, und über das Verhalten von saurem Kaliumsulfat gegen Alkohol*. Auf Grund kritischer Sichtung des Schrifttums und eigener Verss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Ä. ist ohne Einw. auf $KHSO_4$, desgl. vollständig absol. A. Schwach wasserhaltiger A. bewirkt die Umsetzung von $KHSO_4$ in K_2SO_4 und freie H_2SO_4 , jedoch nur unvollständig oder wenigstens sehr langsam. Eine trockene, äquimolekulare Mischung aus K_2SO_4 u. Weinsäure zieht kaum W. aus der Luft an und bleibt deshalb unverändert; desgl. vermögen Ä. und absol. A. nichts daraus zu lösen. Wasserhaltiger A. bewirkt eine partielle Rk. unter B. von Kaliumbitartrat u. $KHSO_4$, letzteres erleidet dann allmählich die Spaltung in K_2SO_4 und freie H_2SO_4 . Wird eine verd., wss. Lsg. von K_2SO_4 und Weinsäure zur Trockne verdampft, so geht beim Extrahieren mit Ä. nur freie Weinsäure in Lsg. Gegenüber von A. verhält sich der Rückstand wie die trockene Mischung. Es bleibt sich also gleich, ob man äquimolekulare Lsgg. von K_2SO_4 und Weinsäure oder von $KHSO_4$ und Kaliumbitartrat zur Trockne verdampft und dann mit wss. A. behandelt. Auf die gleichen Verhältnisse hat man Rücksicht zu nehmen bei der Best. freier H_2SO_4 in Weinen. (Annali Chim. Appl. 12. 1—23. [April 1919.] Portici, Lab. f. landw. Chemie.)

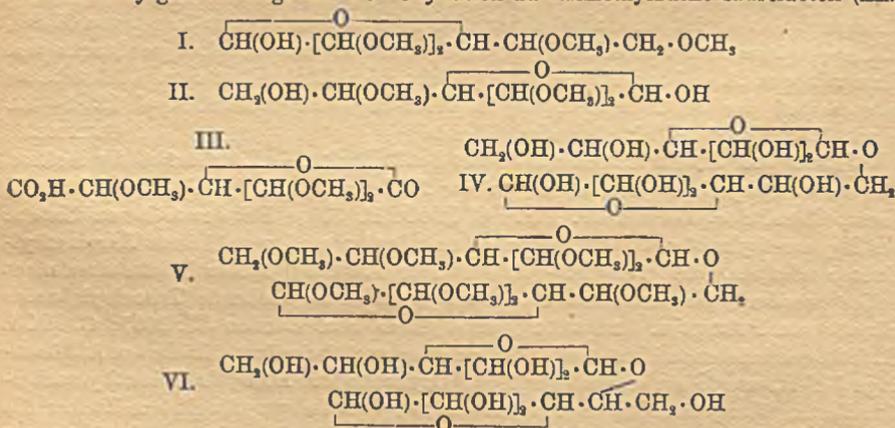
GRIMME.

James Colquhoun Irvine und James Scott Dick, *Die Konstitution der Maltose. Ein neues Beispiel für den Abbau in der Zuckergruppe*. (Vgl. PURDIE, IRVINE, Journ. Chem. Soc. London 87. 1022; C. 1905. II. 759.) Bei der früheren Unters. des Heptamethylmethylmaltsosids wurde durch Hydrolyse kristallisierte Tetramethylglucose erhalten, die gleichzeitig entstehende Trimethylglucose konnte aber nicht isoliert werden. Da anzunehmen ist, daß die noch zu suchende Trimethylglucose mit der von PURDIE u. BRIDGETT (Journ. Chem. Soc. London 83. 1037; C. 1903. II. 659) beschriebenen identisch ist, diese aber auch keine kristallisierten Abkömmlinge liefert, wurde sie durch energische Oxydation mit HNO_3 in Trimethylzuckersäurelacton übergeführt, womit bewiesen ist, daß im ursprünglichen Zucker die primäre Alkoholgruppe frei ist. Nachdem so die Möglichkeit zur Identifizierung geschaffen war, wurde Methylmaltsosid nach dem Verf. von MILLS aus Heptaacetylmaltsosid über das acetylierte Methylmaltsosid dargestellt. Bei der erschöpfenden Methylierung dieses Stoffes konnten aber nur $6CH_3$ eingeführt werden, und als

das Prod. hydrolysiert wurde, entstand neben Tetramethylglucose eine Dimethylpentose, die wahrscheinlich ein Derivat der Arabinose ist. Der so nachgewiesene Abbau tritt fast ohne Zweifel bei der Einw. von HJ auf Octaacetylmaltose ein.

Experimentelles. *Octaacetylmaltose*, aus Maltose, Acetanhydrid u. Natriumacetat beim Erhitzen in 30 Minuten, Krystalle aus A., F. 157°. — *Hexaacetylmethylglucoarabinosid* (?), aus 5 g Octaacetylmaltose in Methylenchlorid und HJ; nach höchstens $\frac{1}{2}$ Stde. werden CH_2Cl_2 und HJ im hohen Vakuum entfernt; der Rückstand wird in Methylalkohol mit Ag_2CO_3 geschüttelt; Krystalle aus Methylalkohol, F. 117°; gibt beim Schütteln mit wss. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ *Methylglucoarabinosid*, Sirup. — *Hexamethylmethylglucoarabinosid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$, aus Methylglucoarabinosid mittels CH_3J und Ag_2O erhalten, farbloser, zäher Sirup, wl. in W., ll. in vielen organischen Fl., $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +78,8^\circ$ ($c = 4,875$ in W.), ist wahrscheinlich ein Gemisch von α - u. β -Form. — Liefert beim Kochen mit 5%ig. wss. HCl in 30 Min. die bei $\text{Kp}_{0,5}$ 125° abzudestillierende *Tetramethylglucose*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$, Krystalle aus PAe., F. 85–87°, und die nur schwer und unter Verlusten destillierende *Dimethylarabinose*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$, glasige M., sl. in W. und vielen organischen Fl. außer PAe., $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +57,7^\circ$ (c etwa 5 in W.), reduziert leicht FEHLINGSche Lsg., gibt keine krystallisierten Derivate. — *Dimethylmethylarabinosid*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$, aus Dimethylarabinose nach FISCHERS Verf., farbloser Sirup, $\text{Kp}_{0,1}$ 120°, $n_{\text{D}} = 1,4620$, reduziert erst nach Hydrolyse. — *Trimethylmethylarabinosid*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$, aus Dimethylmethylarabinosid, CH_3J und Ag_2O , farblose Fl., $\text{Kp}_{0,68}$ 94–96°, $n_{\text{D}} = 1,4460$. — *Trimethylzuckersäurelacton*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_7$, aus 3,5 g Trimethylglucose in 50 ccm HNO_3 bei 80° und 3-stdg. Stehen bei 65°, Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 43,2^\circ \rightarrow 24,0^\circ$ in 50%ig. A. (Journ. Chem. Soc. London 115. 593–602. Juni. [3/5.] 1919. St. Andrews, Univ. United College of St. SALVATOR und St. LEONARD. Chem. Research Lab.) FRANZ.

Walter Norman Haworth und Grace Cumming Leitch, *Die Konstitution der Disaccharide*. Teil III. *Maltose*. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 113. 188; C. 1919. I. 515.) Bei der vollständigen Methylierung der *Maltose* (vgl. auch IRVINE und DICK, Journ. Chem. Soc. 115. 593; vorst. Ref.) entsteht unter Eintritt von 8 CH_3 Heptamethylmethylmaltosid, das bei der Hydrolyse in Tetramethylglucose (I.) und Trimethylglucose (II.) zerfällt. Tetramethylglucose konnte durch Vergleich mit der schon bekannten Verb. I. identifiziert werden, die Konstitution der Trimethylglucose folgt aus der Oxydation zu Trimethylzuckersäurelacton (III.).



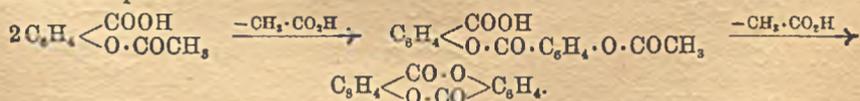
Demnach muß in der Maltose (IV.) die reduzierende Gruppe der einen Glucosemolekel mit der primären Alkoholgruppe der zweiten ätherartig verbunden sein; dem Heptamethylmethylmaltosid kommt dann die Formel V. zu. Nach dem Ver-

halten gegen Maltase und Emulsin ist Maltose Glucose- α -glucosid, und da sie als Glied der d-Reihe steigende Mutarotation zeigt, ist sie β -Glucose α -glucosid. *Iso-maltose* hat wahrscheinlich dieselbe Struktur wie Maltose, ist aber ein β -Glucosid. *Cellobiose* ist dem Milchzucker sehr ähnlich; da aus Cellulose dieselbe Trimethylglucose wie aus Milchzucker erhalten worden ist, dürfte Cellobiose die Formel VI. haben.

Experimentelles. *Heptamethylmethylmaltosid*, $C_{20}H_{38}O_{11}$ (V.), aus Maltose, Methylsulfat und 30%ig., wss. NaOH; bis zum Verschwinden des Reduktionsvermögens arbeitet man bei 35–40°, dann bei 70°, schließlich erhitzt man auf 100°, wobei die Reagenzien so zugesetzt werden, daß die Lsg. immer schwach alkal. bleibt; das mit Chlf. ausgezogene Prod. ist ein farbloser Sirup, $Kp_{0.00}$ 189–190°, $n_D = 1,4693$, $[\alpha]_D = +81,4^{\circ}$ ($c = 1,345$ in W.), $= +89,6^{\circ}$ ($c = 1,395$ in A.), reduziert nicht. Liefert bei der Hydrolyse mit 5%ig. HCl bei 85–100° *Tetramethylglucose* (I.) und *Trimethylglucose*, $C_9H_{18}O_8$ (II.), farbloser Sirup, $Kp_{0.00}$ 171°, $n_D = 1,4792$, $[\alpha]_D = 69,3^{\circ} \rightarrow 71,0^{\circ}$ ($c = 1,816$ in W.), $= +61,4^{\circ}$ ($c = 2,151$ in Aceton). — *Trimethylzuckersäurelacton*, $C_6H_{14}O_7$ (III.), aus 3,5 g Trimethylglucose (II.) und 40 ccm HNO_3 (D. 1,2) bei 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 80–68°, gelblicher Sirup, $[\alpha]_D = +78^{\circ} \rightarrow 40^{\circ}$ in W., verhält sich gegen Basen wie eine Lactonsäure. (Journ. Chem. Soc. London 115. 809–17. Juli. [2/6.] 1919. St. Andrews, Univ. United College of St. SALVATOR und St. LEONARD.) FRANZ.

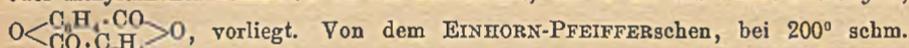
Joseph Reilly, *Additionsverbindungen aromatischer Amine und ihrer Nitro-derivate mit Metallsalzen*. *p*-Nitrosodi-*n*-butylanilin gibt Doppelsalze mit den Chloriden von Zn, Cd, Cu (Cuprisalz), Hg (Mercurisalz) (vgl. REILLY u. HICKINBOTTOM, Journ. Chem. Soc. London 113. 99; C. 1919. I. 437), Fe (Ferrisalz), Mn (Manganosalz), Sn (Stannisalz) u. mit den Nitraten von Ni, Co u. Cu. — 5-Nitroso-*n*-butyl-*o*-toluidin gibt ein Doppelsalz mit $CuCl_2$. Auch die sekundären und tertiären Amine, wie *Mono*- u. *Dibutylanilin*, verbinden sich mit Metallsalzen. Ebenso wurden Verb. von *Methylanilin* und *Butylanilin* mit Kobaltochlorid, $ZnCl_2$ u. $CdCl_2$ dargestellt, Anschließend theoretisch-spekulative Betrachtungen über die Bindungsform in diesen Verb. u. über das Verhalten der verschiedenen organischen Basen bei der Verb. mit Metallsalzen. (Chem. News 119. 161. 26/9. 1919.) RÜHLE.

Richard Anschütz, *Über ein neues Disalicylid*. (Unter Mitarbeit von Alfred Lublin, Georg Metzges und Hans Jansen.) In einer früheren Unters. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2733; C. 1914. II. 1311) zeigte Vf. die B. des *Dithiosalicylicyids*, $[S \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2$, beim Erhitzen der *Acetylthiosalicylsäure* unter vermindertem Druck. Ganz analog entsteht bei der Dest. des *Aspirins*, der *Acetylsalicylsäure*, unter vermindertem Druck ein dem *Dithiosalicylid* entsprechendes *Disalicylid* vom F. 199–200°, das bereits von EINHORN u. PREIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2951; C. 1901. II. 1002) auf anderem Wege dargestellt worden ist. Daneben bildet sich eine isomere, bei 213° schm. Verb. Beide Verb. entstehen auch aus *Salicylsalicylsäure* oder *Diplosal* und aus *Acetyldiplosal* beim Erhitzen unter vermindertem Druck, u. Vf. nimmt daher an, daß bei der Dest. des *Aspirins* das *Acetyldiplosal* als Zwischenprod. sich bildet:



Das bei 199–200° schm. *Disalicylid* und die isomere Verb. vom F. 213° lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chlf. leicht voneinander trennen. Erstere Verb. ist 8-mal schwerer l. als die zweite. Vf. glaubte anfangs in der neuen, isomeren Verb. das *Disalicylsäureanhydrid* (I.) unter Händen zu haben, zumal da er feststellte, daß das *Acetylsalicylsäureanhydrid* (II.) bei der Dest. unter vermindertem

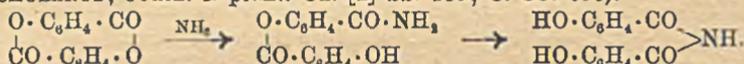
Druck auch beide Verb. liefert. Beim genauen Studium des Verhaltens der neuen Verb. vom F. 213° gegen NH₃, Anilin und p-Toluidin in Chlf.-Lsg., gegen Methyl- oder Äthylalkohol kommt Vf. zu der Erkenntnis, daß in ihr das wahre *Disalicylid*,



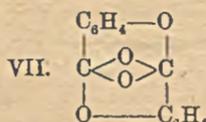
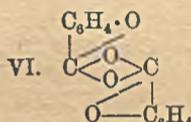
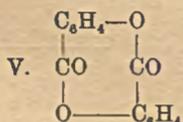
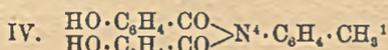
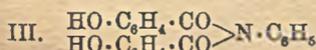
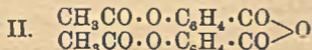
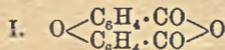
β-Disalicylid unterscheidet sich das neue *α-Disalicylid* nicht nur durch den 13° höher liegenden F., sondern durch seine leichte, halbseitige Aufspaltung beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° zu dem Methylester des Diplosals:



Das *β-Disalicylid* wird unter diesen Bedingungen von Methylalkohol nicht angriffen; es geht, auf 150° mit Methylalkohol erhitzt, in Salicylsäuremethylester sehr allmählich über. Die Einw. von NH₃ auf das *α-Disalicylid* ist so aufzufassen, daß das zunächst entstehende *O-Salicylsalicylamid* in das *N-Salicylamid* oder *Disalicylimid* sich umlagert, das in Alkalien mit gelber Farbe l. ist u. Metallverb. gibt (vgl. SCHULERUD, Journ. f. prakt. Ch. [2] 22. 289; C. 80. 650):



Ebenso ist die Einw. von Anilin und p-Toluidin auf *α-Disalicylid* aufzufassen: B. von *Disalicylanilid* (III.) und *Disalicyl-p-toluidid* (IV.). Widerstandsfähiger als das *α-Disalicylid* ist das *β-Disalicylid* gegen NH₃, Anilin und p-Toluidin. Mit NH₃ in Chlf.-Lsg. behandelt, geht das *β-Disalicylid* viel langsamer in *Disalicylimidammonium* über als das *α-Disalicylid*; daneben entsteht Salicylamid. Mit Anilin und p-Toluidin in Chlf.-Lsg. reagiert *β-Disalicylid* nicht. Bei der Dest. des reinen *β-Disalicylids*, das man durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° von jeder Spur *α-Disalicylid* befreien kann, unter 12 mm Druck verwandelt es sich zum Teil in *α-Disalicylid*, das seinerseits unter denselben Bedingungen zum Teil in *β-Disalicylid* übergeht. Auch *Tetrasalicylid* und *Polysalicylid* geben bei der Dest. unter vermindertem Druck *α-* und *β-Disalicylid* nebeneinander. Aus diesen Verss. erhellt die nahe Verwandtschaft von *α-* und *β-Disalicylid*. Dem ersteren ist wahrscheinlich die Formel V., dem *β-Disalicylid* die Formel VI. oder VII. zuzuschreiben. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß das *Disalicylsäureanhydrid*, über das er demnächst zu berichten hofft, beim Destillieren unter vermindertem Druck in die beiden *Disalicylide* sich umlagert. Bisher ist es ihm gelungen, aus o-Brombenzoesäuremethylester u. Salicylsäuremethylesterkalium mit „Naturkupfer C“ den *Disalicylsäuremethylester*, O[C₆H₄·CO₂·CH₃]₂, Kp.₁₃ 180°, und daraus die *Disalicylsäure*, O[C₆H₄CO₂H]₂, F. 113°, darzustellen.



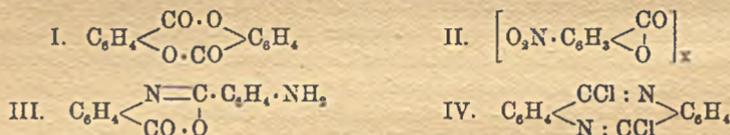
Experimentelles. *α-Disalicylid* durch Erhitzen von Aspirin unter vermindertem Druck, der 20 mm nicht übersteigen darf, da sonst *Xanthon* oder *Diphenylenketonoxyd*, C₆H₄ < $\begin{array}{c} CO \\ O \end{array} \rangle$ C₆H₄, sich bildet. Kleine, glänzende, prismatische Krystalle (F. 213°) aus Chlf., frei von Krystall-Chlf. In W. unl., swl. in den übrigen

gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas leichter l. in Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck spaltet es sich in Xanthon u. CO_2 ; l. in Alkalilauge unter B. von Alkalisalicylat. — β -Disalicylid (F. 199—200°) geht beim Erhitzen unter gewöhnlichen Druck ebenfalls in Xanthon und CO_2 über. — *Diplosal-methylester*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_3$ (F. 86—87°) aus 2 g α -Disalicylid und 100 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohr (100°). Ll. in Methylalkohol. Mit NaOH wird seine methylalkoh. Lsg. in Salicylsäuremethylester u. Natriumsalicylat zerlegt. Eisenchlorid erzeugt violettbraune Färbung; ein Beweis für das Vorhandensein eines freien Phenolhydroxyls. — *Diplosaläthylester*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Krystalle vom F. 59° aus verd. A. Aus α -Disalicylid (6 g) und Äthylalkohol (150 ccm) im geschlossenen Rohr. — *Disalicyylimidammonium*, $(\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{NH}_4$, aus Disalicyylimid (Darst. nach SCHULERUD, Journ. f. prakt. Ch. 22. 288; C. 80. 650) u. NH_3 oder aus α - oder β -Disalicylid in Chlf. u. NH_3 . Kanariengelber Nd., dessen Farbe beim Aufbewahren heller wird unter Abspaltung von NH_3 . In wäss. Lsg. scheidet sich allmählich bei gewöhnlicher Temp. Disalicyylimid aus. Seine methyl- und äthylalkoh. Lsgg. sind beständiger. Diese geben mit Metallsalzen die Metallverb. des Disalicyylimids. — *Disalicyylimidsilber*, hellgelber Nd., krystallwasserfrei. — *Disalicyylimidcalcium*, hellgelber Nd., enthält 2 Mol. Krystallwasser. — *Disalicyylimidstrontium*, kanariengelber Nd., krystallisiert mit 3 Mol. Krystallwasser. — *Disalicyylimidbarium*, grünelber Nd., enthält 1 Mol. Krystallwasser. — *Disalicyylimidquecksilber*, blaßgelber Nd., krystallwasserfrei. — *Disalicyylimidkupfer*, grünlicher Nd., enthält kein Krystallwasser. — *Disalicyylimidblei*, blaßgelber, krystallwasserfreier Nd. — *Disalicyylanilid*, $[\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}]_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus α -Disalicylid (5 g) und Anilin (4 g). Kleine Nadelchen aus A. (F. 165°). Beim Erwärmen mit verd. KOH u. Einleiten von CO_2 fällt Salicylsäureanilid aus (F. 136°). Mit verd. Mineralsäuren erhitzt, geht das Disalicyylanilid in Salicylsäure und das entsprechende Anilinsalz über. Mit FeCl_3 braunrote Färbung. — *Disalicyol-p-toluidid*. Krystalle aus A. (F. 149°). Aus α -Disalicylid u. p-Toluidin in Chloroformlsg. im geschlossenen Rohr (100°). — Am Schluß seiner Unters. führt Vf. die Dest. der vier Salicylide, des Diplosals, des Acetyldiplosals und des Acetylsalicylsäureanhydrids unter vermindertem Druck aus, verfolgt quantitativ den Übergang des α -Disalicylids in β -Disalicylid und bestimmt die Mengen der beiden Disalicylide, die bei der Dest. der genannten Verb. sich bilden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1875—95. 11/10. [25/8.] 1919. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.) WEGE.

G. Schroeter, *Salosalicylid* und die polymeren Salicylide. Anknüpfend an die Unters. von SCHROEDER und EISLER (LIEBIGS Ann. 367. 153; C. 1909. II. 698) über das Dianthranilid gewinnt der Vf. synthetisch ein ähnlich gebautes Disalicylid, *Salosalicylid*, das er mit den bekannten Salicyliden, insondere dem chloroformlöslichen von ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 273. 73. 94; C. 93. I. 153. 154) vergleicht. Er findet beträchtliche Unterschiede im chemischen Verhalten und sieht die Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_8$ von ANSCHÜTZ als „Polymolekül“ der seinigen an im Sinne seiner Unters. über polymere Ketene (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2697; C. 1917. I. 173). Er verwirft die früher von ihm selbst (LIEBIGS Ann. 367. 166; C. 1909. II. 698) und jetzt von ANSCHÜTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1882; vorst. Ref.), vorgeschlagene Deutung der Polymerie durch unitäre Formeln; er nimmt vielmehr an, daß die Salicylidmoleküle durch Molekularvalenzen, die als Resultante aller überschüssigen Kräfte im Molekül zu betrachten seien, vereinigt werden.

Salicylosalicylsäurechlorid, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCl}$, aus *Salicylosalicylsäure* („Diplosal“) beim Erwärmen mit SOCl_2 . Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 99°. — *Salicylosalicylsäureanilid*, aus dem obigen Chlorid und Anilin in Ä. unter Kühlung. Filzige Nadeln aus Bzl. oder verd. A., F. 160,5°. — *Salicylosalicylsäure-p-phenetidid*, aus dem obigen Chlorid und p-Phenetidin in Bzl. Krystalle aus A., F. 154°.

— *Salicylosalicylglycinester*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus obigem Chlorid in Bzl. und Glycinesterhydrochlorid in W. durch Schütteln mit wss. NaHCO_3 . Rhomboeder aus Ä. oder A., F. 90–91°. Gibt bei alkal. Spaltung Salicylsäure und „*Salicylursäure*“ (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 219; C. 1909. I. 650), bezw. deren *Äthylester*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, verfilzte Nadeln aus Ä. oder W., F. 88°. — *Salicylosalicylsäuremethylester*, aus dem Chlorid und w. CH_3O . Krystalle, F. 88°. — *Salosalicylid* (I), durch 5-stündiges Kochen von Salicylosalicylsäurechlorid in Bzl. mit Diäthylanilin. Die getrockneten Krystalle schm., schnell erhitzt, bei 234°, aus Nitrobenzol mehrfach umkrystallisiert bei 214–217°; die aus Bzl. erhaltenen Krystalle schm. bei 204–208°. Die Substanz ist wl. in A. und zeigt, gel. in Nitrobenzol, sowohl ebullioskopisch wie kryoskopisch das der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ entsprechende Mol.-Gew.



Vergleichung des *Salosalicylides* mit dem „*Chloroform-Salicylid*“ von ANSCHÜTZ:
 1. Salosalicylid wird bei 3-stünd. Kochen mit Eg. in Salicylosalicylsäure übergeführt; Chloroform-Salicylid wird durch 8-tägiges Kochen nicht angegriffen. — 2. Salosalicylid gibt bei 10 Minuten langem Kochen mit 4%ig. Lsg. von HCl in CH_3O Salicylosalicylsäuremethylester; Chloroform-Salicylid kann mit 20%ig. Lsgg. von HCl in Eg. oder CH_3O unzers. gekocht werden. — 3. Salosalicylid gibt mit Anilin, bezw. p-Phenetidin bei 70° Salicylosalicylsäureanilid, bezw. -p-phenetidid; Chloroform-Salicylid wird durch mehrstünd. Kochen mit Anilin nicht verändert. — 4. Salosalicylid gibt bei 5 Min. langem Kochem mit CH_3O , worin wenig Na aufgelöst ist, Salicylsäuremethylester; Chloroform-Salicylid verhält sich gegen alkoh. Na-Äthylat ebenso, vgl. SCHROETER, EISLEB, LIEBIGS Ann. 367. 166; C. 1909. II. 698. Auch Salicylosalicylsäure wird durch k., sehr verd. Natronlauge zu Salicylsäure verseift. — 5. Bei kurzem Behandeln mit konz. H_2SO_4 in Nitrobenzollsg. wird Salicylosalicylsäure völlig in Salicylsäure übergeführt, während Salosalicylid zum Teil, Chloroform-Salicylid ganz unverändert bleibt. — 6. Bei der Behandlung mit h. Acetanhydrid und konz. H_2SO_4 liefert Salicylosalicylsäure *Acetylsalicylosalicylsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$; Chloroform-Salicylid gibt *Acetyltetrasalicylsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$. — 7. Salosalicylid gibt beim Lösen in konz. HNO_3 *5-Nitrosalicylsäure* Chloroform-Salicylid gibt, in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ unter Kühlung vorsichtig eingetragen, *Nitrosalicylid* (II); bei längerer Einw. von HNO_3 bei Ggw. von Nitrobenzol entsteht *Nitrotetrasalicylsäure*, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot[\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}]_2\cdot\text{OH}$, die sich gegen Phenolphthalein zweibasisch verhält und beim Erwärmen mit überschüssiger Lauge in 1 Mol.-Gew. Nitrosalicylsäure und 3 Mol.-Gew. Salicylsäure gespalten wird. — 5,4 g Salicylosalicylsäuremethylester wurden in 20 ccm Bzl. mit 0,46 g Na-Draht erwärmt und dann 5,4 g Salicylosalicylsäurechlorid in 20 ccm Bzl. hinzugefügt; aus dem Reaktionsprod. ließ sich *Tetrasalicylsäuremethylester*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$, gewinnen. Zähes M., wl. in A. und Ä., ll. in Aceton, wird durch 4 Mol.-Gew. NaOH unter B. von Salicylsäure verseift.

Als Nachtrag zur Arbeit von SCHROETER, EISLEB (LIEBIGS Ann. 367. 101; C. 1909. II. 698) teilt der Vf. noch mit: Bei der Spaltung von *Di-p-toluolsulfodianthranilid* mit Schwefelsäuremonohydrat entstehen außer der Verb. III. noch *Dianthranilid* und *p-Toluolsulfodianthranilsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Dianthranilid wird in alkal. Lsg. durch Natriumhydrosulfid als krystallinisches Additionsprod. ausgefällt. Gibt beim Erwärmen mit PCl_5 in

Experimenteller Teil. *d*-Dehydroisofenchosäure, $C_{10}H_{14}O_4$ (I.). Aus *l*-cis- (oder *l*-trans)-Isofenchosäure durch aufeinander folgende Behandlung mit Phosphor-pentachlorid, Brom und Alkohol, Erhitzen des erhaltenen Estergemisches mit Chinolin auf 175–180° und Verseifung mit alkoh. Kalilauge. Monokline Blätter oder Nadeln aus A. Scheidet sich gewöhnlich erst ölig aus. F. 170–171°. $[\alpha]_D^{17.5} = +30,28$ in A. ($p = 12,04$). In 100 g W. lösen sich bei 25° 0,376 g ll. in A., Eg. und Ä., wl. in Bzl. — *Diäthylester*, $C_{14}H_{22}O_4$. Farblose, himbeerartig riechende Fl. Kp.₃ 123°. Kp.₇₇₃ 261–262°. D.₄²⁰ 1,0130. $[\alpha]_D^{23} = +36,69$. $n_D^{21} = 1,45892$. — *Monoäthylester I.* (β -Form?). Entsteht bei der Darst. der *d*-Dehydroisofenchosäure. Farblose, fast geruchlose, dicke Fl. Kp.₃ 164°. D.₃²⁰ 1,0760. $[\alpha]_D^{20} = +40,26$. $n_D^{21} = 1,46931$. — *Monoäthylester II.* (α -Form?). Durch teilweise Verseifung des Diäthylesters. Kp.₃ 169–170°. F. 46–47°. $[\alpha]_D^{19} = +19,71$ (in A. $p = 12,43$). — *l*-Dehydroisofenchosäure, $C_{10}H_{14}O_4$ (I.). Analog der *d*-Säure aber aus *d*-cis- (oder *d*-trans)-Isfenchosäure. Eigenschaften wie bei der *d*-Säure. $[\alpha]_D^{20} = -30,43$ (in A. $p = 9,106$). In 100 g W. lösen sich bei 25° 0,374 g. — *Diäthylester*, $C_{14}H_{22}O_4$. Farblose, himbeerartig riechende Fl. Kp.₁₀ 140–143°. Kp.₇₇₃ 262–263°. D.₄²⁰ 1,0145. $[\alpha]_D^{19} = -36,18$. $n_D^{19} = 1,45708$. — *Monoäthylester I.* (β -Form), $C_{12}H_{18}O_4$. Farblose, geruchlose Fl. Kp.₁₀ 172–175°. — *d,l*-Dehydroisofenchosäure (I.). Analog der *d*-Säure aus *r*-Isfenchosäure oder durch Mischen der beiden aktiven Komponenten. Undeutliche Krytalle aus W. F. 190–191°. In 100 g W. lösen sich bei 25° 0,106 g. — *Diäthylester*, $C_{14}H_{22}O_4$. Kp._{9–10} 131–134°. Kp.₇₇₃ 260–262°. D.₄²⁰ 1,0121. $n_D^{20} = 1,45738$. — *Monoäthylester I.* (β -Form?), $C_{12}H_{18}O_4$. Entsteht bei der Darst. der Säure. Farblose, dicke Fl. Kp.₉ 168–171°. D.₄²⁰ 1,0730. Entsteht auch als Nebenprod. bei der Veresterung der Säure. Kp._{3,5} 165–166°. D.₄²⁰ 1,0742. $n_D^{22} = 1,47056$. — *Monoäthylester II.* (α -Form?), $C_{12}H_{18}O_4$. Durch teilweise Verseifung des Diäthylesters. Kp.₁₅ 178–180°. F. 50–51°. D.₄²⁰ 1,0737. $n_D^{22} = 1,47232$. Die Dehydroisofenchosäure liefert kein Anhydrid und addiert kein Brom, wohl aber Bromwasserstoff. — β -Bromisofenchosäure, $C_{10}H_{15}O_4Br$ (IV.). Aus *r*-Dehydroisofenchosäure mit Bromwasserstoff in Eg. bei 120°. Nadeln aus Eg. F. 267°, unter Zers. swl. in Eg. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und trockenem Chlorwasserstoff in sd. Eg. *r*-cis-Isfenchosäure.

d-Dehydroisofenchosäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkal. Lsg. anscheinend ein Gemisch von *1,2*-Dioxyisofenchosäure (V.) u. *Oxyisofenchosäure* (VI.), das aber nicht getrennt werden konnte. — α,δ -Diketo- β,β -dimethylcapronsäure, $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. Aus *d*-Dehydroisofenchosäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Pottaschelsg. bei gewöhnlicher Temp. unter Einleiten von CO_2 . Sehr hygroskopische, farblose, dicke Fl. Liefert bei weiterer Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd α,α -Dimethylävinlinsäure (Mesitonsäure), $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Nadeln. F. 75°, sl. in W. — *Semicarbazon*, $C_8H_{16}O_3N_2$. Krystalle aus verd. Eg. F. 197,5°. — *Phenylhydraxon*. Farblose, mkr. Blätter aus verd. A. F. 135°. — *5,5-Dimethyl-1-cyclopenten-3-on-1-carbonsäure*, $C_8H_{10}O_3$ (II.). Aus α,δ -Diketo- β,β -dimethylcapronsäure beim Kochen der schwach alkal. Lsg. Weiße Nadeln durch Sublimation. Blätter aus Bzl. Prismen aus W. F. 181°. — In 100 g W. lösen sich bei 25° 0,594 g, nach längerem Stehen mit W. 0,552 g. Ist von PERKIN, THORPE und WALKER (l. c.) irrtümlich als *Dimethylketodicyclopentansäure* (III.) angesehen worden. — *Semicarbazon*, $C_8H_{16}O_3N_2$. Blättchen mit 1 Mol. Eg. aus Eg. F. 255–256° unter Zers. — *Phenylhydraxon*. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 222°. — *Methylester*, $C_8H_{12}O_3$. Farblose, kümmelartig riechende Fl. Kp.₁₄ 112–113°. D.₄²⁰ 1,0783. $n_D^{18.5} = 1,47860$. — *1,2-Dibrom-5,5-dimethylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, $C_8H_{10}O_3Br_2$ (VII.). Aus vorstehender Säure mit Brom in Eg. Farblose, rhombische Blätter aus verd. Eg. F. 164°. — *5,5-Dimethylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, $C_8H_{12}O_3$ (VIII.). Aus vorstehender Di-

bromsäure mit Zinkstaub und Eg. oder aus der Dimethylcyclopentenoncarbonsäure mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Eg. Nadeln. F. 104°. — *Semicarbazon*. Krystalle aus verd. A. F. 216—217°. — α, α -Dioxy- β, β -dimethylglutarsäure, $C_7H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$. Aus obenstehender Dimethylcyclopentenoncarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkal. Lsg. Krystalle aus Chlf. oder W. oder Bzl. F. 85°. Verliert im Vakuumexsiccator W. und geht über in α -Keto- β, β -dimethylglutarsäure, $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. Sehr hygroskopisch. F. 99°. Verwandelt sich an der Luft wieder in die Dioxy-säure vom F. 85°. — α, α -Dimethylbernsteinsäure, $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Aus 5,5-Dimethyl-1-cyclopenten-3-on-1-carbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkal. Lsg. Aus α, α -Dioxy-, bezw. α -Keto- β, β -dimethylglutarsäure mit rauchender Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Kali. Krystalle aus W. F. 140°. (LIEBIGS Ann. 419. 176—216. 21/10. [4/2.] 1919. Helsingfors, Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

W. C. Schmitz, *Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks mittels Brom*. Wenn man den Kautschuk durch Erhitzen mit Xylol unter Druck depolymerisiert, so bildet er eine kaum viscose Fl., die sich quantitativ von allen Beisubstanzen trennen läßt. Dieses reine Depolymerisat wurde der Bromierung unter Ausschluß von W. unterworfen. Dabei ergaben sich folgende Resultate: 1. Das theoretische Molekül $C_{10}H_{16}$ lagert im hochdepolymerisierten Zustande 5 Atome Br an. — 2. Da die Br-Zahl durch 2 teilbar sein muß, kommt dem Molekül des Depolymerisates mindestens die Formel $C_{20}H_{32}$ zu. Das unveränderte Molekül ist demnach noch viel größer. — 3. Die neben der Br-Addition auftretende Abspaltung von HBr ist nicht auf eine Substitution zurückzuführen. Die Br-Zahlen erhöhen sich mit den steigenden HBr-Zahlen nicht. Wenn das Molekül $C_{20}H_{32}Br_{10}$ genau 2 Atome HBr abgespalten hat, ist die Rk. im Gleichgewicht und bleibt konstant. Sie entspricht daher folgenden Formeln: I. $C_{20}H_{32} + 5Br_2 = C_{20}H_{32}Br_{10}$. II. $C_{20}H_{32}Br_{10}$ zerfällt in $C_{20}H_{30}Br_8 + 2HBr$. Das Endprod. ist in CCl_4 unl. — 4. Theoretisch erklärt wird der Vorgang dadurch, daß man zunächst eine Absättigung der doppelten Bindungen annimmt. Dann tritt anscheinend eine Aufspaltung eines Ringes ein unter Addition von zwei weiteren Br, da durch die hohe Bromierung die Festigkeit der Kette gelockert zu sein scheint. Diese hochbromierte Verb. ist nur relativ beständig u. spaltet nach und nach die beiden Br-Sprengatome als HBr wieder ab. Möglicherweise werden kleinere Ringe gebildet. Diese Theorie steht mit den neueren Anschauungen von HARRIES im Einklang. — 5. Das Bromierungsendprod. stellt unter dem Mikroskope ein feines Krystallpulver dar und ist im Gegensatz zu den bisher bekannten Kautschukbromiden in CCl_4 unl. — 6. Es zeigt sich, daß der depolymerisierte Kautschuk sich ganz anders verhält, als der nicht depolymerisierte, und daß er streng stöchiometrischen Gesetzen ohne kolloide Nebenrkk. gehorcht. Ähnliche Erscheinungen hat man beim Styrol. — Der Vf. hofft, bei intensiver Verfolgung der durch die Arbeit gebahnten Wege auch in den Vorgang der Vulkanisation mehr Klarheit zu bringen.

Experimentelles: Der mit Aceton extrahierte Ceylonplantagenkautschuk wurde im Aufschlußrohr 10 Stdn. bei 13—15 Atmosphären u. 285° mit Xylol behandelt, die Lsg. zentrifugiert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand ist nicht ganz frei von CCl_4 zu erhalten, enthält aber den C u. H im Verhältnis von genau 10:16. — Zur Bromierung wird 1 g Kautschuk in der angegebenen Weise aufgeschlossen und die entstehende Lsg. mit CCl_4 auf 250 ccm verd. Von dieser Lsg. werden 25 ccm in einem besonderen Gefäß, das die absolute Fernhaltung von CO_2 , W. u. Säuredämpfen des Laboratoriums gestattet, mit 20 ccm einer frisch bereiteten, etwa $\frac{1}{3}$ -n. Bromtetrachlorkohlenstofflg. langsam versetzt. Nach der gewünschten Zeit werden Br u. HBr in bekannter Weise bestimmt. Die zur quanti-

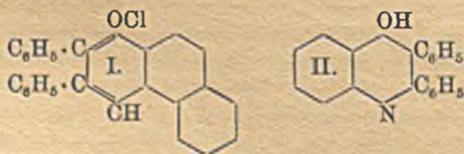
tativen Überführung des Br in den Kolben durch das System geleitete Luft wird durch geeignete Waschmittel wieder von Br u. HBr befreit u. diese ebenfalls bestimmt, so daß kein Verlust eintritt. Man erhält so nach 18-stdg. Einw. des Br die oben näher angeführten Resultate. (Gummi-Ztg. 34. 167—69. 28/11. 193—95. 5/12. 1919.)

FONROBERT.

Ananda Kisore Das und Brojendra Nath Ghosh, *Die Kondensation des Desoxybenzoin mit Aldehyden*. (Vgl. CHATTERJEE, GHOSH, Journ. Chem. Soc. London 113. 444; C. 1919. I. 649.) Salicylaldehyd kondensiert sich mit *Desoxybenzoin* in Ggw. von HCl zu 2,3-Diphenylbenzopyryoniumchlorid (DECKER, VON FELLEBERG, LIEBIGS Ann. 364. 31; C. 1909. I. 540), in Ggw. von Alkali tritt ebenso wie beim p-Oxybenzaldehyd aus noch unbekanntem Gründen keine Rk. mit Desoxybenzoin ein. Anisaldehyd, Piperonal u. p-Toluylaldehyd reagieren in Ggw. von Säuren oder Alkalien. — 2,3-Diphenylbenzopyryoniumchlorid, $C_{31}H_{15}OCl$, aus 2 g Desoxybenzoin und 1,2 g Salicylaldehyd bei längerem Stehen der mit HCl gesättigten Lsg. in Methylalkohol, roter Stoff aus A. durch verd. HCl gefällt, F. 176° (Zers.) nach dem Dunkelwerden bei 85°. — α -p-Methoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{10}O_2$, aus je 1 Mol. Anisaldehyd und Desoxybenzoin bei 2-tägigem Stehen der kurze Zeit mit trockenem HCl behandelten Lsg. in Methylalkohol, farblose Nadeln aus A., F. 113°. — p-Methoxy- α -chlorbenzylaldehyd, $C_{10}H_{10}O_2Cl$, aus Anisaldehyd und Desoxybenzoin beim Übersättigen der Lsg. in Methylalkohol mit HCl, farblose Nadeln aus Eg., F. 152° (Zers.). — 3,4-Methylendioxybenzylaldehyd, $C_{10}H_{10}O_4$ = $CH_2 < (O)_2 > C_6H_3 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$, aus 4 g Desoxybenzoin und 1,5 g Piperonal in Methylalkohol beim Erhitzen mit 3 g KOH in 5 ccm W., farblose Nadeln aus Eg., F. 243—244°. — p-Methylbenzylaldehyd, $C_{10}H_{10}O_2$ = $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$, aus 1,2 g p-Toluylaldehyd und 4 g Desoxybenzoin in Methylalkohol beim Erhitzen mit 3 g KOH in 5 ccm W., farblose Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus Eg., F. 233—234°. (Journ. Chem. Soc. London 115. 817—20. Juli. [13/1.] 1919. Assam, Indien, Gauhati Cotton College, Chem. Lab.)

FRANZ.

Bawa Kartar Singh und Jatindra Kumar Mazumdar, *Die Kondensation des Desoxybenzoin mit aromatischen Aldehyden*. (Vgl. STOBBE, WILSON, LIEBIGS Ann. 374. 237; C. 1910. II. 646.) *Desoxybenzoin* kondensiert sich mit aromatischen Aldehyden in Ggw. von HCl, alkoh. KOH und Diäthylamin. — Salicylaldehyd, $C_7H_6O_2$ = $C_6H_4(OH) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 0,8 g Salicylaldehyd und 1 g Desoxybenzoin in A. beim Sättigen bei 0° mit HCl und 2—3-tägigem Stehen, Kristalle aus verd. A., F. 160° nach dem Dunkelwerden bei 120°, l. in A., Eg., unl. in W., wird nach 2-stünd. Kochen mit 50%ig. alkoh. KOH unverändert zurück-erhalten. — 2,3-Diphenylbenzopyryoniumchlorid, $C_{31}H_{15}OCl$, aus Salicylaldehyd und Desoxybenzoin in Methylalkohol bei 2-stünd. Einleiten von HCl bei 27°, rote Nadeln aus verd. Eg. und wenig HCl, F. 100°, l. in A., Eg., unl. in W. (DAS, GHOSH, Journ. Chem. Soc. London 115. 817; vorsteh. Ref.); beim Kochen mit 10%ig. alkoh. KOH entsteht Salicylaldehyd. — 2,3-Diphenylnaphthopyryoniumchlorid, $C_{23}H_{17}OCl$ (I.), aus 2 g Desoxybenzoin und 1,6 g 2-Naphthol-1-aldehyd in Methylalkohol bei 3-stünd. Einleiten von HCl bei 25°, dunkelblaue Nadeln aus verd. Eg., F. 148—150°, l. in A., Eg., Ä., unl. in W., zers. sich beim Aufbewahren. — 4-Oxy-2,3-diphenylchinolin, $C_{21}H_{15}ON$ (II.), aus 2 g Desoxybenzoin u. 1,6 g Anthranilsäure bei 130—150° in 3 Tagen, farblose Würfel aus A., F. oberhalb



300°, unl. in W., l. in Eg., Ä., wl. in A., wss. NaOH. — p-Oxybenzaldehyd, $C_{10}H_{10}O_2$ = $C_6H_4 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus p-Oxybenzaldehyd und Desoxy-

benzoin in wenig A. beim Sättigen mit HCl bei 0°, rote Nadeln aus verd. Eg., F. 155°, l. in A., Eg., unl. in W. — *Vanillaldehyd*, $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4(OCH_3)OH$, aus Vanillin und Desoxybenzoin in A. beim Sättigen mit HCl bei 0°, amorpher, roter Stoff aus A., F. 146—148°, l. in Eg., A., Ä., unl. in W. — *Cinnamaldesoxybenzoinhydrochlorid*, $C_{15}H_{16}OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus Desoxybenzoin u. Zimtaldehyd in A. beim Sättigen mit HCl bei 0°, amorpher Stoff aus A., F. 100°, l. in A., Eg., Ä., unl. in W.; wird die Kondensation durch einige Tropfen Diäthylamin bei 0° bewirkt, so entsteht *Cinnamaldesoxybenzoin*, $C_{15}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln aus Eg., F. 145°, unl. in W., wl. in Eg., A. — *p-Dimethylaminobenzaldehyd*, $C_{11}H_{14}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus p-Dimethylaminobenzaldehyd bei der Kondensation mit Desoxybenzoin, farblose Nadeln aus verd. Eg., F. 98°, all. in A., Eg., unl. in W. (Journ. Chem. Soc. London 115. 821—25. Juli. [6/2.] 1919. Lahore, Punjab, Indien, Government College, Chem. Lab.) FRANZ.

George Marshall Norman, *Die Bildung von Diazoaminoverbindungen aus β -Naphthylamin*. Da o-Toluidin zum Unterschied von der m- und p-Verb. mit diazotiertem β -Naphthylamin kein kristallisiertes Diazoamin gibt (Journ. Chem. Soc. London 101. 1914; C. 1913. I. 250), wurden weitere o-substituierte Amine mit diazotiertem β -Naphthylamin in Rk. gebracht, wobei sich aber für das Verhalten der Amine keine Regel ergab. Denu während m-4-Xylidin nur die Azoverb. gab, entstand aus p-Xylidin wie aus o-Chloranilin, 3-Brom-p-toluidin u. 5-Brom-o-toluidin je ein Diazoamin; unter gleichen Bedingungen tritt mit 3-Nitro-p-toluidin, 5-Nitro-o-toluidin und symm. Trichloranilin keine merkliche Rk. ein. Die Umwandlung der Diazoaminoverbb. in die Aminoazoverbb. ist wahrscheinlich nicht die Folge einer intramolekularen Umlagerung, sondern das Ergebnis einer Spaltung und Wiedervereinigung; denn wenn Diazoamino-p-toluol mit p-Toluidinhydrochlorid, p-Toluidin u. β -Naphthylamin erhitzt wird, so entsteht nur p-Toluolazo- β -naphthylamin. Auch beim Erhitzen der Diazoaminoverbb. mit β -Naphthol entsteht immer nur ein Prod.; doch wird aus dem Diazoamin des 5-Brom-o-toluidins 5-Brom-o-toluolazo- β -naphthol erhalten, während aus den Derivaten von o-Chloranilin, 3-Brom-p-toluidin u. p-Xylidin unter Verdrängung der benzoiden Gruppe β -Naphthalinazo- β -naphthol entsteht.

Experimentelles. *m-Xylol-4-azo- β -naphthylamin*, $C_{18}H_{17}N_3 = C_6H_5(CH_3)_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, aus β -Naphthalindiazoniumchlorid u. m-4-Xylidin in Ggw. von Natriumacetat, orangefarbene Tafeln aus Spiritus, F. 126°; gibt bei der Reduktion mit Zn-Staub u. Essigsäure 1,2-Naphthylendiamin u. m-4-Xylidin; das Prod. der Einw. von HNO_3 liefert beim Kochen mit alkoh. KOH m-Xylol-4-azo- β -naphthol. — *Acetylderivat*, $C_{20}H_{19}ON_3$, orangefarbene Nadeln aus Essigester, F. 142°. — *Benzoylderivat*, $C_{25}H_{21}ON_3$, hellrote Nadeln aus Essigester, F. 145°. — β -Naphthalindiazoamino-o-chlorbenzol, $C_{16}H_{12}N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$, bräunliche Nadeln aus Toluol, F. 100°, gibt mit o-Chloranilin und seinem Hydrochlorid bei 60° die isomere Aminoazoverb.; beim Erhitzen mit β -Naphthol entsteht β -Naphthalinazo- β -naphthol und o-Chloranilin. — *o-Chlorbenzolazo- β -naphthylamin*, $C_{16}H_{12}N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, rote Nadeln aus Bzl., F. 151°. — *Acetylderivat*, $C_{18}H_{14}ON_3Cl$, orangefarbene Nadeln aus Essigester, F. 153°. — *Benzoylderivat*, $C_{23}H_{19}ON_3Cl$, orange Nadeln aus Eg., F. 167°. — *4- β -Naphthalindiazoamino-3-bromtoluol*, $C_{17}H_{14}N_3Br = C_6H_3Br(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$, bräunliche Prismen aus Spiritus, F. 104°; beim Erhitzen mit 3-Brom-p-toluidin und seinem Hydrochlorid auf 60° entsteht die isomere Aminoazoverb.; beim Erhitzen mit β -Naphthol entsteht 3-Brom-p-toluolazo- β -naphthol, rote Nadeln aus Bzl., F. 169°. — *3-Brom-p-toluolazo- β -naphthylamin*, $C_{17}H_{14}N_3Br = C_6H_3Br(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, dunkelrote Tafeln aus Spiritus, F. 172°. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{16}ON_3Br$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 168°. — *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{18}ON_3Br$, orangefarbene Nadeln aus Essigester, F. 186°. — *2- β -Naphthalindiazoamino-5-bromtoluol*, $C_{17}H_{14}N_3Br = C_6H_3Br(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$,

rote Nadeln aus Toluol, F. 113°. — *5-Brom-o-toluolazo-β-naphthylamin*, $C_{17}H_{14}N_2Br$ = $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, aus 2-β-Naphthalindiazoamino-5-bromtoluol beim Erhitzen mit 5-Brom-o-toluidin und seinem Hydrochlorid auf 65°, rote Tafeln aus Spiritus, F. 152°. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{16}ON_2Br$, orangefarbene Nadeln aus Essigester, F. 189°. — *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{18}ON_2Br$, blaßorange Nadeln aus Essigester, F. 179°. — *5-Brom-o-toluolazo-β-naphthol*, aus 2-β-Naphthalindiazoamino-5-bromtoluol und β-Naphthol beim Erhitzen, rote Tafeln aus Bzl., F. 174°. — *2-β-Naphthalindiazoamino-p-xylol*, $C_{13}H_{17}N_2$ = $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N_2 \cdot H \cdot C_{10}H_7$, braunrote Krystalle aus Bzl., F. 120° (unscharf), gibt beim Erhitzen mit β-Naphthol β-Naphthalinazo-β-naphthol. — *p-Xylolazo-β-naphthylamin*, $C_{18}H_{17}N_2$ = $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2$, orangefarbene Nadeln aus Spiritus, F. 119°. — *Acetylderivat*, $C_{20}H_{16}ON_2$, dunkelrote Nadeln aus Essigester, F. 167°. — *Benzoylderivat*, $C_{25}H_{21}ON_2$, orangefarbene Nadeln aus Essigester, F. 148°. — *3-Nitro-p-toluolazo-β-naphthylamin*, $C_{17}H_{14}O_2N_4$ = $NO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, bronzene Nadeln aus Toluol, F. 224°. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{18}O_2N_4$, rote Nadeln aus Essigester, F. 200°. — *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{18}O_2N_4$, rote Nadeln aus Essigester, F. 158°. — *5-Nitro-o-toluolazo-β-naphthylamin*, $C_{17}H_{14}O_2N_4$ = $NO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, bronzene Nadeln aus Toluol, F. 210°. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{16}O_2N_4$, rote Nadeln aus Toluol, F. 240°. — *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{18}O_2N_4$, rote Nadeln aus Toluol, F. 197°. — *symm. Trichlorbenzolazo-β-naphthylamin*, $C_{18}H_{10}N_2Cl_3$ = $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2$, rote Nadeln aus Bzl., F. 157°. — *Acetylderivat*, $C_{18}H_{12}ON_2Cl_3$, rötlichgelbe Nadeln aus Essigester, F. 169°. (Journ. Chem. Soc. London 115. 673—79. Juni. [14/5.] 1919. Bury, Lancashire, Municipal Technical School.) FRANZ.

Albe Benoit, *Über das Absorptionsvermögen der Harnsäure gegenüber Farbstoffen*. Harnsäure vermag aus einer gefällten kolloidalen Lsg. das Kolloid an sich zu reißen: Gibt man einem Menschen, der reichlich Harnsäure ausscheidet, Methyleneblau, so ist das Harnsäuresediment blau gefärbt. Fügt man zu einer h. gesättigten Harnsäurelsg. eine Spur einer gefärbten Substanz, so scheiden sich nach dem Erkalten gefärbte Harnsäurekrystalle aus. Gibt man zu einer k. gesättigten alkal. Lsg. eines neutralen Urats eine verd. Farbstofflsg. u. fällt die Harnsäure durch Zusatz einer Spur HCl, so bindet die gefüllte Harnsäure den Farbstoff und kann die Lsg. ganz entfärben. (C. r. soc. de biologie 82. 1051—52. 18/10.* 1919. Lille, Lab. f. interne u. experim. Pathol., mediz. Fakultät.) ARON.

Albe Benoit, *Über den Zustand der Harnsäure in Lösung*. Die Harnsäure kann in zwei verschiedenen physikalischen Zustandsformen in Lsg. vorhanden sein: einem stabilen u. „flockenhaften“, wie wir sie krystallinisch kennen, u. in dem sie Farbstoffe nicht zu binden vermag, u. einem metastabilen, in welchem sie im Urin in übersättigter Lsg. vorhanden ist. Deshalb kann man wahrscheinlich in kolloidalen Lsgg. mehr Harnsäure in Lsg. halten, als bei gleicher Temp. in einer entsprechenden Menge dest. W. (C. r. soc. de biologie 82. 1052—53. 18/10.* 1919. Lille, Lab. f. interne u. experim. Pathologie.) ARON.

Bawa Kartar Singh und Jatindra Kumar Mazumder, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution*. Teil I. *Stellungsisomerie und optische Aktivität von Naphthyliminocamphern und Derivaten des Phenyliminocamphers*. Die Theorie von FRANKLAND (Journ. Chem. Soc. London 101. 654; C. 1912. II. 177), nach welcher der Unterschied zwischen dem Drehungsvermögen der p- und o-Verb. mit wachsender M. des Substituenten zunehmen müßte, wird durch das Verh. der Derivate des Phenyliminocamphers nicht bestätigt. Dagegen trifft die Regel, daß die p-Verb. das größte Drehungsvermögen hat, bis auf einen Fall zu. Auch der Satz von COHEN (Journ. Chem. Soc. London 99. 1060; C. 1911. II. 279), daß die Drehungswrkg. eines o-Substituenten mehr von der Stammverb. abweicht als die des m- und p-ständigen, gilt für die

neuen Messungen nicht. Eine einfache Beziehung zwischen der Natur des Substituenten und dem Drehungsvermögen besteht nicht.

Experimentelles. *o*-Tolyliminocampher, $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{14}O : N \cdot C_6H_4CH_3$, aus molekularen Mengen Campherchinon und *o*-Toluidin bei mehrstündigem Erhitzen mit wasserfreiem Na_2SO_4 auf dem Wasserbade, gelbe Prismen aus 50%ig. A., F. 120–121°, sl. in Chlf., Ä., Bzl., l. in A., unl. in W., $[\alpha]_D^{25} = +464,1^\circ$ (0,1470 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{34} = +403,6^\circ$ (0,1519 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *m*-Tolyliminocampher, $C_{17}H_{21}ON$, aus Campherchinon und *m*-Toluidin bei 5-stdg. Erhitzen mit wenig geschm. Na_2SO_4 , gelbe Prismen aus 50%ig. A., F. 85–86°, sl. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{21} = +653^\circ$ (0,0649 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{28} = +589,7^\circ$ (0,0903 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *p*-Tolyliminocampher, $C_{17}H_{21}ON$, aus Campherchinon und *p*-Toluidin bei 3-stdg. Erhitzen mit wenig geschm. Na_2SO_4 , gelbe Prismen aus 50%ig. A., F. 121–122°, sl. in Chlf., Ä., Bzl., l. in A., unl. in W., $[\alpha]_D^{28} = +853,9^\circ$ (0,1691 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{28} = +784,5^\circ$ (0,1583 g in 19,9 ccm Methylalkohol) $\rightarrow +474,5^\circ$ (nach 219 Stdn.). — *o*-Bromphenyliminocampher, $C_{16}H_{18}ONBr = C_{10}H_{14}O : N \cdot C_6H_4Br$, aus Campherchinon und *o*-Bromanilin bei 5-stdg. Erhitzen mit wenig geschm. Na_2SO_4 , gelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 110°, sl. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{23} = +432,1^\circ$ (0,0380 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{31} = +409,6^\circ$ (0,0362 g in 19,9 ccm Methylalkohol) $\rightarrow +327,2^\circ$ (nach 20,5 Stdn.). — *m*-Bromphenyliminocampher, $C_{16}H_{18}ONBr$, mit *m*-Bromanilin bei 4-stdg. Erhitzen mit wenig geschm. Na_2SO_4 erhalten, gelbe Prismen aus 50%ig. A., F. 116–118°, sl. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{31} = +418,3^\circ$ (0,1392 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{31} = +393,9^\circ$ (0,1461 g in 19,9 ccm Methylalkohol) $\rightarrow +336,7^\circ$ (nach 22 Stdn.). — *p*-Bromphenyliminocampher, $C_{16}H_{18}ONBr$, aus gleichen Mengen Campherchinon und *p*-Bromanilin bei 4-stdg. Erhitzen, gelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 138–139°, sl. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{31} = +529,9^\circ$ (0,1217 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{31} = +483,0^\circ$ (0,1193 g in 19,9 ccm Methylalkohol) $\rightarrow 280,2^\circ$ (nach 46 Stdn.).

o-Chlorphenyliminocampher, $C_{16}H_{18}ONCl = C_{10}H_{14}O : N \cdot C_6H_4Cl$, aus Campherchinon und *o*-Chloranilin bei 5-stdg. Erhitzen mit etwas geschm. Na_2SO_4 , gelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 128°, sl. in A., Chlf., Ä., Eg., wl. in W., $[\alpha]_D^{27,5} = +160,4^\circ$ (0,0633 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{30} = +176,6^\circ$ (0,0941 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *m*-Chlorphenyliminocampher, $C_{16}H_{18}ONCl$, mit *m*-Chloranilin in Ggw. von geschm. Na_2SO_4 bei 4-stdg. Erhitzen erhalten, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 123–124°, sl. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{23} = +485,7^\circ$ (0,0666 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{27,5} = +457,7^\circ$ (0,0800 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — α -Naphthyliminocampher, $C_{20}H_{21}ON = C_{10}H_{14}O : N \cdot C_{10}H_7$, aus α -Naphthylamin u. Campherchinon bei 4-stdg. Erhitzen, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 155°, sl. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{31,5} = +609,6^\circ$ (0,0676 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{31,5} = +558,5^\circ$ (0,1199 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — β -Naphthyliminocampher, $C_{20}H_{21}ON$, wie die α -Verb. erhalten, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 140–142°, sl. in A., Eg., Ä., Chlf., unl. in W., $[\alpha]_D^{32} = +682,0^\circ$ (0,0966 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{31} = +650,5^\circ$ (0,1140 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — Phenyliminocampher, gelbe Nadeln, F. 110 bis 112°, $[\alpha]_D^{26,5} = +606,8^\circ$ (0,0920 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *p*-Benzolazophenyliminocampher, $C_{22}H_{23}ON_2 = C_{10}H_{14}O : N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, aus je 1 Mol. Campherchinon und Aminoazobenzol bei 6-stg. Erhitzen, orange Nadeln aus verd. A., F. 129–130° (Zers.), sl. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{23} = +550,4^\circ$ (0,0557 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{24} = +571,1^\circ$ (0,0359 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — Campherchinoxalin, $C_{16}H_{18}N_2$, aus Campherchinon und *p*-Phenylendiamin beim Erhitzen, amorpher Nd., aus A. durch W. gefällt, F. 77–78°, sl. in A., Eg., Ä., Bzl., PAe., CS_2 , Chlf., unl. in W., $[\alpha]_D^{28} = +28,51^\circ$ (0,3979 g in 19,9 ccm Chlf.), $[\alpha]_D^{23,5} = +32,4^\circ$ (0,2980 g in 19,9 ccm A.). — *m*-Phenylenbisisiminocampher,

$C_{28}H_{32}O_2N_2 = C_8H_4(N:C_{10}H_{14}O)_2$, aus 2 Mol. Campherchinon in A. und 1 Mol. m-Phenylendiaminhydrochlorid in W. bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit überschüssigem Natriumacetat, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 150–151°, sl. in A., Eg., Chlf., Ä., Pyridin, unl. in W.; $[\alpha]_D^{20} = +658,3^{\circ}$ (0,0395 g in 100 ccm Chlf.) \rightarrow 671,0° (nach 21 Stdn.), $[\alpha]_D^{20,5} = +634,1^{\circ}$ (0,0193 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — *o*-Methoxyphenyliminocampher, $C_{17}H_{21}O_2N = C_{10}H_{14}O:N:C_6H_4\cdot OCH_3$, aus Campherchinon u. o-Anisidin bei 4-stdg. Erhitzen mit etwas geschm. Na_2SO_4 , gelbliche Prismen aus verd. A., F. 125–126°, sl. in A., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., $[\alpha]_D^{27} = +225,8^{\circ}$ (0,0639 g in 19,9 ccm Chlf.). — Mit m-Nitro-p-toluidin und den drei Aminobenzoesäuren konnte Campherchinon nicht kondensiert werden. (Journ. Chem. Soc. London 115. 566–76. Juni 1919. [13/1. 1918]. Lahore, Punjab, Indien. Government College. Chem.-Lab.)

FRANZ.

Utz, Über die Löslichkeit des Hexamethylentetramins. In 1 Teil W. von Zimmertemp. sind 1,67 g Hexamethylentetramin l., D. 1,0985; in h. W. sind größere Mengen l., die sich beim Erkalten wieder abscheiden. Es lösen sich in je 100 ccm Ä. bei Zimmertemp. 0,06 g, in der Wärme 0,38 g, in Trichloräthylen 0,11 g, in Xylol 0,14 g, in CS_2 0,17 g, in Bzl. 0,23 g, in Tetrachloräthan 0,50 g, in Aceton 0,65 g, in CCl_4 0,85 g, in Amylalkohol 1,84 g, in absol. A. 2,89 g, in 90%ig. A. 5,58 g (größere in der Wärme gelöste Mengen scheiden sich beim Erkalten bis auf 6,4 g wieder aus), in Methylalkohol 7,25 g (in der Wärme 11,93 g). Das beste Lösungsmittel ist Chlf., das k. 13,40 g, h. 14,84 g löst; die Lsg. in Chlf. kann durch Zusatz von Ä. zum größten Teil ausgefällt werden. Ganz unl. ist Hexamethylentetramin in PAe. Das aus Lösungsmitteln isolierte Hexamethylentetramin ist mit diesen bei der Temp. des Dampftrockenschrankes etwas flüchtig; nach 40 Stdn. waren 18,38% verflüchtigt. Zur Best. der Refraktion eignet sich wss. Methylalkohol, dessen Refraktion für 1 g Hexamethylentetramin um 5 Skalenteilen des Eintauchrefraktometers erhöht wird. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 59. 832. 31/10. 1919. Chem. Unters. Amt München.)

MANZ.

William Henry Perkin jun., Kryptopin. Teil II. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 109. 815; C. 1917. I. 229.) In der früheren Unters. hatte es sich herausgestellt, daß Anhydrokryptopin wie auch Anhydromethylberberin (Journ. Chem. Soc. London 113. 735; C. 1919. I. 850) aus ihren Methosulfaten bei Einw. von Alkalien regeneriert werden; eine solche anormale Abspaltung der N-Methylgruppe trat auch bei der sauren Hydrolyse ein, bei der die beiden Methosulfate in ψ -Kryptopinchlorid, bezw. ψ -Methylberberiniumchlorid übergeführt wurden. Wenn aber Anhydrokryptopinmethochlorid (I.) mit $KMnO_4$ oxydiert wird, entsteht ohne Verlust des N-Methyls Dioxymethylisoanhydrodihydrokryptopin (II.). Auch bei der Reduktion des Methosulfats mit Na-Amalgam in alkal. Lsg. bleibt das Methyl erhalten; es entsteht Dihydroanhydromethylkryptopin (III.), dessen Methosulfat durch methylalkoh. KOH in Trimethylamin und Oxykryptopiden (IV.) gespalten wird, dessen Konstitution durch die Oxydation zu 5,6-Methylendioxy-o-toluylsäure und 4,5-Dimethoxy-2-vinylbenzaldehyd bewiesen wird. In saurer Lsg. wird Anhydrokryptopinmethosulfat durch Na-Amalgam zu Tetrahydroanhydromethylkryptopin (V.) reduziert, dessen Methosulfat in $N(CH_3)_3$ u. Kryptopiden (VI.) zerlegt werden kann. Dihydro- (VII.) u. Tetrahydrokryptopiden (VIII.) wurden auch erhalten. Bei der Reduktion von Kryptopinmethochlorid mit Na-Amalgam in alkal. Lsg. entsteht neben Tetrahydroanhydromethylkryptopin eine kleine Menge Dihydroanhydromethylkryptopin (IX.), dessen B. dafür spricht, daß der Zehring des Kryptopins vor der Reduktion der Ketogruppe gesprengt wird.

Isokryptopinchlorid (X.) enthält einen partiell hydrierten, doppelten Isochinolinring, der bei Einw. von Na-Amalgam in alkal. Lsg., wie die B. von Isodihydrokryptopin- β -chlorid beweist, zu einem erheblichen Teil einfach völlig hydriert wird.

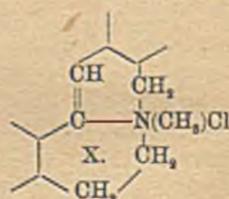
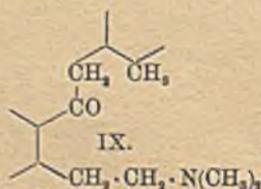
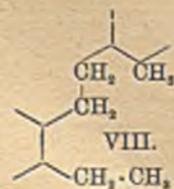
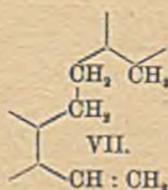
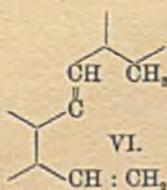
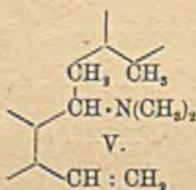
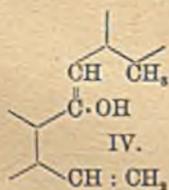
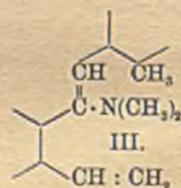
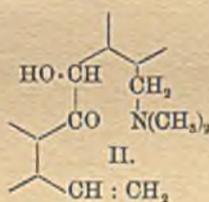
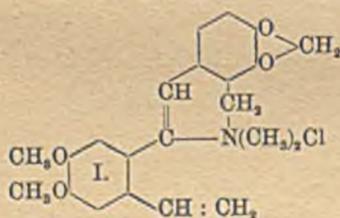
Bei dieser Reduktion entstehen aber noch Dihydroanhydroisokryptopin (XI.) und Tetrahydroanhydroisokryptopin (XII.), so daß auch eine Sprengung des Dihydroisochinolinringes eintritt, bevor die Doppelbindung reduziert wird. Die Konstitution von XI. und XII. folgt aus der Oxydation zu 5,6-Methylendioxy-*o*-toluylsäure und 1-Keto-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin. Die saure Reduktion von X. führt wieder zu Isodihydrokryptopin- β -chlorid und zu XII.; außerdem entsteht aber noch Dihydroanhydrodihydrokryptopin (A) (XIII.) mit einem völlig gesättigten Zehring, dessen Konstitution durch die B. aus Anhydrodihydrokryptopin (A) bewiesen wird. Die B. von XIII. scheint irgenwie von der Anwesenheit der Doppelbindung abzuhängen, denn Tetrahydroberberinmethochlorid kann nicht reduziert werden. Aus dem Methosulfat von XIII. erhält man durch Hydrolyse Dihydroisoanhydrodihydrodihydrokryptopin (XIV.), dessen Methosulfat weiterhin Dihydro- α -isokryptopidol (XV.) gibt. Die bei der Reduktion der Methosulfate von XII. und XIII. zu Dihydroanhydrotetrahydrodihydrokryptopin (XVI.) eintretende Sprengung der gesättigten Ringe ist sehr wahrscheinlich auf die Häufung der Methylene zurückzuführen. Bei Abspaltung von Trimethylamin aus dem Methosulfat von XVI. entsteht Dihydrokryptopiden (VII.), das durch KMnO_4 zu Ketodihydrokryptopiden (XVII.) und Dihydrokryptopidensäure (XVIII.) oxydiert wird.

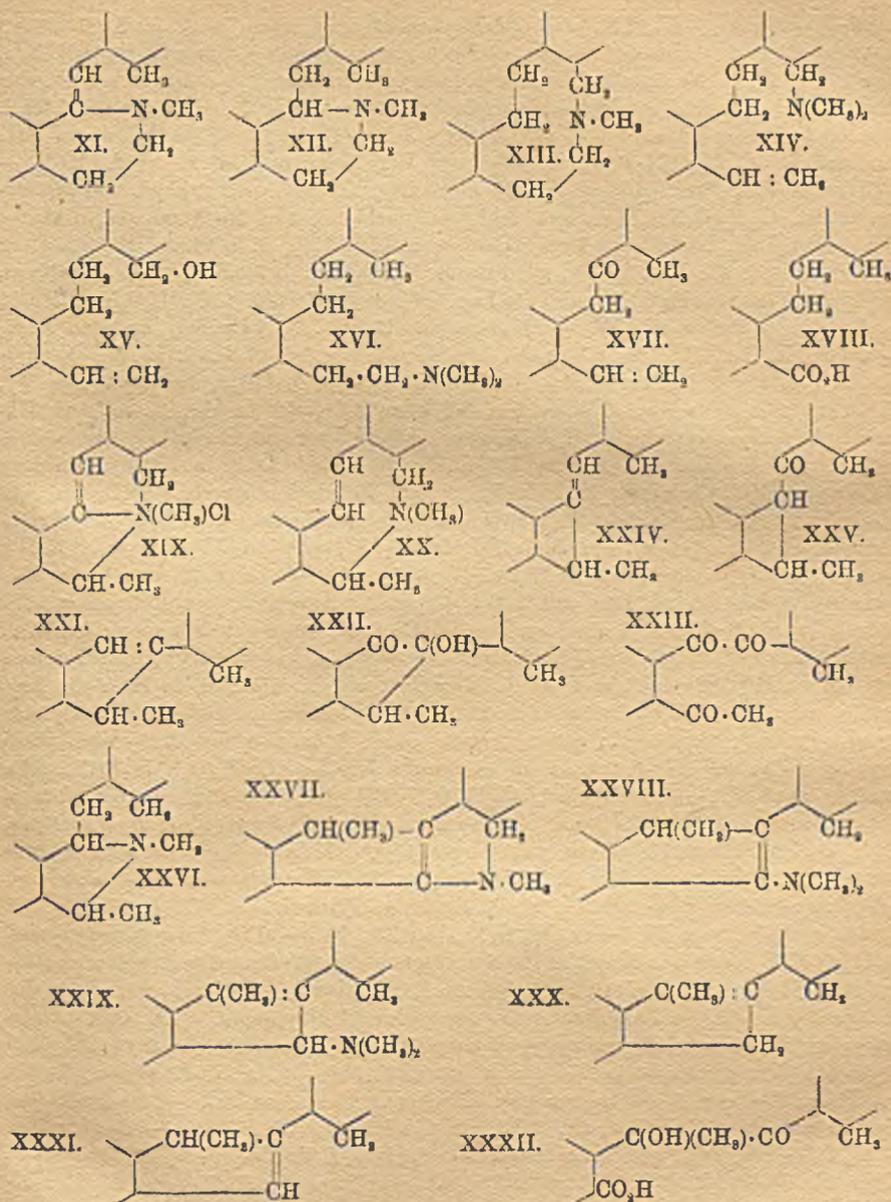
Das X. in der Konstitution nahestehende ψ -Kryptopinchlorid (XIX.) verhält sich bei der Reduktion wesentlich anders, indem in alkal. Lsg. 2 H addiert und HCl abgespalten wird; da das Prod. nicht zu 5,6-Methylendioxy-*o*-toluylsäure oxydiert werden kann, ist es als ψ -Anhydrodihydrokryptopin (A) (XX.) zu betrachten. Wenn das Methosulfat von XX. in alkal. Lsg. mit Na-Amalgam reduziert wird, verliert es Dimethylamin; das neutrale Prod. dürfte ψ -Kryptopiden (XXI.) sein, das bei der Oxydation mit KMnO_4 neben 5,6-Methylendioxy-*o*-toluylsäure Dioxy- ψ -kryptopiden (XXII.) und Trioxy- ψ -kryptopiden (XXIII.) liefert. Bei der Reduktion von XIX. in saurer Lsg. entsteht das neutrale Iso- ψ -kryptopiden (XXIV.), das sich zu 5,6-Methylendioxy-*o*-toluylsäure u. Ketodihydroiso- ψ -kryptopiden (XXV.) oxydieren läßt, neben Dihydroanhydro- ψ -kryptopin (XXVI.). In völlig entsprechender Weise wird ψ -Methylberberiniumchlorid zu Iso- ψ -berberiden u. Dihydroanhydro- ψ -methylberberin reduziert.

Isoanhydrokryptopin (XXVII.) enthält wie Anhydrokryptopin den N-Methyl-dihydroisochinolinring; trotz dieser nahen Verwandtschaft zeigen sich bei der Reduktion der Methosulfate zum Teil erhebliche Unterschiede. Das Methosulfat von XXVII. gibt bei der Reduktion mit Na-Amalgam in alkal. Lsg. Dihydrodihydroisoanhydrokryptopin (XXVIII.), das III. entspricht, u. das beim Kochen mit verd. HCl durch Anlagerung und Abspaltung von W. in ψ -Dihydrodihydroisoanhydrokryptopin (XXIX.) übergeht. Die Methosulfate von XXVIII. und XXIX. verlieren bei Einw. von Na-Amalgam in alkal. Lsg. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ u. gehen in Isokryptopiden (A) (XXX.) über; bei energischer Reduktion liefert Dihydrodihydroisoanhydrokryptopin-methosulfat Isokryptopiden (B) (XXXI.), deren B. wohl das normale Ergebnis der Reduktion ist, während bei langsamer Reduktion durch das Alkali die Umlagerung bewirkt wird. Eine gewisse Bestätigung von XXXI. ist durch die Oxydation zu Ketoxydihydroisokryptopidensäure (XXXII.) gegeben, die kaum aus XXX. entstehen könnte. Die in vier Fällen beobachtete Abspaltung von N durch Reduktion, die in anderen nahe verwandten Fällen aber ausbleibt, ist so bemerkenswert, daß eine weitere Unters. an einfacheren Stoffen nötig erscheint. Die in der vorliegenden Arbeit aufgestellten Formeln sollen aus diesem Grunde nur mit einem gewissen Vorbehalt gelten.

Experimentelles. *Anhydrokryptopinmethosulfat*, $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, aus 10 g Anhydrokryptopin und 10 cem Methylsulfat in 4 Tagen, schwefelgelbe, monokline ($a : b : c = 1,504 : 1 : 0,931$; $\beta = 104^\circ 15'$; M. PORTER) Prismen aus Methyl-

alkohol, F. 238—240°; aus der methylalkoh. Mutterlauge krystallisiert saures Anhydrokryptopinmethylsulfat, $C_{21}H_{21}O_4N \cdot (CH_3)HSO_4$, Krystalle aus W., wird durch NH_3 sofort zers. — Dioxymethylisoanhydrodihydrokryptopin, $C_{22}H_{25}O_6N$ (II.), aus 5 g Anhydrokryptopinmethochlorid in 1 l W. und 5,5 g $KMnO_4$ in gesättigter wss. Lsg. in einer Kältemischung, Nadeln aus A., F. 187—188°, wl. in k. A., Bzl., fast unl. in PAe., starke Base, scheint ein Semicarbazon zu liefern; die Lsg. in verd. HNO_3 wird bei 80° tiefgrün mit rotem Reflex; gibt mit konz. HNO_3 u. Acetylchlorid Farbrkk. — Dihydroanhydromethylkryptopin, $C_{22}H_{25}O_4N$ (III.), aus 10 g Anhydrokryptopinmethosulfat in 200 cem sd. W. beim Aufgießen auf 100 g 4%ig. Na-Amalgam, amorpher Nd., aus verd. HCl durch NH_3 gefällt; bildet ll. Salze; H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. weinrot; $KMnO_4$ oxydiert zu 5,6-Methylendioxy-o-toluyaldehyd und -säure. — $(C_{22}H_{25}O_4N)_2H_2PtCl_6$, blaß ockerfarbiger Nd. — Dihydroanhydromethylkryptopinmethosulfat, $C_{22}H_{25}O_4N(CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., farblose Prismen aus W., F. 210°; H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. tief cherryrot, das durch verd. HNO_3 in Braunviolett verwandelt wird. — $C_{22}H_{25}O_4N \cdot CH_3J$, aus dem Methosulfat und KJ in W., F. etwa 217° (geringe Zers.) nach schwachem Dunkelwerden bei 200°. — Oxykryptopiden, $C_{20}H_{20}O_6$ (IV.), aus 7 g Dihydroanhydromethylkryptopinmethosulfat in h. Methylalkohol bei 1-stdg. Kochen mit 60 cem 25%ig. methylalkoh. KOH, Warzen aus Methylalkohol, F. 87—88°, all. in Bzl., wl. in Ä., PAe.; wird durch Erhitzen mit Acetylchlorid in ein Polymeres, β -Oxyisokryptopiden, $(C_{20}H_{20}O_5)_n$, Nd. aus Eg. durch Methylalkohol gefällt, schrumpft bei 175—180° u. schäumt bei etwa 200° auf, verwandelt. — Tetrahydroanhydromethylkryptopin, $C_{22}H_{27}O_4N$ (V.), aus 5 g Anhydrokryptopinmethosulfat in 100 cem w. W. und Na-Amalgam, wobei die Lsg. mit HCl stets deutlich sauer gehalten wird, amorph, ll. in verd. HCl . — $(C_{22}H_{27}O_4N)_2H_2PtCl_6$, ockerfarbiger Nd. — Kryptopiden, $C_{30}H_{20}O_4$, aus dem amorphen Tetraanhydromethylkryptopinmethosulfat bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 30%ig. methylalkoh. KOH, Nadeln aus Methylalkohol, F. 122 bis 123°. — Tetrahydrokryptopiden, $C_{30}H_{24}O_4$ (VIII.), aus 5 g Kryptopiden in 100 cem A. beim dreimaligen Kochen mit je 10 g Na, lila fluoreszierende Prismen aus Methyl-





alkohol, F. 78°, ll. in k. A., Eg., Bzl., wl. in PAe., löst sich in konz. HNO₃ mit vorübergehender Rotfärbung, die Lsg. in Eg. u. H₂SO₄ ist orangerot und wird auf Zusatz von verd. HNO₃ portweinfarbig.

Dihydromethylkryptopin, C₂₂H₂₇O₅N (IX.), aus 5 g Kryptopinmethochlorid in 100 cem W. und 100 g 4%ig. Na-Amalgam bei 50°, Nadeln aus Ä. und Methylalkohol, F. 118–120°, ll. in h. Methylalkohol, die Lsg. in Eg. wird durch H₂SO₄ tief rotbraun gefärbt; KMnO₄ oxydiert in Aceton zu 5, 6-Methyldioxy-*o*-toluylaldehyd u. -säure. — Als Nebenprodd. der Reduktion entstehen *Anhydrotetrahydro-*

methylkryptopin, $C_{22}H_{17}O_4N$, und *Tetrahydromethylkryptopin*, $C_{22}H_{20}O_4N$; letzteres entsteht allein aus dem Methosulfat. — *Dihydroanhydroisokryptopin*, $C_{21}H_{25}O_4N$ (XI.), aus 100 g 4^o/₁₀ig. Na-Amalgam und 5 g Isokryptopinchlorid in 400 ccm sd. W. (als Hauptprod. entsteht Tetrahydroanhydroisokryptopin, das in Methylalkohol leichter l. ist), blaß citronengelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 195°, swl. in A., wl. in Bzl., Aceton. — $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl$, Nadeln aus W., fast unl. in k. verd. HCl. — $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HJ$, Warzen aus A., F. 250–255° (Zers.). — *Tetrahydroanhydroisokryptopin*, $C_{21}H_{25}O_4N$ (XII), aus Isokryptopinchlorid und Na-Amalgam in saurer oder alkal. Lsg., Nadeln aus Methylalkohol, F. 138–139°, ll. in sd. A., Bzl., Aceton, Mineralsäuren; die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 erst bräunlich, dann grünbraun gefärbt, auf Zusatz von HNO_3 wird die Lsg. tief portweinfarbig. — $(C_{21}H_{25}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, blaß orange Tafeln aus W. — *Methosulfat*, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., F. etwa 160° nach dem Erweichen bei 145°, all. in W., Methylalkohol; gibt mit KJ in W. das *Methojodid*, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot CH_3J$, Schuppen aus W., F. etwa 263° nach dem Gelbwerden bei etwa 250°, wl. in W., A. — *Anhydro-tetrahydromethylkryptopin*, $C_{22}H_{17}O_4N$, aus 1 g Tetrahydroanhydroisokryptopinmethosulfat beim Kochen mit 10 ccm 20^o/₁₀ig. methylalkoh. KOH in 10 Min., farblose Tafeln aus Methylalkohol, F. 107–109°, wird in Aceton durch $KMnO_4$ zu 5,6-Methylendioxy-o-toluyaldehyd u. -säure u. 1-Keto-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin, F. 126°, oxydiert. — *Dihydroanhydrodihydrokryptopin* (A), $C_{21}H_{25}O_4N$ (XIII), aus 5 g Isokryptopinchlorid in 25 ccm Eg., 100 ccm W. und 20 ccm konz. HCl beim Aufgießen der sd. Lsg. auf 100 g 4^o/₁₀ig. Na-Amalgam; die Reduktion wird viermal wiederholt, wobei die Lsg. durch HCl stark sauer gehalten wird; nebenbei entsteht das in Methylalkohol leichter l. Tetrahydroanhydroisokryptopin; Prismen aus Aceton, F. 163–164°, swl. in sd. Methylalkohol, l. in A., ll. in Bzl.; die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 allmählich indigoblau gefärbt, worauf verd. HNO_3 eine orange Färbung hervorruft; entsteht auch durch Reduktion von Anhydrodihydrokryptopin (A) mit Na-Amalgam in salzsaurer Lsg. — $(C_{21}H_{25}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, mkr. Nadeln aus W. — *Methosulfat*, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., Nadeln, all. in W., Methylalkohol. — *Dihydroisoanhydrodihydrokryptopin*, $C_{22}H_{22}O_4N$ (XIV), aus Dihydroanhydrodihydrokryptopin (A)-methosulfat beim Kochen mit etwa 10^o/₁₀ig. methylalkoh. KOH in 15 Min., farblose monokline ($a:b:c = 0,6657:1:0,6899$; $\beta = 99^\circ 34'$; M. W. PORTER) Prismen aus W., F. 75–77°, all. in den gewöhnlichen Fl. — $(C_{22}H_{22}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Nd. — *Dihydro- α -isokryptopidol*, $C_{20}H_{22}O_5$ (XV), aus dem amorphen Dihydroisoanhydrodihydrokryptopinmethosulfat bei 1-stdg. Kochen mit methylalkoh. KOH, krystallisiert schlecht, all. in den gewöhnlichen Fl. — *Dihydroanhydrotetrahydromethylkryptopin*, $C_{22}H_{20}O_4N$ (XVI), aus 3 g Tetrahydroanhydroisokryptopinmethosulfat oder Dihydroanhydrodihydrokryptopin(A)-methosulfat in 150 ccm h. W. und 150 g 3^o/₁₀ig Na-Amalgam, Tafeln aus PAe., F. 60–63°, all. in den gewöhnlichen organischen Fl. — Hydrochlorid, Nadeln aus Methylalkohol, F. 213°, fast unl. in verd. HCl. — *Methosulfat*, $C_{22}H_{20}O_4N \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., Krystalle aus Bzl., F. 165–167°, ll. in W., Methylalkohol; gibt mit KJ in sd. wss. Lsg. das *Methojodid*, $C_{22}H_{20}O_4N \cdot CH_3J$, Nadeln aus W., F. etwa 240° (geringe Zers.) nach dem Dunkelwerden bei etwa 230°. — *Dihydrokryptopiden*, $C_{20}H_{22}O_4$ (VII), aus 1 g Dihydroanhydrotetrahydromethylkryptopinmethosulfat beim Kochen mit 10 ccm 20^o/₁₀ig. methylalkoh. KOH in 15 Min., Nadeln aus Ä., F. 126–128°, swl. in sd. Methylalkohol, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 erst bräunlich, dann tief cherryrot und darauf durch HNO_3 tief braun gefärbt. — *Ketodihydrokryptopiden*, $C_{20}H_{20}O_5$ (XVII), aus 2 g Dihydrokryptopiden in 150 ccm Aceton und 3 g $KMnO_4$, Krystalle aus Methylalkohol, F. etwa 116°, viel H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. tief purpurn. — *Semicarbazon*, $C_{21}H_{20}O_5N_2$, Nadeln aus Methylalkohol, F. etwa 185–190°. — Als Neben-

prod. der Ketoverb. entsteht *Dihydrokryptopidensäure*, $C_{19}H_{30}O_6$ (XVIII.), Nadeln aus Eg., F. 194–195°, wl. in Methylalkohol, fast unl. in k. W., die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 olivbraun gefärbt; die Alkalisalze sind ll. in W. — *Anilid*, $C_6H_5O_2N$, aus dem mittels PCl_3 erhaltenen Säurechlorid und Anilin in Ä., Nadeln aus Eg., F. etwa 185°.

ψ -*Kryptopinchlorid*, $C_{31}H_{22}O_4NCl$, aus Anhydrokryptopinmethosulfat beim Kochen mit konz. HCl in 5 Min., mit verd. HCl in 40 Min., Nadeln mit $6H_2O$ aus verd. HCl, F. 117–120° (Dampfentw.), erstarrt wieder und schm. dann bei etwa 150–152° (Gasentw.), krystallisiert nach dem Trocknen aus wasserfreiem Methyl-A. in Nadeln, die bei 100° undurchsichtig werden, von 190° ab dunkel werden und bei 210° unter Aufschäumen schm. — $C_{31}H_{22}O_4NBr$, dimorph; Nadeln mit $5H_2O$ aus W., F. etwa 130–135° (Zers.), erstarrt wieder und schm. dann bei etwa 230° unter Aufschäumen, zll. in h. W., wird am Licht schiefelfarbig; die bei 95° entwässerte Substanz krystallisiert aus Eg. in schwefelgelben Prismen, F. etwa 245° (starkes Aufschäumen), l. in sd. A., Methyl-A., wl. in k. W., wird am Licht tief-lachsfarbig. — $C_{31}H_{22}O_4NJ$, dimorph, Nadeln aus Methyl-A., F. 232–235°, verwandelt sich beim längeren Kochen mit Methyl-A. in Prismen, F. 240–242°, wl. in sd. Methyl-A., wl. in sd. Eg. — $C_{31}H_{22}O_4N \cdot HSO_4$, aus Anhydrokryptopinmethosulfat beim 2-stdg. Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf dem Dampfbade, Krystalle aus W., wird bei 200° gelb und zersetzt sich bei etwa 215–220°. — ψ -*Anhydrodihydrokryptopin* (A), $C_{21}H_{12}O_4N$ (XX.), aus 2 g ψ -Kryptopinchlorid in 100 ccm W., mit NaOH schwach alkal. gemacht, und 50 g 4%ig. Na-Amalgam beim Erhitzen auf dem Dampfbade, monokline ($a:b:c = 3,446:1:2,598$; $\beta = 105^\circ 42'$; T. V. BARKER) Prismen aus Methyl-A., F. 112°, sll. in Bzl., Ä., wl. in PAe., die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 tieforange, durch weiteren Zusatz von HNO_3 rot gefärbt, die Salze sind ll.; wird durch $KMnO_4$ nur schwer und nicht zu 5,6-Methylendioxy-o-toluylsäure oxydiert. — ψ -*Anhydrodihydrokryptopin*-(A)-methosulfat, $C_{21}H_{12}O_4N \cdot (CH_2)_2SO_4$, aus den Komponenten in Bzl., Nadeln aus W., F. 175–180° (Zers.), ll. in k. Methyl-A. — *Methojodid*, $C_{31}H_{22}O_4N \cdot CH_3J$, aus dem Methosulfat und KJ in W., Nadeln aus Methyl-A., F. 197–200° (Zers.). — ψ -*Kryptopiden*, $C_{30}H_{20}O_4$ (XXI.), aus 8 g ψ -Anhydrodihydrokryptopin-(A)-methosulfat in 200 ccm h. W. beim Aufgießen auf 150 g 3%ig. Na-Amalgam, fast farblose Nadeln aus Methyl-A., F. 142–144°, ll. in sd. A., Bzl., Eg., wl. in Ä., PAe., die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 siennafarbig, weiter durch HNO_3 tiefbraun gefärbt; wird durch Na und sd. A. nicht reduziert. — *Dioxy- ψ -kryptopiden*, $C_{30}H_{18}O_6$ (XXII.), aus 3,5 g ψ -Kryptopiden in 200 ccm Aceton und 5 g $KMnO_4$, wollige Kugeln aus Methyl-A., F. 138–140°, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 tiefbraun und weiterhin durch HNO_3 purpurbraun und cherryrot gefärbt, verhält sich gegen methylalkohol. KOH ähnlich wie Benzil oder Benzoin. — *Semicarbazon*, $C_{31}H_{21}O_5N_3$, krystallinischer Nd., wl. in Methyl-A. — *Trioxo- ψ -kryptopiden*, $C_{30}H_{18}O_7$ (XXIII.), entsteht als Nebenprod. der Dioxyverb., schwefelgelbe Nadeln aus Methyl-A., F. 165°, H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. gelbbraun, HNO_3 darauf portweinfarbig und dann siennafarbig, gibt die Benzilrk. mit methylalkoh. KOH. — *Disemicarbazon*, $C_{32}H_{24}O_5N_6$, Nd. — *Dihydroanhydro- ψ -kryptopin*, $C_{21}H_{16}O_4N$ (XXVI.), aus 5 g ψ -Kryptopinchlorid in 80 ccm W. und 15 ccm konz. HCl beim Kochen mit 200 g 4%ig. Na-Amalgam unter Sauerhaltung der Lsg., sprödes Harz, wird durch $KMnO_4$ zu 5,6-Methylendioxy-o-toluylsäure oxydiert. — *Pikrat*, $C_{21}H_{12}O_4N \cdot C_6H_5O_2N_3$, orange Blättchen aus Methyl-A., F. etwa 195–197° nach dem Gelbwerden bei 110° und Schrumpfen bei 180°. — *Iso- ψ -kryptopiden*, $C_{30}H_{20}O_4$ (XXIV.), aus ψ -Kryptopinchlorid bei der Reduktion mit Na-Amalgam in saurer Lsg. neben Dihydroanhydro- ψ -kryptopin, Tafeln aus Methyl-A., F. 150–152°, ll. in Bzl., fast unl. in PAe., die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 braun, weiterhin durch HNO_3 noch stärker gefärbt. — *Ketodihydroiso- ψ -kryptopiden*, $C_{30}H_{20}O_4$ (XXV.), aus 1,4 g

Iso- ψ -kryptopiden in 50 ccm Aceton und 2 g KMnO_4 in 2 Tagen, Tafeln aus Methyl-A., F. etwa 135° . — Semicarbazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$, Nadeln aus A.

Iso- ψ -berberiden, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$, aus 8 g ψ -Methylberberiniumchlorid in verd. HCl u. 300 g $\frac{4}{10}$ ig. Na-Amalgam beim Kochen unter Sauerhaltung der Lsg., Krystalle aus Methylalkohol, F. 117° , sl. in Bzl., wl. in Pac., die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 gelbbraun und dann durch HNO_3 rotbraun gefärbt. — Dihydroanhydro- ψ -methylberberin, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}$, entsteht neben Iso- ψ -berberiden, sprödes Harz. — $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HJ}$, Krystallmasse. — $(\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N})_2\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$, ockerfarbiger Nd. — Pikrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, orangefarbige Kugeln aus Methylalkohol, F. $115-120^\circ$.

Isoanhydrokryptopinmethochlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, aus dem Jodid und AgCl, blaßgelbe Prismen mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus W., verliert bei $100^\circ 2\text{H}_2\text{O}$, F. etwa 233° (Zers.). — Dihydroisoanhydrokryptopin, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}$, aus 3 g Isoanhydrokryptopin in verd. Eg. und Natriumacetat und 200 g $\frac{3}{10}$ ig. Na-Amalgam bei 80° , amorph. — $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$, farblose Prismen aus verd. HCl, zers. sich bei $215-218^\circ$, nach dem Dunkelwerden bei 210° , sl. in h. W. — Dihydromethylisoanhydrokryptopin, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ (XXVIII.), aus 5 g Isoanhydrokryptopinmethosulfat in 300 ccm sd. W. und 150 g $\frac{3}{10}$ ig. Na-Amalgam, Nadeln aus Methylalkohol, F. $121-122^\circ$, nach dem Sintern bei etwa 105° , die sich in gelbliche trikline (a : b : c = 0,728 : 1 : 0,766; $\alpha = 100^\circ 15'$, $\beta = 104^\circ 23'$, $\gamma = 95^\circ 2'$; M. W. PORTER) Prismen, F. $121-122^\circ$, umwandeln, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 orangefarb, dann durch HNO_3 portweinfarbig und dann braun gefärbt. — Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, aus den Komponenten in Bzl., Nadeln aus W., F. etwa 202° (Zers.), sl. in sd. Methylalkohol. — Methojodid, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{J}$, runde Warzen aus A., F. etwa 215 bis 217° . — ψ -Dihydromethylisoanhydrokryptopin, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ (XXIX.), aus Isoanhydrokryptopinmethochlorid in verd. HCl und $\frac{4}{10}$ ig. Na-Amalgam; aus Dihydromethylisoanhydrokryptopin beim Kochen mit verd. HCl, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. $140-141^\circ$, ll. in Bzl., wl. in Methylalkohol, Aceton, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 orange, dann durch HNO_3 portweinfarbig gefärbt; ist nur sehr schwer zu reduzieren oder oxydieren. — ψ -Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, aus den Komponenten in Bzl., Nadeln aus W., F. etwa $188-190^\circ$. — Isokryptopiden (A), $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_4$ (XXX.), aus ψ -Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat in W. und Na-Amalgam bei 50° ; aus Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat in W. und Na-Amalgam bei 30° ; aus ψ -Dihydromethylisoanhydrokryptopin in verd. HCl beim Kochen mit Na-Amalgam; Prismen aus Methylalkohol, F. $166-167^\circ$, swl. in sd. Methylalkohol, A., Aceton, H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. orange, das durch HNO_3 in Rot verwandelt wird. — Bei der dritten Reduktion entstehen außerdem Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. $168-170^\circ$, swl. in sd. Methylalkohol, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 gelbbraun und dann durch HNO_3 braunrot gefärbt, und Tetrahydromethylisoanhydrokryptopin, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$, amorph, sl. in organischen Fl. — Tetrahydromethylisoanhydrokryptopinmethojodid, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{J}$, über das Sulfat dargestellt, Tafeln aus Methylalkohol, F. etwa $188-190^\circ$. — Isokryptopiden (B), $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (XXXI.), aus 3 g Dihydromethylisoanhydrokryptopinmethosulfat in 150 ccm W. beim Kochen mit 150 g $\frac{3}{10}$ ig. Na-Amalgam, Nadeln aus A., F. 108° , ll. in Bzl., Aceton, l. in Methylalkohol, die Lsg. in Eg. wird durch H_2SO_4 orangefarb, dann durch HNO_3 rot gefärbt. — Ketoxydihydroisokryptopidensäure, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (XXXII.), aus 3 g Isokryptopiden (B) in 200 ccm Aceton und 5 g KMnO_4 in 5 Stdn., Krystalle aus Methylalkohol, F. 227° , nach dem Rotwerden bei 220° , H_2SO_4 färbt die Lsg. in Eg. tief braun, das nach Zusatz von HNO_3 allmählich verblaßt. (Journ. Chem. Soc. London 115. 713—90. Juli. [20/5.] 1919. Oxford, Univ., Chem. Labb.) FRANZ.

Ch. Dhéré und A. Schneider, Über die Dissoziation der Oxyhämocyanine. Unterss. mit Lsgg. reinen kristallisierten Oxyhämocyanins, zum Teil in Ggw. eines

Antiseptics mit einwandfreier, sorgsamster Technik ausgeführt, zeigen, daß die Oxyhämocyanine der Schnecke und des Hummers durch physikalische Dissoziation leicht reduzierbar sind. (C. r. soc. de biologie 82. 1038—40. 18/10.* 1919.) ARON.

Ch. Dhéré und A. Schneider, *Über eine Verbindung des Hämocyanins der Schnecke mit Stickstoffdioxid*. Eine Lsg. des Hämocyanins bildet mit NO einen kristallisiert dargestellten, grünen Farbstoff, welcher als „Stickoxyd-Hämocyanin“ bezeichnet wird. (C. r. soc. de biologie 82. 1041—43. 18/10.* 1919.) ARON.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Bettinger und Delavale, *Einfluß verschiedener Umstände und Stoffe auf die verzuckernde und vergärende, alkoholbildende Kraft des Mucor Boulard*. Während die Verwendung der Mucorarten zu Gärzwecken in Ostasien, die kurz gestreift wird, noch auf rein empirische Grundlage in höchst einfacher Weise geschieht, ist sie in Frankreich durch beständige Verbesserungen auf einen Stand gelangt, der infolge der Schnelligkeit der Arbeit, der hohen Ausbeute und der Sicherheit vor Infektionen eine industrielle Ausnutzung gestattet. Vf. erörtert eingehend an Hand der damit gemachten Erfahrungen die für die Entw. des *Mucor Boulard* günstigsten Lebensbedingungen, insbesondere die Entw. flüchtiger u. nichtflüchtiger Säure, die sich als abhängig vom Luftzutritt erwiesen hat, die Einw. der Konz. der Zuckerlsg., der Temp., N-haltiger Nährstoffe u. künstlicher Nährfl. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 35. 114—29. April-Mai-Juni 1919.) RÜHLE.

D. H. Wester, *Beitrag zur Biochemie des Sojabohnenenzym (Urease)*. (Vgl. Chem. Weekblad 14. 663; C. 1916. II. 744.) Unter gewissen Bedingungen besteht Proportionalität zwischen dem Ureasegehalt einer Lsg. und der durch diese umgesetzten Harnstoffmenge. Für sehr verd. Lsgg. gilt dies nicht. Die Harnstoffkonz. ist bedeutungslos. Urease setzt sehr große Mengen Harnstoff quant. in Ammoniumcarbonat um, ohne daß die Zers.-Prodd. schaden. Ureaselsgg. sind haltbar. Harnstofflsgg. sind jeweils frisch zu bereiten.

Sojabohnen lassen sich mit W. oder 50%ig. Glycerin gleichgut extrahieren. Bei höherem Glyceringehalt nimmt die Ureasekonz. ab. Die Wrkg. der Urease wird durch Glycerin vermindert. Es empfiehlt sich, mit geringen Mengen hochkonz. Lsg. zu arbeiten. Ein Auszug von *Canayaliabohnen* verhält sich in manchen Beziehungen ebenso, in einigen abweichend. (Chem. Weekblad 16. 1442—54. 22/11. [Nov.] 1919. s'Gravenhage, Chem. Lab. d. Kriegsakad.) HARTOGH.

D. H. Wester, *Eigenartiger Verlauf der ureolytischen Wirkung eines auf 37° erwärmten Sojabohnenextraktes*. Die Wrkg. einer im Thermostaten bewahrten Lsg. nahm im Verlauf mehrerer Wochen abwechselnd ab und zu. *J. Temmisch Groll* (Arch. Neerl. d. Physiol. de l'homme et des animaux. I. 403 [1919]) bestätigte diese Ergebnisse. (Chem. Weekblad 16. 1461—63. 29/11. [Nov.] 1919. s'Gravenhage, Chem. Lab. d. Kriegsakad.) HARTOGH.

Utz, *Ein Beitrag zum Beweise der Notwendigkeit der genauen Prüfung der Reagenzien auf Reinheit*. Eine als Natr. chlorat. pur. bezeichnete Probe enthielt 0,03% MgCl₂, 0,09% Na₂CO₃ u. 1,14% Na₂SO₄ u. war zur Herst. von Nährböden unbrauchbar. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 59. 844—45. 4/11. 1919. Chem. Unters.-Amt. München.) MANZ.

J. Lignières, *Sehr einfache, neue Methode zur Züchtung der Anaerobier: die halbflüssigen Nährböden in der Bakteriologie*. Das Neue an der Methode ist, daß halbfl. Nährböden durch Herst. geeigneter Verdünnungen von Gelatine (0,25%) oder mit Bouillon verd. Agar-Agar bereitet, Reagensgläser mit etwa 10 ccm gefüllt und nun das Material mit einer Pt-Öse oder Pipette auf den Grund des Reagens-

glases gebracht wird. Vf. verspricht sich von diesem Verf. viel für die bakteriologische Technik. (C. r. soc. de biologie 82. 1091—94. 25/10.* 1919.) ARON.

Le Fèvre de Arrio, *Über die Züchtung homologer Streptokokken im Serum Verwundeter*. Die aus einer Wunde oder dem Blute eines Verwundeten isolierten Streptokokken wachsen im allgemeinen auf dem Serum des Verwundeten selbst schlechter als auf normalem Serum. Es scheinen Beziehungen zwischen der hemmenden Wrkg. eines infizierten Verwundeten und der ständigen Abnahme des Wachstums der Streptokokken im Laufe der Wundheilung zu bestehen. (C. r. soc. de biologie 82. 1065—67. 18/10. [26/7.*] 1919. Vinckem, Bakter. Lab. Belgisches Rotes Kreuz Hosp. „Ocean“.) ARON.

4. Tierphysiologie.

Grumme, *Zur Frage der synthetischen Fähigkeit der menschlichen und tierischen Zelle. Können anorganische Stoffe, insonderheit Mineralsalze, assimiliert werden?* Auf Grund einer Reihe in der Literatur vorliegender Unters. versucht Vf. darzulegen, daß assimilationsfähig und damit physiologisch voll wirksam nur die „organischen Nährsalze“, die in Bindung an Eiweiß aufgenommenen Mineralien, sind, daß dagegen anorganische Mineralsalze, speziell anorganisches Eisen und anorganischer Kalk, nicht assimilierbar sind. Im Gegensatz zur Pflanze sind Tier und Mensch nicht fähig, aus anorganischem Material organisches Gewebe aufzubauen; sie können dagegen die organisch (an Eiweiß) gebundenen Mineralien in die anorganische Form überführen. (Therap. Monatsh. 33. 421—31. November 1919. Föhrde.) ARON.

W. Völtz, *Das Bier und die bei seiner Darstellung gewonnenen Nebenerzeugnisse in ihrer Bedeutung für die menschliche und tierische Ernährung*. Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von ZUNTZ, BODLÄNDER, GEPPERT und ATWATER, BENEDICT, STRASSMANN, ROSEMANN u. a. hebt Vf. hervor, daß der A. durch seine Verbrennung im tierischen Körper andere Nährstoffe vor dem Zerfall schützt, daß er fett- und eiweißsparend wirkt, daß über den Nährwert des A. kein Zweifel besteht. Vf. erwähnt auch seine eigenen Verss. u. die seiner Mitarbeiter, aus denen sich ganz allgemein schließen läßt, daß alle Faktoren, die eine Steigerung der Nierentätigkeit, der Atmung, sowie der Transpiration und Perspiration zur Folge haben, auch eine vermehrte Ausscheidung von A. bedingen. Die maximale Menge an A., die den Körper unverbrannt verläßt, beträgt etwa 10% der Zufuhr. Bei mäßigem Biergenuß kann man mit einer Verwertung des A. von etwa 98% rechnen. Bei einem Gehalt des Bieres von 3,5% A. würden die in 1 l enthaltenen 35 g A. somit 243 nutzbare Calorien liefern. — Stoffwechselverss. am Menschen ergaben, daß der isolierte Trockenrückstand des Bieres zu 94,8% verdaut wurde. Ferner wurde durch Tierverss. festgestellt, das der Bierextrakt die Verdaulichkeit N freier Nährstoffe, insbesondere des Fettes erhöht, wodurch der Genußwert des Bierextraktes objektiv charakterisiert wird. Der physiologische Nutzwert des Bieres betrug beim Menschen 91,2% seines Energiegehaltes, somit würde unser Bier mit 438 Rohcalorien im Liter rund 400 ausnutzbare Calorien liefern. — Die Nebenerzeugnisse der Bierbrauerei sind zur Erhöhung des Proteingehaltes der Rationen sehr gut geeignet. Das Rohmaterial, die Gerste, enthält auf ein verdauliches Rohprotein rund 11% Stärkewert, die Bietreber dagegen 3,5%, die Malzkeime 2%, die Hefe u. Geläger und der Trub 1,5% Stärkewert. Im Durchschnitt erhält man rund 88% der Rohnährstoffe der Gerste in den Erzeugnissen der Bierbrauerei wieder, der Nährstoffverlust ist also rund 12%. Von den ausnutzbaren Nährstoffen der Gerste finden sich im Bier ungefähr 60% wieder, in den Nebenerzeugnissen 26%. Die gesamten Verluste an ausnutzbaren Nährstoffen bei der Bierbrauerei betragen also nur 14%. Die Sonderwrkg. einer stärkeren Proteinzufuhr zu eiweißarmen Rationen, die eine

höhere Verwertung derselben bedingt, ist bei Feststellung der Nährstoffverluste nicht berücksichtigt. Bei der Herst. von Malzkaffee hat man mit 75—80% Nährstoffverlusten zu rechnen. (Wchschr. f. Brauerei 36. 371—75. 13/12. [15/10.*] 1919.) RAMMSTEDT.

Anna Hopffe, *Beiträge zur Bakteriologie der Celluloseverdauung*. Die Celluloseverdauung wird von Angehörigen der normalen Magendarmflora bewirkt, und die speziell Cellulose vergärenden Lebewesen sind zweifellos, wenigstens zum Teil, identisch mit den bekannten Angehörigen der Magendarmflora der Pflanzenfresser. Außer diesen können aber noch andere, bisher nicht bekannte Mikroorganismen dabei beteiligt sein, von denen ein Schimmelpilz, als *Aspergillus cellulosa* bezeichnet, isoliert wurde. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 83. 531; C. 1920. I. 92.) (Text.-Forschg. 1. 100—5. November 1919. Dresden, Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) SÜVERN.

M. Dehon und **E. Lambling**, *Über einen Fall von Hämatochylurie*. In einem Fall von Hämatochylurie wurde trotz nicht großer Fettzufuhr fast ein Viertel der aufgenommenen Fettmenge durch den Urin ausgeschieden. (C. r. soc. de biologie 82. 1056—58. 18/10. 1919. Lille, Chem.-biolog. Lab., mediz. Fakultät.) ARON.

H. Chabanier, *Glykämie und Acetonurie*. Diabetiker und Gesunde wurden mehrere Tage mit Käse aus 3 l Milch kohlenhydratfrei ernährt, der Blutzucker-gehalt und das Auftreten des Acetons täglich verfolgt. Bei beiden findet bei der kohlenhydratarmen Kost eine Abnahme des Blutzucker-gehaltes statt. Es besteht beim Gesunden wie beim Diabetiker eine untere kritische Grenze des Blutzucker-gehaltes, bei der der Kohlenhydratstoffwechsel sein normales Verhalten einstellt und Aceton auftritt. (C. r. soc. de biologie 82. 1108—10. 25/10. 1919.) ARON.

A. Dubus, *Änderungen des arteriellen Druckes im Laufe eines Fluges; eine Beobachtung*. Im Laufe eines schnellen Aufstiegs findet Abnahme des maximalen Druckes statt, während der minimale konstant bleibt; bei langsamerem Aufstieg fortschreitendes Wiederausteigen des Druckes; bei raschem, steilem Abstieg Abfall des maximalen, Steigen des minimalen Druckes. (C. r. soc. de biologie 82. 1056 bis 1056. 18/10.* 1919.) ARON.

Le Fèvre de Arric, *Wirkung des Bariumchlorids auf das Schilddrötenherz in situ und seine Art des Stillstandes*. BaCl₂ in RINGERScher Lsg. verdünnt, wirkt auf das Herz wie ein Krampfgift, starke Dosen führen einen definitiven, mittlere einen vorübergehenden systolischen Stillstand herbei, schwache rufen einfache vorübergehende Pausen hervor. (C. r. soc. de biologie 82. 1067—68. 18/10. [26/7.*] 1919. Brüssel, Therapeut. Inst. freie Univ.) ARON.

B.-G. Duhamel und **R. Thieulin**, *Über die Giftigkeit des kolloidalen Goldes*. Durch elektrische Zerstäubung hergestelltes kolloidales Gold wurde Kaninchen in steigenden Mengen intravenös injiziert. Das eine Tier erhielt in 18 Injektionen 87 ccm mit 0,0285 g metallischem Gold, das zweite sogar 265 ccm mit 0,095 g metallischem Gold. Die Tiere gediehen sehr gut und wurden zur Autopsie in voller Gesundheit getötet. Milz und Leber zeigten eine grauviolette Farbe, sonst waren die Organe völlig normal. (C. r. soc. de biologie 82. 1096—98. 25/10.* 1919.) ARON.

Ch. Dubois und **L. Boulet**, *Wirkung hypertrophischer Prostataextrakte auf die Blase*. Extrakte der Prostata wirken, bei Hunden eingespritzt, kontrahierend auf die Blase und blutdrucksenkend. Solange ein Prostataumor noch Prostatagewebe enthält, ist die Wrkg. nachzuweisen; wenn der Prostataumor ganz zum Myoadenom entartet ist, fehlt die Wrkg. auf die Blase, und tritt nur Senkung des arteriellen Blutdrucks auf. (C. r. soc. de biologie 82. 1054—55. 18/10.* 1919. Lille, Physiol. Lab. med. Fakultät.) ARON.

P. Remlinger, *Plötzlicher Tod von Kaninchen infolge von subcutanen Einspritzungen homologer Nervensubstanz*. Um die Pathogenese der bei Tollwutschutz-

impfungen vorkommenden Lähmungen aufzuklären, haben Vff. eine Reihe von Versuchen mit Einspritzung von Nervensubstanz angestellt. Wird Kaninchen eine Emulsion von Kaninchengehirn wiederholt eingespritzt, so sterben die Tiere häufig von der 4. Einspritzung ab unter Krämpfen. Der zwischen den einzelnen Einspritzungen liegende Zeitraum ist ohne Belang. Die tödliche Wrkg. wurde nur bei Einspritzung homologer Nervensubstanz beobachtet (Kaninchen mit Kaninchengehirn) aber nicht bei Kaninchen, die mit Meerschweinchengehirn oder Meersehweinchin, die mit Kaninchengehirn gespritzt wurden. Nur die subcutane Injektion ist tödlich, die intravenöse auch bei homologer Gehirnschubstanz dagegen nicht. (C. r. soc. de biologie 82. 1098-99. 25/10.* 1919. Tanger, PASTEUR-Inst. für Marocco.)

ARON.

G. A. Stutterheim, *Fleischvergiftung*. In dem modernen Krankenhaus in Deventer traten wiederholt akute Diarrhöe-Epidemien auf. Bakteriologische Unters. des gekochten Fleisches zeigte starke Infektion der Küche mit bisher unbekanntem Kokken. Drigalskiplatten blieben steril, Gelatineplatten waren nach 3 Tgn. verflüssigt auf Nutroseagarplatten zeigten sich zahlreiche, stinkende, eiterähnliche Kolonien, von Stäbchen- und Kettenkokken, gut färbbar nach GRAM, keine Vergärung von Lactose und Glucose, aerob, keine Gasb.; in 24 Stdn. 1,3 ccm 0,1-n. Säure in je 100 ccm gebildet. Sporenträger, runde milchglasartige Kolonien. Ursache: Wahrscheinlich Bacillenträger im Personal. (Pharm. Weekblad 56. 1584 bis 1586. 29/11. [Sept.] 1919. Deventer.)

HARTOGH.

F. Bohr und A. Reisach, *Tebelon bei gonorrhöischen Infektionen*. Es werden Beobachtungen mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß eine Einw. des Tebelons auf gonorrhöische Erkrankungen nicht vorhanden ist. (Münch. med. Wchschr. 66. 1345. 21/11. 1919. Halle a./S.)

BORINSKI.

G. Bonnefon, *Wirkung hypertotonischer Lösungen auf die durch Dichloräthylsulfid (Yperit) gereizte Augenbindehaut*. Gegen die durch das Gas „Yperit“ hervorgerufenen Entzündungen der Schleimhäute und Drüsen des Auges sind Waschungen mit schwachen Salzlsg. wirkungslos. Dagegen wird eine gesättigte Natriumsulfatlg., der man auf 8 Gewichtsteile 2 Teile Sirup. simpl. zusetzt, empfohlen, mit welcher man durch Waschungen die Augenbindehaut von den reizenden und entzündungserregenden Substanzen reinigen kann. (C. r. soc. de biologie 82. 1089 bis 1091. 25/10.* 1919.)

ARON.

L. Lewin, *Über Vergiftungen durch Phaseolus lunatus*. In W. eingeweichte, 1 1/2 Stdn. gekochte u. vom Kochwasser befreite Gerichte von Phaseolus lunatus entwickelten nach dem Neutralisieren mit NaHCO₃ u. Zusatz von Emulsin beträchtliche Mengen Blausäure, in einem Falle aus 25 g Bohnen 0,09 g HCN. Da nach Genuß dieser Bohnen auch bei einwandfreier Zubereitung unter ungünstigen, zeitlich individuellen Umständen neben einem eigentümlichen, z. T. widerlich bitteren Geschmack nach beträchtlicher Zeit Vergiftungserscheinungen, wie Übelkeit, Erbrechen, Durchfall, beobachtet wurden, ist die Verwendung u. Einfuhr dieser Bohnen bedenklich. (Apoth. Ztg. 34. 397. 28/11. 1919.)

MANZ.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Edgard Zunz, *Über die Gegenwart von Histamin in den Muskeln Gasbrandkranker*. Bei einem Fall von Gasbrand erhielt Vf. aus den Muskeln eine kleine Menge eines Pikrates vom F. 237-238° unter Zers.; das Pikrat ins Chlorhydrat verwandelt F. 239-240°, ll. in W., wl. in k. A., l. in w. A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. gab keine Biuretrk.; die Lsg. d. salzsauren Salzes gab bei Erwärmen mit Bromwasser Rotfärbung. Vf. glaubt, daß es sich um β -Imidazoläthylamin handelt. Bei diesem und einem anderen Fall von Gasbrand konnte aus der Muskulatur noch eine andere Substanz isoliert werden, deren Pikrat F. bei 195°, und deren

Chlorhydrat F. 207—208° unter Zers. aufwies. Wahrscheinlich handelt es sich um einen dem Histamin analogen Körper. Beim Kaninchen rief er eine starke Blutdrucksenkung hervor. (C. r. soc. de biologie 82. 1078—79. 18/10. [26/7.*]) ARON.

L. Boulet, *Einfluß der Galle auf die Bewegungen des überlebenden Darmes*. In die Darmhöhle eingeführte Galle ruft meist eine Verminderung der Amplitude der rhythmischen Bewegungen des Darmes hervor, manchmal ist sie ohne Einfluß, niemals verstärkt sie die Bewegungen. Verd. Gallenlsgg. (bis zu 1:400) wirken auf die peritoneale Fläche des Darmes Tonus vermindern und hemmen die spontanen Bewegungen des Darmes, welche in einer Nährflüssigkeit aber wiederkehren. (C. r. soc. de biologie 82. 1047—51. 18/10.* 1919. Lille, Physiol. Lab. med. Fakultät.) ARON.

A. P. Dustin, *Einfluß einer nucleinreichen Ernährung auf die Frühjahrsregeneration der Thymus bei erwachsenen Fröschen*. Bei erwachsenen Fröschen, welche mit Thymus überernährt waren, wurde die Entw. der Thymus im März u. April histologisch studiert. Der Mangel oder die Überfütterung mit Nucleinen drückt der Entw. der kleinen Thymuszellen, welche keine Lymphocyten sind, ein besonderes Gepräge auf, welches sich im Bilde der Kernteilungen zeigt. Die Thymus scheint eine spezifische regulatorische Rolle im Nucleinstoffwechsel zu spielen. Der Mechanismus dieser Regulation beruht im wesentlichen auf der Entw. der kleinen Thymuszellen. (C. r. soc. de biologie 82. 1068—71. 18/10. [26/7.*] 1919.) ARON.

Edgard Zunz, *Über den Stickstoff- und Trockensubstanzgehalt der Thymus und Thyreoidea beim Menschen und über die Gewichtsverhältnisse dieser beiden Organe*. Bei Gefallenen im Alter im 19—34 Jahren fand Vf.:

	Min.	Max.	Mittel
Gewicht der Thymus	6,99 g	31,18 g	16,18 g
Fett und Lipide	0,034 g	6,88 g	1,84 g
% der frischen Thymus	0,2 %	33,7 %	11,01 %
Fett und lipidfreie Thymus, Trockengewicht	1,18 g	7,02 g	2,93 g
Gewicht der Thyreoidea	8,54 g	59,24 g	—
Trockensubstanz	18,84 %	35,26 %	24,76 %
N-Gehalt der fettfreien Thymustrockensubstanz	11,86 „	14,73 „	13,65 „
N-Gehalt der Thyreoideatrockensubstanz	12,46 „	14,82 „	13,81 „

(C. r. soc. de biologie 82. 1080—82. 18/10. [26/7.*] 1919.) ARON.

Ery Lüscher, *Gaswechsel und mechanische Leistung des Froschherzens*. Vf. gibt einen neuen Apparat zur Unters. der Dynamik des Froschherzens, der besonders geeignet für Gaswechselunterss. ist, da er erlaubt, isotonische, auxotonische, isometrische und Überlastungszuckungen zur Unters. heranzuziehen und dabei die mechanische Zustandsveränderung mit zuverlässigen Methoden zu beurteilen. Vf. zeigt, in welcher Weise sich die Energieverluste infolge der Reibung u. kinetischer Energie im System bestimmen lassen (vgl. Original). — Die Unterss. der isotonischen Kontraktion beweisen den ersten Satz von O. FRANK über die Thermodynamik des Skelettmuskels auch für den Gaswechsel des Froschherzens bei isotonischer Kontraktion. Sie zeigen zugleich, daß keine direkte Proportionalität besteht zum Anfangsdruck oder Anfangsvolumen oder Schlagvolumen oder zur Arbeit der Systole, und legen es daher nahe, den Annahmen von HILL und RHODE zuzustimmen, die die Spannungsentwicklung als maßgebend für den Gaswechsel und die chemische Umwandlung überhaupt annehmen. (Ztsch. f. Biologie 70. 245—86. 25/11. [28/3.] 1919. Bern, Physiolog. Inst.) RONA.

E. Cohn, *Über die Veränderung des Hämoglobins, sowie des Eiweißgehaltes im Blutserum bei Muskelarbeit und Schwitzen*. Bei Schweißausbruch tritt ein Nachströmen von Pl. aus der Muskulatur ins Blut ein, wobei eine Überkompensation und als ihr Zeichen Verminderung des Hämoglobingehaltes, sowie Steigerung des

Eiweißes im Serum zu beobachten sind. Die Trockensubstanz des Muskels steigt dabei in beträchtlichem Maße. Diese Erscheinungen fehlen sämtlich bei Muskelarbeit, die ohne Schweißausbruch geleistet wird. Dagegen treten sie auch bei Schwitzen in völliger Körperrube auf; sie sind also keinesfalls eine Wrkg. der Muskelkontraktion. (Ztschr. f. Biologie 70. 366—70. 25/11. [3/6.] Hamburg, Physiolog. Inst. d. Univ. — Allgem. Krankenhaus Eppendorf.)

RONA.

Thomas Hugh Milroy und Joseph Francis Donegan, Die Bedeutung der Plasmaeiweißstoffe bei der Diffusion. Nach starker Blutentziehung zeigt das Blutplasma ebenso, wie nach Flüssigkeitszufuhr, das Bestreben, die n. Elektrolytkonz. aufrecht zu halten, wobei namentlich der Chloridgehalt ziemlich unverändert zu bleiben scheint. Um die Bedeutung der Eiweißstoffe bei der Salzdifusion zu klären, wurde ihr Einfluß auf den Übergang von Salz aus Eiweißlg. in W. durch eine Kollodiumhaut im Vergleich zu dem Übergange aus einfacher wss. Lsg. und aus durch Gummi arabicum auf höhere Zähigkeit gebrachter bestimmt, wobei die Geschwindigkeit des Austausches sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen als auch durch chemische Analyse gemessen wurde. Die Vergleiche zeigen, daß das tatsächlich gel. Globulin für die Regelung der Geschwindigkeit den Ausschlag gibt. Die beobachteten Unterschiede dürften nicht auf Änderungen in der Durchlässigkeit der Membran infolge teilweiser Verstopfung der Poren zurückzuführen sein; denn stets, wenn das Globulin in Lsg. treten kann, wandert das Salz schneller zu der Globulinsuspension als zu W., und wenn Globulin in saurer Lsg. verwendet wird, wird die Diffusion von NaCl während der ganzen Versuchsdauer verzögert, obwohl nur eine geringe Ausscheidung des hydrolysierten Globulins stattfindet. (Biochemical Journ. 13. 258—71. Nov. [11/8.] 1919. Belfast, Queen's Univ., Physiol. Dep.)

SPIEGEL.

Jules Bordet, Untersuchungen über die Gerinnung des Blutes. Bildung des Serozyms in Abwesenheit von Fibrinogen. (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 896; C. 1919. III. 732.) Wenn man aus Oxalatplasma das Fibrinogen durch Sättigung mit NaCl und gutes Zentrifugieren völlig beseitigt und die bleibende Fl. der Dialyse gegen eine Lsg. von 6 g NaCl und 0,2 g Natriumoxalat in 1 l W. unterwirft, so gibt sie nach Ergänzung des Ca-Gehaltes selbst auf Zusatz von Cytozym kein Fibrin, wie auch das gewaschene Fibrinogen, in so viel destilliertem W., daß der Gehalt an NaCl auf 0,9% kommt, gel., durch Wiederkalken selbst nach Zusatz von Cytozym nicht gerinnt. Wenn man aber die dialysierte Fl. mit Ca versetzt und einige Zeit darauf das gel. Fibrinogen und eine Spur Cytozym zufügt, so tritt sehr schnell Gerinnung ein, sehr langsam auch ohne Cytozym. Da sich also in der mit Ca versetzten dialysierten Fl. Serozym in reichlicher Menge bildet, kann das Proserozym durch Sättigung mit NaCl nicht gefällt worden sein, was auch für das Serozym des ursprünglichen Serums gilt. Es läßt sich ferner schließen, daß Ggw. von Fibrinogen ohne Einfluß auf die B. von Serozym in der dialysierten Fl. ist. Der befördernde Einfluß des Cytozyms dürfte als Begünstigung der Befreiung des Serozyms aus einer Verb., in der es maskiert ist, zu deuten sein. In gleichem Sinne wirkt Berührung mit Glas im Gegensatz zur Anwendung paraffinierter Gefäße. (C. r. soc. de biologie 82. 1139—42. 8/11. [11/10.*] 1919.)

SPIEGEL.

B. A. Honssay und A. Sordelli, Wirkung der Schlangengifte auf die Gerinnung des Blutes in vivo. Die 21 untersuchten Gifte zerstören sämtlich die Thrombokinase durch ihr lipolytisches Vermögen. Ein Teil der Gifte besitzt außerdem die Fähigkeit, das Plasma oder Lösungen des Fibrinogens zur Gerinnung zu bringen. Das sind die Gifte, welche in viro und in vitro das Blut zur Gerinnung bringen. Spritzt man diese Gifte Tieren ein, so gerinnt das Fibrinogen; ist die Dosis groß genug, so ruft sie eine sichtbare, massive Gerinnung des Blutes hervor. Gleichzeitige Exstirpation von Leber, Magen, Darm, Nieren ändert an den Giftwrkgg.

auf die Blutgerinnung nichts. Wenn man dagegen nur Leber und Darm extirpiert, muß man die Dosis eines gerinnungsbefördernden Giftes auf die Hälfte vermindern, um die sichtbare Gerinnung zu vermeiden. (C. r. soc. de biologie 82. 1029—31. 18/10.* 1919.)

ARON.

L. Haberlandt, *Über Glykogenbildung in Leukocyten nach subcutaner Stärkezufuhr*. Nach subcutaner Zufuhr von Stärke kann (nachweisbar nach der EHRlich-schen Jodgummimethode) innerhalb von Froschleukocyten eine Glykogenbildung und -speicherung, bisweilen sogar in sehr weitgehendem Maße, stattfinden. Auch die Warmblüterleukocyten (Meerschweinchen) (mindestens die polymorphkernigen) besaßen das Vermögen, subcutan zugeführte, pflanzliche Stärke nach erfolgter Diastasierung in Glykogen umzusetzen und es in ihrem Zellkörper zu speichern. Vielleicht kommt auch den diastatischen Fermenten der Leber- und Leukocytenzellen nebst der Fähigkeit der Glykogenzers. auch das Vermögen der Glykogensynthese zu. (Ztschr. f. Biologie 70. 348—65. 25/11. [8/5.] 1919. Innsbruck, Physiolog. Inst.)

RONA.

J. Cantacuzène, *Normale und experimentell erzeugte Antikörper bei einigen wirbellosen Seetieren*. Durch Injektion roter Blutkörperchen vom Hammel bei einigen wirbellosen Seetieren, Crustaceen u. Tunicaten wurde nachgewiesen, daß auch die Wirbellosen fähig sind, Antikörper zu bilden. Von allen Antikörpern scheinen die Agglutinine die primitivsten zu sein; sie sind am leichtesten zu erzeugen. Die Agglutination kann nicht im Plasma erscheinen, da sie schon bei Berührung der Blutzellen mit dem vaccinierten Tiere intensiv eintritt. (C. r. soc. de biologie 82. 1087—89. 25/10.* 1919. Roscoff, Biolog. Inst.)

ARON.

H. Violle und L. de Saint-Rat, *Die Träger der Tánien, spezifische Reaktionen, syphilitische Reaktionen*. Stellte man einen Extrakt aus Tánien her u. untersuchte die Komplementbindung bei Seren von gesunden Menschen, syphilitischen und Tánien beherbergenden, so fand man sie nur bei syphilitischen positiv, bei den anderen negativ. Die Rkk. waren in allen Fällen identisch, gleichgültig, ob man Syphilisantigen oder Tánienantigen anwandte. Die Lipoidextrakte der Tánien verhalten sich also wie Syphilisantigen, ein Beweis für die Nonspezifität des Syphilisantigens. Das Serum von Tánienträgern enthielt keine antikörperartigen spezifischen Substanzen. (C. r. soc. de biologie 82. 1033—34. 18/10.* 1919.)

ARON.

Alois Bachmann, *Vorhandensein spezifischer Substanzen in den Leukocyten immunisierter Tiere*. Die Leukocyten immunisierter Tiere eringen neue Eigenschaften, welche sie für den Kampf gegen die Infektionen geeigneter machen. Durch intraperitoneale Injektion 10⁰/₁₀ig. Somatoselagg. erhielt Vf. von Meerschweinchen, die gegen den Bacillus EBERTH (Typhus) immunisiert waren, leukocytenreiche Exsudate. Die Leukocyten wurden mehrfach gewaschen u. sorgfältig präpariert. Werden diese von baktericiden Substanzen befreiten Leukocyten mit der vierfach tödlichen Dosis des Bacillus EBERTH intraperitoneal Meerschweinchen injiziert, so bleiben sie am Leben, auch dann noch, wenn man die Leukocyten eine Stunde nach der Infektion injiziert. Die spezifisch wirkenden Substanzen konnte Vf. isolieren, indem er aus den Leukocyten bereitete Prodd. auf 75° erhitzte, wodurch die Endolysine zerstört werden, die viel stabileren spezifischen Substanzen aber erhalten blieben. (C. r. soc. de biologie 82. 1031—33. 18/10.* 1919. Buenos-Aires u. Cordoba, Mediz. Fakult.)

ARON.

Henseval, *Über die spezifische Wirkung des Euglobulins des Serums Geimpfter*. Die Art der Verteilung des Euglobulins (Suspension oder Lsg.) hat keinen Einfluß auf seine spezifische Eigenschaft, das Pockengift zu zerstören. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Wrkg. um einen Adsorptionsvorgang. (C. r. soc. de biologie 82. 1071—73. 18/10. [26/7.*] 1919. Lab. d. Gesundheits- u. Hygienesdienstes, Minist. d. Innern.)

ARON.

Henseval, *Über die Wirkung des Impfglobulins auf den Geimpften. Adsorption des Virus durch das normale Euglobulin.* Das Euglobulin des normalen Scrums adsorbiert stark Pockengift ebenso wie Kaolin. Diese Tatsache widerspricht der Theorie von GENGOU zur Erklärung der Immunitäterscheinungen nicht. Adsorption ist nicht das gleiche wie Zerstörung. Auf das Serum des Geimpften angewandt, würde sich ergeben, daß die Impfung das Adsorptionsvermögen der Eiweißkörper verstärken würde, so daß sie fähig werden, mit dem Virus so beständige Verbb. zu bilden, daß sie nicht mehr durch die Zellen der Haut zerlegt werden können. (C. r. soc. de biologie 82. 1074—76. 18/10. [26/7.*] 1919. Lab. d. Gesundheits- u. Hygienedienstes d. Minist. d. Innern.) ARON.

Carl Stuhl, *Tuberkulinbehandlung der tuberkulösen Pleuritis exsudativa.* Tuberkulöse Exsudate der großen serösen Körperhöhlen scheinen in gleichem Maße günstig auf Tuberkulin mit vermehrter Diurese zu reagieren. Die üblichen schwächsten Dosen von Tuberkulin DENYS und ROSENBAACH haben sich bei tuberkulöser Pleuritis exsudativa als hinreichend wirksam gezeigt. Vor Verwendung der gebräuchlichen, weit stärkeren diagnostischen Alttuberkulingaben wird gewarnt. Die tuberkulöse Pleuritis exsudativa ist mit gutem Erfolg spezifisch behandelt worden. Fieber gab keine Veranlassung, den Beginn einer Tuberkulinkur hinauszuziehen. Auch der praktische Arzt kann am Krankenbette der Allgemeinpraxis mit Tuberkulin erfolgreich behandeln. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1360—62. 4/12. 1919. Gießen.) BORINSKI.

Max Piorkowski, *Bemerkungen zu Friedmanns Tuberkuloseheilmittel.* Vf. verweist unter Bezugnahme auf die Erörterung über das FRIEDMANNsche Tuberkuloseheilmittel in der Preußischen Landesversammlung auf seine eigenen von FRIEDMANN unbestrittenen Veröffentlichungen über Kaltblüter-(Schildkröten-)Tuberkelbacillen u. ihre therapeutische Verwendung. (Pharm. Ztg. 64. 804—5. 10/12. 1919. Berlin.) MANZ.

R. Turro, *Impfung gegen Milzbrandvirus mit unspezifischen Substanzen.* Geschlagene Hühnereier sind ein vorzüglicher Nährboden für den Milzbrandbacillus. Wird aber diesen geschlagenen Hühnereiern 0,5% NH₃ zugesetzt, so entstehen bakteriolytisch wirkende Diastasen. Gleichzeitig mit Milzbrandvirus dem Organismus des Kaninchens einverleibt, verhindern diese Substanzen den Ausbruch der Bakteriämie nicht, begünstigen sie sogar. Durch mehrtlägige subcutane Injektion mit den nicht spezifischen Substanzen kräftig behandelte Kaninchen sind aber immunisiert u. verhalten sich refraktär gegen die Impfung mit Milzbrandvirus. Das Serum derartig immunisierter Tiere besitzt eine erheblich stärkere bakteriolytische Kraft gegen Milzbrandbacillen als normales Serum. (C. r. soc. de biologie 82. 1085—86. 25/10.* 1919. Barcelona, Städt. bakteriel. Lab.) ARON.

E. Lambling und C. Vallés, *Über die Zusammensetzung der normalen Faeces des Menschen.* Wenn man Asche, Fett, Unverseifbares u. Eiweißsubstanz ($N \times 6\frac{1}{4}$) in normalen menschlichen Faeces bestimmt, so bleiben noch etwa 30% der Gesamttrockensubstanz unbestimmt, von denen etwa 20% in A. unl., 10% darin l. sind. Ein beträchtlicher Anteil der organischen Substanzen in den Faeces entgeht also bisher der Analyse. (C. r. soc. de biologie 82. 1058—60. 18/10.* 1919. Lille. Chem. biolog. Lab. Med. Fakult.) ARON.

Johannes Müller und Hellmut Simons, *Der Einfluß des Hungers auf den Verlauf einer Trypanosomeninfektion (Nagana).* Verss. an Mäusen ergaben bei Futtertieren eine ganz wesentlich, manchmal enorm viel schnellere Vermehrung der Trypanosomen als bei mit derselben Dosis geimpften Hungertieren. Der Hunger beeinflußt demnach die zeitliche Entwicklung der Trypanosomeninfektion derart, daß eine gewaltige Verlangsamung der Vermehrung der Parasiten eintritt.

Anhang: Hellmut Simons, *Hungerversuche an Meerschweinchen. Vorläufige Mitteilung.* Nach Verss. an hungernden Meerschweinchen scheint die Parasitenvermehrung bei Trypanosomeninfektion beim Hungertier schneller als beim Futtertier zu erfolgen. (Ztschr. f. Biologie 70. 231—44. 25/11. [2/4.] 1919. Düsseldorf, Biochem. Inst. d. Akad. f. prakt. Med.)
RONA.

Rudolf Reitler, *Wechselsinde Parasitenbefunde bei Malaria.* Vf. sucht die Erscheinung, daß Malariaerkrankungen, welche entweder als Tropica beginnend, sich im weiteren Verlaufe klinisch und parasitologisch in eine Tertiana umwandeln, oder umgekehrt aus einer typischen Tertiana zur Tropica wurden, auf folgende Weise zu erklären: Tertiana- u. Tropicaparasiten sind als mehr oder minder konstante Varietäten einer Gattung aufzufassen. Dauernd reine Infektionen kommen nur durch stark fixierte, typische Stämme zustande. Außer diesen gibt es Stämme, welche ihre Differenzierung nicht festhalten u. durch äußere Einflüsse sprunghafte Mutationen von einem Typus zum anderen mitmachen. Solche äußeren Gründe wären etwa therapeutische Eingriffe, Klima- oder Jahreszeitwechsel. Bei der geringen Fixierung wird es auch leicht wieder zu einer Mutation in entgegengesetzter Richtung kommen können. Es entsteht so scheinbar das Bild einer Mischinfektion. (Wien. klin. Wchschr. 32. 1108—9. 13/11. 1919. Wien, I. Abtlg. d. Malariazentral-spitals.)
BORINSKI.

B. Lipschütz, *Über Chlamydozoastrongyloplasmen.* (Vgl. Wien. klin. Wchschr. 32. 851; C. 1919. III. 735.) Vf. gibt einen Überblick über den Bau u. die Entstehung der Zelleinschlüsse. (Wien. klin. Wchschr. 32. 1127—31. 19/11. 1919. Wien, Staatl. serotherapeut. Inst.)
BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

A. Tschirch, *Der Kreislauf des Stickstoffs.* Bei der für die grünen autotrophen Pflanzen charakteristischen, sich vornehmlich in den Blättern abspielenden Nitratassimilation, die unter Mitwrg. von Reduktasen, wie zumeist angenommen wird, über NH_3 führt, ist lediglich zur B. von Eiweiß das Licht als Kraftquelle erforderlich. Ob die B. der Aminosäuren über Hydroxylamin, Formamid, Cyanamid oder Blausäure stattfindet, ist noch unklar. Der bei der Denitrifikation der HNO_3 zu N für die organische Welt eintretende Verlust an N wird gedeckt durch Überführung des atmosphärischen N in Stickstoff-Sauerstoffverb. gelegentlich elektrischer Entladungen u. durch die Assimilation des N durch ektotrophe u. endotrophe Bakterien, durch deren Tätigkeit insbesondere im Naturboden der ständige Verbrauch an N wieder ausgeglichen wird. Der N geht unter Beteiligung von Bakterien u. im Blattgewebe von Enzymen, sowie in gewissen Phasen auch des Lichtes, über die nitrosen Verb. u. NH_3 in Aminosäuren u. Eiweiß über, das wiederum in NH_3 u. N zerfällt. Das durch die Entziehung stickstoffhaltiger Nahrungsmittel bei intensiver Kultur gestörte Stickstoffgleichgewicht muß wieder ausgeglichen werden durch die Zufuhr stickstoffhaltiger Düngemittel, deren Beschaffung durch die neuen Verf. der Gewinnung des N der Luft sichergestellt ist. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 57. 691—95. 4/12. 703—9. 11/12. 1919. Vortrag vor dem kantonalen Bernischen Apothekerverein)
MANZ.

O Lemmermann, *Gerstendüngungsversuche.* Die Verss. betreffen: Wrg. von Stickstoff, Phosphorsäure, Kali, Kalk; Einfluß des Kulturzustandes des Bodens; Verhalten verschiedener Gerstensorten gegenüber einer verschiedenen Düngung. Als Versuchsfrucht diente Pfauengerste, Hordeum zeocriton. Folgende aus Luftstickstoff hergestellte N Dünger wurden versucht: NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , Natronammonsalpeter, Kalkstickstoff, Harnstoff, Guanol; sie haben den aus folgender Tabelle ersichtlichen Wirkungswert:

Art der Düngung	Ertrag an Körnern je Morgen in Ztr.	Mehrerträge in Ztr.	Geldwert der N-Düngung je Morgen in Mark	Geldwert der Mehrerträge (nebst Stroh) in Mark	Gewinn oder Verlust in Mark
Ohne N	10,42	—	—	—	—
Salpeter	13,16	2,74	22	82,20	+60,20
Natronammonsalpeter	13,11	2,69	20	80,70	+60,00
Harnstoff	12,65	2,23	20	66,90	+46,90
Schwefelsaures Ammonium	12,15	1,73	20	51,90	+31,90
Chlorammonium	11,87	1,45	20	43,50	+23,50
Kalkstickstoff	11,57	1,15	17	34,50	+17,50
Guanol, trocken	11,15	0,73	40	21,90	+18,10
„ frisch	10,20	—	40	—	+40,00

Eine besondere Wrkg. der Beidüngung mit NaCl konnte nicht festgestellt werden, ebenso wurde die Wrkg. des Kalkstickstoffs durch Beimischung von katalytisch wirkenden Stoffen, wie Eisenoxyd, nicht verbessert; der Boden enthält an und für sich schon genügend Katalysatoren. Bei Salpeter konnten keine Unterschiede zugunsten tieferer Unterbringung des N-Düngers festgestellt werden, wohl aber bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die N-Düngung hat sich selbst bei hohen Gaben gut rentiert; ob das immer so sein wird, dürfte wesentlich mit von der Witterung abhängen. Bei früheren Verss. konnte festgestellt werden, daß sich über 30 kg N auf 1 ha nicht lohnte. Die Verss. zeigen, daß in dem einen Fall die Ernte von 8,46 auf 15,77 Ztr., in dem anderen Vers. von 7,14 auf 13,16, im Mittel um 85% erhöht wurde. — Verss. über den Zeitpunkt der Anwendung organischer N-haltiger Düngemittel, wie Perugano, Blutmehl, Hornmehl usw. ergaben, daß auf durchlässigem Boden die Frühjahrsanwendung der Herbstdüngung vorzuziehen ist. — Bei Verss. mit Mikroorganismen beobachtete Vf., daß die CO_2 -Ausscheidung, also der Verbrauch an organischer Substanz, größer war, wenn sie mit Salpeter ernährt werden, als wenn ihnen als N-Quelle Ammoniumsälze gegeben werden. Hieraus kann geschlossen werden, daß Salpeter unter gleichen Verhältnissen den Stärkegehalt der Gerste mehr herabdrückt als die Ammoniakdünger. — Da Deutschland Phosphorsäure fehlt und auch in Zukunft fehlen wird, und die Gerste zumeist ein besonderes Bedürfnis für P_2O_5 hat, so sind die Aussichten scheinbar trübe, jedoch wäre es falsch, deshalb N in zu kleinen Mengen zu geben, aus Furcht, daß größere Mengen aus Mangel an P_2O_5 nicht wirken werden. Vorläufig enthalten noch die meisten unserer Böden, die in den letzten Jahren vor dem Kriege regelmäßig mit P_2O_5 gedüngt wurden, so viel P_2O_5 , daß sie eine solche Düngung ohne Schaden entbehren können. — Ein stärkere Düngung als 80 kg K_2O ist nicht angebracht. Die Kalisalze wirken nicht besser als die NaCl armen Kalidünger. Bei anderen Verss. war Kali auf Feldern, die 10 Jahre lang keine K-Düngung erhalten hatten, ohne Wrkg. Kopfdüngung mit Kali zu Sommergerste hat sich nicht bewährt. Bei anderen Verss. fand Vf., daß dort, wo Kali überhaupt wirkte, die Wrkg. besser war, wenn man sie nicht im Herbst oder Winter, sondern im Frühjahr gab. — Eine Wrkg. der Kalkdüngung auf die Quantität war nicht vorhanden, auf die Qualität konnte sie noch nicht festgestellt werden. Der LOEWSche Kalkfaktor, das Verhältnis von Kalk zu Magnesia, für Gerste 2 : 1, hat für die Düngung in der großen Praxis keine besondere Bedeutung. — Infolge des Mangels an Kunstdünger während des Krieges ist das Nährstoffkapital abgenutzt, infolge des Mangels an Stalldünger ist der Humusgehalt aufgezehrt worden. Die verminderte Ertragsfähigkeit infolge Abnutzung des Nährstoffkapitals kann ziemlich schnell durch ausreichende Kunstdüngung beseitigt werden; etwas länger wird es dauern, die durch

Mangel an Stalldünger hervorgerufenen Schäden auszugleichen. Der Humusgehalt des Bodens ist von hoher Wichtigkeit für Erzielung von Höchsterträgen. — Vers. in eingegrabenen Zylindern über das Verhalten verschiedener Sorten, Danubia-, Franken-, schlesische Landgerste, gegenüber einer verschiedenen Düngung, ergaben, daß die Frankengerste den höchsten Ertrag, die schlesische Landgerste den geringsten lieferte. Qualitätsbestimmungen sind noch nicht abgeschlossen, jedoch konnte man schon jetzt erkennen, daß die Qualität der neuen Ernte schlechter ist als die des Saatgutes. (Wehschr. f. Brauerei 36. 355—58. 29/11. [14/10.*] 1919.)

RAMMSTEDT.

Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat? Warum das Chlorid vorzuziehen ist. Das käufliche *Chlorkalium* enthält etwas mehr K_2O als das *Kaliumsulfat*. Es ist ferner frei von Mg-Salzen und läßt sich besser transportieren. Der NaCl-Gehalt des Chlorids ist ein weiterer Vorzug gegenüber dem Sulfat, da das NaCl in Böden mit einem Gehalt an unl. Kaliumsalzen diese löslicher u. besser assimilierbar macht. Ein anderer Nachteil des Sulfats besteht darin, daß es dem Boden beträchtliche Mengen Schwefelsäure zuführt, die unter Umständen (z. B. in kalkarmen oder schlecht gelüfteten Böden) schädlich wirkt. Beim Düngen von Tabakpflanzen u. Zuckerrohr ist KCl dem Sulfat nur dann unterlegen, wenn es zu spät, d. h. kurz vor dem Pflanzen, angewandt wird. Alle Kalidünger sollten vor dem Säen aufs Land gegeben werden. (Chem. Trade Journ. 65. 272. 13/9.)

BUGGE.

H. Fühner, Blausäuredeinfektion und Blausäurevergiftung. Druckfehlerberichtigung zu einer früheren Mitteilung (vgl. Pharm. Zentralhalle 60. 487; C. 1920. I. 54.) (Pharm. Zentralhalle 60. 546. 20/11. 1919.)

MANZ.

Ausräuchern zur Vertilgung der weißen Ameisen auf Kautschukplantagen. Beschreibung der Ausräucherung von *weißen Ameisen (Termiten)* mittels eines besonderen „*Four Oaks*“ genannten App. Das Verf. besteht darin, daß man mit einer Luftpumpe Luft über glühende Kohlen bläst, auf die man eine Pulvermischung, deren Zusammensetzung aber nicht erwähnt wird, aufträgt, und die Dämpfe dann in die Nester der Ameisen leitet. Es werden die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln angegeben. (India Rubber Journ. 58. 695—96. 18/10. 1919.)

FONROBERT.

Brown-Bast. (Vgl. auch PETCH, India Rubber Journ. 57. Nr. 25. 17; C. 1919. IV. 669.) Auf Grund neuer Forschungen ist man bei der Unters. dieser Krankheit zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Die Gefahr der Beschädigung angezapfter Oberflächen durch Pilze oder Insekten ist nicht so groß, daß man das Zapfen deshalb unterlassen müßte. Die gewohnheitsmäßige Behandlung mit schützenden oder desinfizierenden Fl. ist nicht nötig. Erscheint die Krankheit auf der Oberfläche, so wird diese ganz mit einer Lsg. von 5—7% *Brunoline* oder 2—3% *Izal* bestrichen. — 2. Die Krankheit erscheint besonders häufig während dauernd nassen Wetters. Die Plantagen stellen während solcher Zeiten am besten das Anzapfen ein; dasselbe geschieht auch auf Plantagen, die zur Fäulnis neigen.

Diesen Anschauungen stehen aber die Beobachtungen auf Java und den malayischen Inseln entgegen, die zum Teil unter dauernd feuchtem Klima stehen. Da nach BELGRAVE, PERRY und RICHARDS eine Impfung mit dem anscheinend vorliegenden Krankheitserreger bisher zu keinem Erfolg führte, muß man wie bisher sagen, daß die Ursache von Brown-Bast noch unbekannt ist. (India Rubber Journ. 57. 120. 18/1. 1919.)

FONROBERT.

Schroeder, Agrikulturchemische Studie über die Nopalbäume in den subtropischen Ländern Südamerikas. Es wird über den Nährwert und Verwendungsmöglichkeit als Viehfutter der Blätter verschiedener Arten *Opuntia* berichtet. (Revista de la Asociaci6n Rural del Uruguay 43. Nr. 8. 1914. Montevideo. Sep. v. Vf.) A. MEYER.

F. Bibliographie.

- Ostwald, W.**, Grundlinien der Anorganischen Chemie. 4., umgearbeitete Auflage. Dresden 1919. gr. 8. 860 SS. mit 132 Figuren. Mark 23.
- Die Chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft. (Band I des von W. OSTWALD u. C. DRUCKER herausgegebenen Handbuchs der allgemeinen Chemie.) Leipzig 1919. gr. 8. III u. 120 SS. mit 1 Figur. Mark 9.
- Remsen, I.**, Anorganische Chemie. Deutsche Ausgabe, bearbeitet von K. Senbert. 6. Auflage. Tübingen 1919. gr. 8. XVII u. 532 SS. mit 2 Tafeln u. 26 Figuren. Mark 13.
- Roland, J.**, Theorie u. Praxis des Küchenbetriebes auf wissenschaftlicher Grundlage. Für den häuslichen Frauenberuf gemeinverständlich dargestellt. Dresden 1919. gr. 8. X u. 292 SS. mit 1 farbigen Piltztafel u. Abbildungen. Mark 12.
- Roscoe, H.**, Ein Leben der Arbeit; Erinnerungen; übersetzt von R. Thesing, mit Einführung von W. OSTWALD. (Große Männer. Band 7.) Leipzig 1919. gr. 8. XVI u. 362 SS. mit Wiedergabe von 3 Briefen u. 18 Abbildungen. Mark 32.
- Scherer, R.**, Lebensmittel, deren Ersatzstoffe u. künstliche Nährpräparate. Wien 1919. 8. XV u. 482 SS. Mark 9.
- Springer, L.**, Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie. Halle 1919. gr. 8. X u. 142 SS. Mark 12.
- Stiny, J.**, Technische Gesteinskunde. Wien 1919. 8. Mit 57 Figuren. Pappband. Mark 5,50.
- Weinland, R.**, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (WERNERSche Koordinationslehre) in elementarer Darstellung. Stuttgart 1919. gr. 8. XVI u. 441 SS. mit 36 Figuren. Mark 36.
- Wichelhaus, H.**, Vorlesungen über Chemische Technologie. 4., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. (2 Teile.) Tl. I: Anorganischer Teil. Dresden 1919. gr. 8. IV u. 434 SS. mit 104 Figuren. Mark 16.
- Zsigmondy, R.**, Zur Erkenntnis der Kolloide. Über irreversible Hydrosolle und Ultramikroskopie. (1905.) Anastatischer Neudruck. Jena 1919. gr. 8. VI u. 186 SS. Mark 10.

Schluß der Redaktion: den 12. Januar 1920.