

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Hans Th. Wolff, *Atomkern und  $\alpha$ -Strahlung*. Vf. will eine Anschauung von der Struktur des Atomkerns und der in ihn wirksamen Kräfte geben, welche eine Erklärung des Ursprungs der  $\alpha$ -Strahlen radioaktiver Körper ermöglicht. Der Zusammenhalt der positiven Teilchen des Kerns kann nicht durch Elektronen bewirkt werden, welche die Abstoßung der positiven Teilchen mäßigen. Vielmehr muß ein Zusatzpotential von anziehendem Charakter angenommen werden, welches nur in außerordentlich kleinen Entfernungen zur Wrkg. kommt und mit einer höheren Potenz von  $1/R$  abnimmt. Vf. diskutiert speziell die beiden Ansätze für das Potential von der Form:

$$\text{I. } P = L \left( \frac{1}{R} - \frac{a_1}{R^2} + \frac{a_2}{R^3} \right) \quad \text{und} \quad \text{II. } P = L \left( \frac{1}{R} - \frac{a_1}{R^2} + \frac{a_2}{R^3} \right).$$

Es bleibt dahingestellt, ob eine ähnliche Änderung des Potentials für Elektronen erforderlich ist. Dem Kern im ganzen wird eine scheibenförmige Gestalt zugeschrieben, wobei die einzelnen Teilchen sich in komplanaren Kreisbahnen bewegen sollen. Der äußerste Kreis der Scheibe soll die Elektronen enthalten, während die inneren Kreise ausschließlich durch positive H- und He-Teilchen gebildet werden. Der größte positive Ring soll so viele  $\alpha$ -Teilchen enthalten, als in der betreffenden radioaktiven Zerfallsreihe, von dem betrachteten Körper an gerechnet, zur Aussendung gelangen. Es wird eine Berechnung von Potential und Kraftwrkg. einer Kreisladung bei verschiedenen Potentialgesetzen vorgenommen; und es werden Stabilitätsbetrachtungen angestellt. Damit man die Anzahl der Elektronen des Kerns abschätzen kann, wird die Entstehung der schnellsten  $\beta$ -Strahlen in Betracht gezogen. Die erste Potentialformel wendet Vf. auf ein Modell des Atomkerns von Ra an. Für spezielle Fälle werden die Konstanten der Formel so bestimmt, daß  $\alpha$ -Strahlen von der beobachteten Geschwindigkeit ausgesandt werden können. Ebenso werden bei Formel II zwei Sonderfälle behandelt. (Ann. der Physik [4] 60. 685—700. 19/12. [18/6.] 1919. Dresden.) Byk.

André Beltzer, *Elementare Theorie der Oxydations- und Reduktionserscheinungen*. (Ind. chimique 5. 247; C. 1919. III. 171.) Es werden die Begriffe der Oxydation und der Reduktion im eigentlichen und im allgemeinen Sinne entwickelt u. unter Zuhilfenahme der heutigen elektrochemischen Anschauungen elementar dargestellt. (Ind. chimique 6. 227—29. August. 259—60. Sept. [Juli.] 1919. Paris.) J. MEYER.

W. Herz, *Zur Kenntnis des Molekularvolumens*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 21. 457; 25. 215; C. 1915. II. 1230. 1919. III. 407; Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 105. 171; C. 1919. III. 5.) Da man aus den Volumverhältnissen der Stoffe bei verschiedenen Temp. leicht die Nullpunktsdichten berechnen kann, so ist es möglich, die Molekularvolumina beim absol. Nullpunkt nach der Gleichung  $V_0 = M/d$ , anzugeben, und mit den aus den Dielektrizitätskonstanten nach der Gleichung  $V = (D - 1)/(D + 2) \cdot M/d$  abgeleiteten (von Änderungen des Druckes, der Temp. oder des Aggregatzustandes unabhängigen) „wahren Molekularvolumina“ zu vergleichen ( $V_0$  Nullpunktvolumen,  $M$  Mol.-Gew.,  $d_0$  Nullpunktsdichte,  $V$  wahres Molekularvolumen,  $d$  Dichte,  $D$  Dielektrizitätskonstante). Vf. gibt tabellarische Zusammenstellungen von Berechnungen an einigen KW-stoffen, organischen Säuren, Estern, Alkoholen, auf welche Interessenten verwiesen werden müssen. (Ztschr.



f. anorg. u. allg. Ch. 108. 226—30. 1/10. [24/5.] 1919. Breslau. Physik.-chem. Abt. der Univ.)

GROSCHUFF.

**A. de Hemptinne**, *Die chemische Wirkung der dunklen elektrischen Ladung und das Faradaysche Gesetz*. Da bei elektrischen Entladungen mit Bogen oder Funken die Wärmewrkgg. die elektrischen überdecken können, beschränkt sich Vf. auf die dunkle Entladung. Es wird dabei mit Wechselstrom gearbeitet. Von den chemischen Wrkgg. der dunklen Entladung ist besonders die chemische Fixierung des  $H_2$  auf den fl. Dielektricus bemerkenswert; die bei ungesättigten Fetten und Ölen sich ergebende Verminderung der Jodzahl bietet ein gutes Mittel, um die Wrkg. des Stromes abzuschätzen. Bei der ersten Vers.-Reihe, hauptsächlich mit Lebertran, wurde mit App. in Reihenschaltung gearbeitet. Dabei wird vorausgesetzt, daß die gleiche Stromstärke in den verschiedenen in Reihe geschalteten Zellen auch dann vorhanden ist, wenn sie ungleiche oder in verschiedenen Entfernungen befindliche Elektroden enthalten. Der Vers. ergab in bestimmten Grenzen die Richtigkeit dieser Angaben. Um den Einfluß der Spannung bei gleichem Druck des  $H_2$  zu untersuchen, wird eine Reihe von Schalen isoliert übereinander gestellt, die sich in verschiedenen Entfernungen voneinander befinden u. von denen eine jede eine dünne Ölschicht enthält, auf welche die dunkle Entladung wirkt. Die äußere Seite der untersten Schale trägt eine Zinnschicht, die mit dem einen Pole der Energiequelle verbunden ist, während der andere Pol mit dem Zinnbelag oberhalb der obersten Schale kommuniziert. Die ganze Anordnung ist mit einer Gasglocke überdeckt und mit  $H_2$  gefüllt. Als Schichtdicke der Entladung bezeichnet Vf. den Zwischenraum zwischen der Fl.-Oberfläche und dem Boden der unmittelbar darüber befindlichen Glasschale. Für Schichtdicken, die nicht allzuweit voneinander differieren, sind die durch die Einheit der Stromstärke umgesetzten Substanzmengen merklich die gleichen. Mit der Spannung nimmt die umgesetzte Substanzmenge zu. Die umgesetzten Mengen, auf Einheit der Energiemenge berechnet, nehmen mit der Schichtdicke, d. h. mit der Spannung ab. Die Resultate entsprechen einigermaßen dem Verhalten von Elektrolyten bei Serienschaltung. Zur Unters. des Einflusses der Stromdichte werden unterhalb der großen Glasglocke zwei Schalen mit ungleich großen Oberflächen in Serie geschaltet. Für sehr stark verschiedene Stromdichten wächst die umgesetzte Substanzmenge für die Einheit der Stromstärke, wenn die Stromdichte abnimmt. Bei nicht sehr verschiedenen Stromdichten sind dagegen die für die Einheit der Stromstärke umgesetzten Mengen merklich die gleichen. Es werden ferner Schalen mit  $H_2$  von verschiedenem Druck in Reihe geschaltet. Ist das Gas nicht sehr verd., so sind die durch die Einheit der Stromstärke umgesetzten Mengen merklich die gleichen auch für sehr verschiedene Drucke und damit Spannungen. Soweit ein Unterschied wahrzunehmen ist, entspricht die stärkere Umsetzung stets der höheren Spannung. Die für die Einheit der Energie umgesetzte Menge nimmt ab, wenn der Druck wächst. Alles in allem sind bei der Gesamtheit der Verss. die Effekte bei nicht allzu starker Änderung der Bedingungen der Stromstärke proportional, d. h. das FARADAYSche Gesetz erscheint in dieser Einschränkung erfüllt. Zur genaueren Prüfung des FARADAYSchen Gesetzes hat Vf. nicht wie in den bisherigen Verss. mit einer unveränderlichen Oberfläche der Fl., sondern mit einer fortgesetzt erneuten gearbeitet. Die Resultate bestätigen die eben angegebenen bzgl. des FARADAYSchen Gesetzes und bzgl. des Einflusses des Druckes auf die Energieausbeute. In quantitativer Beziehung erscheint der Stromeffekt etwa 50 mal größer, als er sich nach dem elektrochemischen Äquivalent des  $H_2$  berechnet. In chemisch einfacheren Fällen dürften einfachere Beziehungen zum elektrochemischen Äquivalent zu erwarten sein. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1919. 161—77. 1/3. 1919. [Juli 1915].) BYK.

**A. de Hemptinne**, *Das Faradaysche Gesetz und die Wirkung der dunklen*



*elektrischen Entladung auf die metallischen Oxyde.* (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1919. 161; vorst. Ref.) Die Benützung organischer Fl. zur Prüfung der Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes bei der dunklen elektrischen Entladung leidet an verschiedenen Übelständen. Einmal werden sie teilweise zersetzt; außerdem ist die Wrkg. nicht streng auf die Elektroden beschränkt. Die Fl. sind ferner mehr oder weniger flüchtig u. verbreiten sich in Tropfenform in der Gasmasse. Von den metallischen Oxyden, die diese Übelstände nicht zeigen, lassen sich einzelne in  $H_2$ -Atmosphäre durch dunkle elektrische Entladung reduzieren. Besonders gut eignet sich hierzu  $PbO_2$ , das man durch Elektrolyse auf einer Bleiplatte erzeugt. Der Vergleich der Wrkgg. je zweier Oxyde wurde in zwei hintereinander geschalteten App. ausgeführt, deren jeder durch eine besondere Glasglocke bedeckt war. Der Fortschritt der Reduktion wurde mittels eines Hg-Manometers verfolgt, das die Veränderungen des  $H_2$ -Druckes maß. Der Vers. zeigt, daß das Verhältnis zwischen der Anzahl der Coulombs, die man anwenden muß, u. dem chemischen Umsatz umso größer wird, bei je niedrigerem Druck man arbeitet, bis zu einer Grenze herab, die den kritischen Druck für den Durchgang der dunklen Entladung darzustellen scheint. Die meisten Verss. wurden bei etwa 10 mm Hg ausgeführt. An Stelle der oxydierten Pb-Platte konnte man auch pulverisiertes Bleisuperoxyd verwenden. Dieser Ersatz ist experimentell bequemer, weil es leichter ist, nach einem jeden Vers. das  $PbO$ , als die mehr oder weniger veränderte Oxydoberfläche zu erneuern, u. weil der Gebrauch pulverförmiger Substanzen gestattet, die Reduktionserscheinungen verschiedener Metalloxyde oder anderer Substanzen miteinander zu vergleichen. Es wurden Verss. ausgeführt mit Elektroden verschieden großer Oberflächen, mit verschiedenen Schichtdicken der Entladung; es wurde der Einfluß des Gasdruckes untersucht. Wenn man die Verss. mit verschiedenen Gasdrucken ausnimmt, so ergibt sich, daß die Reduktion der Metalloxyde in App. mit Reihenschaltung eine große Analogie mit den Erscheinungen der Elektrolyse darbietet. Doch gilt das nur mit der Einschränkung, daß die Unterschiede in der Entfernung oder im Umfang der Elektrode keine allzugroßen sind. Die Wärmeeffekte, die niemals ganz auszuschalten sind, bewirken dann Unterschiede. Außerdem machen sich Einflüsse der elektrostatischen Kapazität geltend. Zum Vergleich je zweier Oxyde wurde bei niedrigen Drucken und kleiner Schichtdicke gearbeitet, wobei die regelmäßigsten Resultate erhalten wurden. Es wurden miteinander die folgenden Oxydpaare verglichen:  $PbO_2, MnO_2$ ;  $PbO_2, HgO$ ;  $PbO_2, CuO$ ;  $PbO_2, PbO$ ;  $PbO_2, NiO$ ;  $PbO_2, Fe_2O_4$ ;  $PbO_2, Al_2O_3$ . Die Metalloxyde zerfallen in drei verschiedene Gruppen, je nachdem sie sich überhaupt nicht reduzieren lassen oder sich nach Art des Bleisuperoxyds reduzieren lassen oder sich halb so schnell reduzieren lassen wie Bleisuperoxyd. Zu diesem letzteren Typus gehören  $CuO$  u.  $PbO$ . In dem beschriebenen App. wurde im Vergleich mit der Reduktion von  $PbO_2$  auch die Reduzierbarkeit einer Anzahl Chloride, Jodide, Bromide u. anderer Substanzen studiert. Es handelt sich um:  $Hg_2Cl_2, HgCl_2, AgCl, CuCl_2, PbCl_2, Hg_2Br_2, HgJ_2, KJ, As_2O_3, SnCl_2, Sb_2S_3, KClO_3, Hexachlorbenzol, CuSO_4$ . Die Reduktion von  $MnO_2, Fe_2O_4$  u.  $CuO$  wurde im Vergleich zu der von Bleisuperoxyd auch in einer  $CO$ -Atmosphäre untersucht. Im wesentlichen wirkt dabei  $CO$  ebenso wie  $H_2$ . Es soll später über die quantitativen Beziehungen der Verss. zum FARADAYSchen Gesetz berichtet werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1919. 249—60. 5/4. 1919.)

BYK.

**Zwaardemaker und F. Hogewind, Verstäubungselektrizität und Wasserfall-elektrizität.** Durch das Zerstäuben eines Flüssigkeitsstrahles, sowie durch den Aufprall eines Strahles wird Elektrizität erzeugt. Der Vorgang wird durch höheren Druck, erhöhte Temp. und Ggw. eines elektrischen Feldes gesteigert. Reines W. gibt keine elektroskopisch wahrnehmbare Zerstäubungselektrizität, wohl aber wenn



es durch so geringe Spuren von Riechstoffen verunreinigt ist, daß sie auf andere Weise nicht nachgewiesen werden können. Die Wasserfallelektrizität wird durch geringe Mengen Riech- oder Geschmack- oder kolloidale Stoffe stark, teils positiv, teils negativ modifiziert. Bei der Unters. einer sehr großen Anzahl organ. u. anorg. Stoffe zeigte sich u. a., daß Indol und Thymol beide Elektrizitätsarten entgegengesetzt beeinflussen. Die meisten Riechstoffe, außer Campher, und Bornylacetat u. den Säuren verstärken, wenn nicht sehr konz., die positive Ladung. Von den Geschmacksstoffen verstärken die Süßstoffe in stärkeren Konz. Die salzigen, sauren und Bitterstoffe wirken abschwächend mit Ausnahme der kolloidalen Substanzen, die in jedem Falle verstärken. Glykoside, Saponine, Antipyretica und Alkaloide verstärken die Wasserladung bei Zerstäubung. Salz wirkt beim Wasserfall negativ, A. positiv. Im Gegensatz zur Verstäubungselektrizität scheinen sich beim Aufprall die einzelnen Einwirkungen verschiedener Beimengungen zu addieren. Die LENARDSche Theorie erklärt nicht alle Erscheinungen der Wasserfallelektrizität. Beide Elektrizitätsarten sind nahe verwandt, aber nicht identisch. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 398—407. 12/1. 1920. [25/10. 1919.] )

HARTOGH.

**Richard Lorenz**, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 12. Die Grenzwerte des molaren Leitvermögens und die Extrapolationsgesetze von Kohlrausch.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 108. 81; C. 1919. III. 1032.) Die Regel von OSTWALD u. BREDIG, sowie die Tabelle von BREDIG lassen sich auf keine Weise begründen. Die Regel ist ungefähr richtig und kann wohl zur raschen Orientierung verwendet werden, aber nicht für genauere Bestst. Das Verf. von KOHLRAUSCH ist im Prinzip vorzuziehen; Vf. verwendet dabei die beiden Extrapolationsgleichungen  $\mu_{\infty} - \mu = a[S_0]^{1/2}$  und  $\mu_{\infty} - \mu = b[S_0]^{1/4}$ . Nach den Beobachtungen von KOHLRAUSCH nähert sich der Gang des Leitvermögens bei sehr starken Verdünnungen, nämlich von 10000 bis zu etwa 100 l, sehr ausgesprochen der ersteren Formel; für Verdünnungen von 100 bis etwa 10 l gilt das  $[S_0]^{1/4}$ -Gesetz. Die gewöhnlich angewendeten Verdünnungen 32, 64, 128, 256, 512, 1024 fallen daher teils unter das eine, teils unter das andere Gesetz. Dies steht auch in Übereinstimmung mit Ergebnissen, welche früher an den organischen einwertigen Salzen gefunden worden sind. Es muß daher wirklich ein ganz allgemeines gültiges Extrapolationsschema vorhanden sein, welches man auf die Form  $\mu_{\infty} - \mu = A[S_0]^n$  bringen kann, worin  $A$  u.  $n$  mit der Verdünnung allmählich veränderliche Größen sind; die Ermittlung dieser Funktionen auf empirischem Wege macht jedoch Schwierigkeiten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 108. 191—210. 1/10. [24/3.] 1919. Frankfurt a. M., Inst. für physik. Chemie der Univ. und des Physikal. Vereins.)

GROSCHUFF.

**Richard Lorenz**, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 13. Über das Leitvermögen mehrwertiger und mehrstufiger Elektrolyte. Ergänzungen und Berichtigungen.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 108. 191; vgl. vorst. Ref.) Durch AUERBACH brieflich darauf aufmerksam gemacht, daß die Abhandlung Nr. 10 (LORENZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 106. 50; C. 1919. III. 303) an einer Stelle eine sachliche Vereinfachung enthält, die nicht wahrscheinlich ist, sondern nur einen Grenzfall darstellt, gibt Vf. eine Berichtigung u. Ergänzung. Die Schlußfolgerung, daß der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten, der aus einem Stufengemisch besteht, im allgemeinen aus  $\mu/\mu_{\infty}$  zu klein gefunden werden muß, bleibt jedenfalls bestehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 63—68. 11/12. [26/7.] 1919. Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Chemie der Univ. und Physikal. Vereins.)

GROSCHUFF.

**J. Wallot**, *Der senkrechte Durchgang elektromagnetischer Wellen durch eine Schicht räumlich veränderlicher Dielektrizitätskonstante.* In einer kürzlich erschienenen Arbeit von EMDEN (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1918. 417), betreffend



das im Titel genannte Problem, hat sich ergeben, daß auch bei beliebig rascher Änderung des Brechungsexponenten jede Schwächung des Lichtes durch Reflexion im Innern der Schicht ausgeschlossen sein soll. Trotzdem aber soll die Strahlung bei sehr rascher Änderung des Brechungsexponenten nicht etwa nur in dem durch die FRESNELSchen Formeln gegebenen Maße, sondern unter Umständen nahezu total reflektiert werden, und zwar soll diese eigentümliche Totalreflexion an der vorderen Grenzfläche zustande kommen. Vf. rechnet im Anschluß an EMDEN das Problem des senkrechten Durchganges elektromagnetischer Wellen durch eine Übergangsschicht veränderlicher DE. für beliebige Schichtdicken ausführlich durch. Dabei zeigen sich die Folgerungen von EMDEN als nicht haltbar. Vielmehr wird die Strahlung bei genügend großem Gradienten der DE. zweifellos im Innern der Schicht reflektiert, jedoch in keinesfalls höherem Maße, als den FRESNELSchen Formeln entspricht. Ob die Strahlung reflektiert wird oder nicht, hängt nur ab von dem Verhältnis der Schichtdicke zur Wellenlänge. Die Schichtdicke, von der ab die Strahlung durch Reflexion ungeschwächt hindurchgeht, kann aus der Literatur entnommen werden. Sollen im entgegengesetzten Grenzfall die FRESNELSchen Formeln gelten, so muß die Schichtdicke nicht etwa von der Größenordnung der Wellenlänge, sondern im Vergleich zu dieser klein sein. Bei sehr geringer Schichtdicke sind die FRESNELSchen Formeln bereits bis auf Größen zweiter Ordnung richtig, gegen den Fall un stetigen Überganges besteht dann noch der Unterschied, daß das System der verwaschenen Knoten und Bäuche vor der Schicht gegen diese um ein geringes verschoben ist. Besonderer Wert wird auf anschauliche Diskussion der gefundenen Lsg. gelegt. (Ann. der Physik [4] 60. 734—62. 19/12. [14/7.] 1919. Clausthal im Harz, Physik. Inst. der Bergakademie.) BYK.

P. R. Kögel, *Stereoisomere Umlagerungen und Polymerisation organischer Verbindungen unter dem Einflusse des Lichtes und ihre Konstitution*. Die Acetylen- n. Cyangruppe sind photopolymere Gruppen. Die Methylgruppe mit einer Doppelbindung (Äthylengruppe) ist eine photostereoisomere und photopolymorphe Gruppe. Gleiches gilt von den entsprechenden N-Verbb. Dem Anthracen kommt auf Grund seines Polymerisationsvermögens die orthochinoide Form zu. Die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbb. beruht auf dem Bestreben photostereoisomerer Umlagerung. Die Verteilung der Hauptvalenzen in der stereoisomeren und polymeren Methylgruppe ist die gleiche wie in der pallidogenen Methylgruppe. (Photogr. Korr. 56. 368—80. Dez. 1919. Beuron.) LIESEGANG.

P. Bruylants und W. Mund, *Thermostat für niedrige Temperaturen*. Nach Erörterung der bisherigen Verff., um Thermostaten für Temp. unterhalb 0° herzustellen, und ihrer Mängel, teilen Vff. ihre Veress. zur Benutzung von Eutekticis zu diesem Zwecke mit. Die eutektischen Temp. erstrecken sich von -2,9° bis -62°, wobei an den genannten Grenzen die Eutektica  $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  stehen. Um die Konstanz der Temp. zu kontrollieren, die man beim Schmelzen dieser Eutektica erhält, haben Vff. diejenigen, die oberhalb -39° schmelzen, mit einem BECKMANNschen Thermometer schmelzen lassen und den Gang der Temp. beobachtet. Es werden die Zeiten beobachtet, innerhalb deren eine Temperaturänderung um 0,01° eintrat. Sie schwanken zwischen 4 und 20 Minuten. Die Versuchsanordnung war dabei die, daß in einem mit A. oder Ä. gefüllten DEWARschen Gefäß, das durch  $\text{CO}_2$ -Schnee entsprechend abgekühlt war, ein zylindrisches Gefäß mit dem Eutekticum eintauchte. Nach vollständiger Erstarrung des Eutektikums läßt man das Bad auf eine Temp. etwas oberhalb der Schmelztemp. steigen. Man kann in dieser Weise etwa bei  $\text{NaBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  eine Temperaturkonstanz auf 0,03° während 1½ Stdn. erzielen. Die beste Temperaturkonstanz wird erhalten, wenn man das vollständig erstarrte Gemisch als kompakten Block einer langsamen Schmelzung aussetzt. Bei Eutekticis unterhalb des Hg-F. wurde die Temp. mit



einem Wasserstoffthermometer beobachtet. Die Gemische  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{SO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  werden bei tiefen Temp. sehr viscos und zeigen dann starke Überschmelzung, sind daher für den genannten Zweck nicht gut brauchbar. Die absol. Werte der eutektischen Temp., welche die Vf. gefunden haben, unterscheiden sich vielfach recht stark von den Werten der Literatur. Es scheint außerdem, daß bei tiefen Temp. der zentrale Teil einer schmelzenden M. sich bei einer Temp. im Gleichgewicht befinden kann, die vom n. F. abweicht. In folgender Tabelle sind für einige Eutektica die gefundenen eutektischen Temp., sowie ihre Änderungen in etwa 4–5 Minuten angegeben. Dabei wurden zur Herst. der Gemische Handelsprodd. ohne besonderer Reinigung verwendet:

Eutektikum	F.	Temperaturänderung in 5 Minuten
$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{aq.} + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	— 42,28	0
„ . . . . .	— 42,25	0
„ . . . . .	— 42,21	0
$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	— 36,18	0
„ . . . . .	— 36,07	0
$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{aq.} + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	— 34,75	0,04
„ . . . . .	— 34,46	0,02
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	— 29,34	0,03
„ . . . . .	— 29,08	0,07
$\text{NaBr} \cdot 5\text{aq.} + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	— 27,21	0
„ . . . . .	— 27,20	0
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{aq.} + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	— 26,37	0

Ein Nachteil des Verf. besteht darin, daß die in den Thermostaten eingetauchten App. mechanisch sehr widerstandsfähig sein müssen, um nicht bei der Erstarrung des Eutekticums zertrümmert zu werden. Die Volumausdehnung bei der Erstarrung tritt am meisten bei den oberhalb  $-25^\circ$  schmelzenden Eutekticis hervor. Vf. heben hervor, daß sie im Gegensatz zu früher ausgearbeiteten Verf. den Schmelz- und nicht den Erstarrungsprozeß im Thermostaten verwenden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1919. 113—18. 18/2. 1919. [Juli 1914.] Löwen, Physik.-Chem. Lab. d. Univ.)

BYK.

Maurice Prud'homme, *Methode für Grenzwertberechnungen bei physiko-chemischen Erscheinungen*. In vorhergehenden Unterss. (Journ. de Chim. physique 17. 323; C. 1919. III. 773) hat Vf. gezeigt, wie sich die kritische Temp. allein aus der Oberflächenspannung berechnen läßt, obgleich die betreffenden physiko-chemischen Gleichungen zwei Variabele enthalten. Dabei ist erforderlich, daß die eine dieser Variablen dem Grenzwert Null zustrebt. Nach einem entsprechenden Verf. wird jetzt die D. beim absoluten Nullpunkte als Funktion der Temp. bestimmt. Vf. geht dabei von der Regel vom geradlinigen Durchmesser aus und erhält für die gesuchte D. beim absoluten Nullpunkte den Wert  $D = 0,5 (d_c + d'_c)$ , wo  $d_c$  sich aus der Gleichung:  $T = a - bD$  zu  $d_c = \frac{a}{b}$  und  $d'_c$  aus der Gleichung:

$T^{1,5} = a' - b'D$  zu  $d'_c = \frac{a'}{b'}$  ergibt. Die Berechnung der D. beim absoluten

Nullpunkt für  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und mehrere andere Stoffe ergab, daß diese Dichte das Vierfache der kritischen D. ist (vgl. dazu Journ. de Chim. physique 11. 520; C. 1913. II. 840). In entsprechender Weise wurde dann der kritische Druck als Funktion der Temp. und die kritische Temp. als Funktion des Dampfdruckes für eine Reihe von Stoffen berechnet. (Journ. de Chim. physique 17. 377—82. 30/11. [24/5.] 1919. Paris.)

J. MEYER.

## B. Anorganische Chemie.

P. Bruylants und J. Michielsen, *Neues Verfahren zur Atomgewichtsbestimmung des Tellurs*. Das Verf. besteht in einer Präzisionsanalyse von Tellurwasserstoff. Da das Gas sich leicht zers., so kann man seine Komponenten direkt sammeln u. ihr Gewichtsverhältnis bestimmen. Doch ist infolge des großen Unterschiedes der Atomgewichte die direkte Wägung des  $H_2$  nicht genau genug, und Vff. haben sie daher durch eine Wägung von W. ersetzt, in das der  $H_2$  übergeführt wurde. Der Gang der Operationen ist dann der, daß der Tellurwasserstoff in gewogenen Gefäßen zers., der  $H_2$  über Kupferoxyd verbrannt wird, und das gebildete W. in gewogenen Phosphorperoxydröhren aufgefangen wird. Die Darst. des reinen Tellurwasserstoffs ist eine sehr mühsame, da es sich sehr leicht zers. Das Gas wurde, nachdem alle übrigen Methoden der Literatur geprüft worden waren, durch Elektrolyse von  $H_2SO_4$  mit einer Te-Kathode und einer Pt-Anode bei  $-15$  bis  $-20^\circ$  dargestellt. Die Vff. haben dabei eine  $H_2SO_4$  von 15 Volumprozenten verwandt. Das gebrauchte Te besaß kleine Verunreinigungen von Sb u. Se. Als Verunreinigungen des  $TeH_2$  kommen somit außer  $SO_2$  und  $H_2S$  noch Selen- und Antimonwasserstoff in Betracht.  $SO_2$  wird von selbst durch Einw. des  $TeH_2$  entfernt, den es oxydiert. Wiederholte Destst. und Sublimationen entfernen leicht  $H_2S$  u.  $H_2Se$ . Indem man den Vorlauf verwirft, befreit man sich ebenfalls von etwa vorhandenem  $H_2Sb$ . Nach einer Dest. und drei Sublimationen erhält man ein grünlichweißes, kristallisiertes Prod., das zu einer schwach gelblichen Fl. schm., die einen guten Tripelpunkt zeigt. Alle Operationen müssen schnell und unter Lichtabschluß ausgeführt werden, um die Zers. des Gases zu vermeiden. Sobald man die gefüllten Zersetzungsgefäße auf Zimmertemp. steigen läßt, bedecken sie sich auf ihrer ganzen Oberfläche mit einem Te-Spiegel. Da die Zers. indes bei gewöhnlicher Temp. nicht vollständig zu sein scheint, so haben Vff. die Röhre auf  $200-220^\circ$  erwärmt. Die Erwärmung geschah in einem elektrischen Ofen allmählich derart, daß die Röhre nach und nach in den Ofen hineingesteckt wurde. So ergibt sich ein merklicher Unterschied in dem Gewicht des  $H_2$  aus der Wägung des W. und der Differenz  $H_2Te-Te$ . Wenn auch die Wägung der kleinen Wassermengen eine schwierige Operation ist, so überschreiten die Abweichungen doch die Versuchsfehler, u. Vff. nehmen vielmehr an, daß auch bei  $200^\circ$  die Zers. des  $TeH_2$  noch keine vollständige gewesen ist. Als Atomgewicht des Te finden sie schließlich bei Diskussion ihrer Versuchsergebnisse 127,8, ein Wert, der mit den übrigen gravimetrischen Atomgewichtsbest. des Te nicht besonders gut stimmt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1919. 119—30. 8/2. 1919. [Juli 1914.] Löwen, Physik.-Chem. Lab. d. Univ.)

BYK.

J. J. van Laar, *Über die kritischen Dichten von Wasserstoff, Helium und Neon*. Aus Dampfspannungsbeobachtungen und der VAN DER WAALSschen Formel wird berechnet für Wasserstoff  $f$ , 4,9;  $\gamma$ , 0,6094;  $D_c$ , 0,0287; für Helium  $\gamma$ , 0,5433;  $D_c$ , 0,05978; für Neon  $\gamma$ , 0,6271;  $D_c$ , 0,456. In einem Nachwort wird darauf hingewiesen, daß bei Neon und Argon die Berechnungen der At.-Gew. und Mol.-Gew. aus den normalen Gasdd. und den Virialkoeffizienten B bei  $0^\circ$  einerseits und aus den Isothermen für  $20$  u.  $0^\circ$  andererseits nicht zu den gleichen Ergebnissen führen. Bessere Übereinstimmung wird erzielt bei Zugrundelegung der unter  $-103^\circ$  erhaltenen Werte. (Chem. Weckblad 16. 1557—64. 20/12. [Nov.] 1919. La Tour près Vevey.)

HARTOGH.

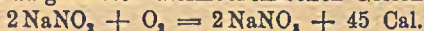
P. Hulot, *Notiz über eine Reaktion des Kaliumanhydrotellurats*. Bei der Darst. von Kaliumtellurat durch Schmelzen von Te mit  $KNO_3$  entsteht als Nebenprod. das unl. Kaliumanhydrotellurat,  $K_2Te_4O_{13}$ . Das hierin enthaltene Te kann man durch Reduktion des in W. suspendierten Salzes mit Zn u.  $HCl$  als reines, schwarzes



Pulver quantitativ wiedergewinnen. Ebenso verhält sich das Natriumsalz. Das Verf. würde sich auch zur Aufbereitung von Tellurmineralien auf nassem Wege eignen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 33. 5/1. 1920. [2/11. 1919.]) RICHTER.

K. Siebel, *Über die Änderung der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit einer Kalium-Natrium-Legierung beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 60. 260; C. 1920. I. 3.) Druckfehlerberichtigung. (Ann. der Physik [4] 60. 762.) BYK.

C. Matignon und E. Monnet, *Umkehrbare Oxydation des Natriumnitrits.* Auf Grund der von ihnen aufgestellten thermochemischen Gleichung:



betrachten die Vff. die Zers. des Natriumnitrats in Nitrit und Sauerstoff als einen umkehrbaren Vorgang. Zum Beweise erhitzen sie  $\text{NaNO}_3$  in einer Bombe unter 175 Atm. Druck mit Sauerstoff allmählich auf  $530^\circ$  und stellen fest, daß sich das Nitrit fast vollständig in Nitrat verwandelt hat. Durch den hohen Druck wird nur die Geschwindigkeit des Vorganges erhöht. Die Oxydation muß auch bei gewöhnlichem Druck vor sich gehen und kann wahrscheinlich durch Anwendung eines Katalysators so beschleunigt werden, daß sie sich technisch verwerten läßt. Die Oxydation des  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  erfolgt selbst unter einem Drucke von 240 Atm. bei  $500^\circ$  ziemlich langsam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 180—82. 19/1.) J. MEYER.

F. Gondriaan, *Die Natriumzinkate. Gleichgewichte im System  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .* Um festzustellen, ob die gelatinösen Hydroxyde der Schwermetalle anzusehen sind als feste Phasen von konstanter oder wechselnder Zus. oder als sehr viscosc Fll., wurde zunächst mit Hilfe des VAN'T HOFF'schen Fonds beispielsweise die Löslichkeitsisotherme von  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ$  bestimmt. Als feste Phasen traten auf  $\text{ZnO}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Das Natriumzinkat bildet sehr inkongruente Lsgg. u. wird in verdünnteren Lsgg. als  $1\text{NaOH}$  in  $2\text{W.}$  zers. unter Abscheidung von  $\text{ZnO}$ . Das amorphe gelatinöse *Zinkhydroxyd* bildet eine feste Phase von wechselndem Wassergehalt, die nicht von adsorbierten Ionen zu reinigen u. gegen kristallisiertes Hydroxyd metastabil ist.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ist unter bestimmten Verhältnissen als kristalline Phase konstanter Zus. erhältlich, aber bei  $30^\circ$  metastabil gegen  $\text{ZnO}$ .

Zur Herst. des Zinkats wurde  $50\%$ ig.  $\text{NaOH}$  mit  $17\%$   $\text{ZnO}$  allmählich versetzt und die abgeschiedenen Krystalle unter Luft- und  $\text{CO}_2$ -Abschluß abgesogen u. auf Ton getrocknet, lange Stäbchen mit stumpfem Ende, schwach doppeltbrechend, werden durch  $96\%$ ig. A. hydrolysiert. Das gelatinöse Hydroxyd konnte nicht rein erhalten werden, seine Löslichkeit in  $\text{NaOH}$  war größer als die des  $\text{ZnO}$ . Zur Herst. des kristallisierten  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  wurde zu  $4,0\text{--}0,1\text{-n. KOH}$  gleich konz.  $\text{ZnSO}_4$  zugetropft, bis selbst beim Umschütteln die Trübung bleibt. Beim Kratzen der Glaswand bilden sich sehr kleine langgestreckte, stabförmige Krystalle, die sich sehr leicht auswaschen lassen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 159—69. 25. Nov. [Juni.] 1919. Delft, Anorg. u. Phys.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HARTOGH.

Georges Chaudron, *Umkehrbare Einwirkung des Wassers auf Molybdän.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit über die Einw. des Wasserdampfes bei höheren Temp. auf Eisen (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 237; C. 1914. II. 817) wird hier die Einw. des Wasserdampfes auf metallisches Molybdän untersucht. Die Apparatur wurde dahin vervollständigt, daß die aus Wasserstoff und Wasserdampf bestehende gasförmige Phase unter Zirkulation dauernd auf die festen Stoffe  $\text{Mo}$  u.  $\text{MoO}_3$  einwirken konnte. Es wurde die Gleichgewichtskonstante  $K$  zwischen  $700$  und  $1100^\circ$  bestimmt, indem sowohl vom metallischen  $\text{Mo}$ , wie auch vom Dioxyd,  $\text{MoO}_3$ , ausgegangen wurde. Die Ergebnisse waren:

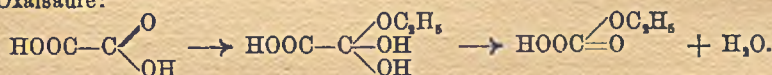


Temp.	K durch Reduktion	durch Oxydation	Temp.	K durch Reduktion	durch Oxydation
700°	0,37	0,39	950°	0,72	0,71
760°	0,43	0,47	985°	0,86	0,87
850°	0,56	0,57	1040°	0,97	1,00
940°	0,56	0,71	1100°	1,12	1,13

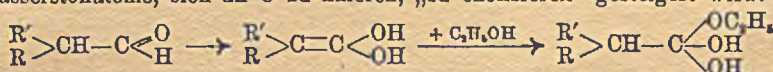
Bei der Reduktion stellte sich das Gleichgewicht erheblich schneller ein als bei der Oxydation. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 182—85. 19/1. [5/1.]) J. MEYER.

## D. Organische Chemie.

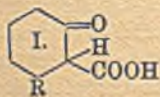
E. Preiswerk, *Über Anomalien bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol*. Der Grund für die leichte Esterifizierbarkeit der Malonsäure gegenüber der nicht zu veresternden Diäthylmalonsäure liegt vermutlich in dem Vorhandensein der leicht beweglichen Methylenwasserstoffatome der ersteren. Obwohl Oxalsäure und Brenztraubensäure keine H-Atome in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl besitzen, sind sie dennoch außergewöhnlich leicht esterifizierbar. Diese Säuren zeichnen sich aus durch starkes Additionsbestreben der Carboxyl-CO-Gruppe, das auf die Beeinflussung durch die Nachbargruppe zurückzuführen ist, während sonst das Additionsvermögen einer Carboxylgruppe im allgemeinen kaum in Erscheinung tritt. Es läßt sich demnach vermuten, daß die Esterbildung primär eine Additionsrk. ist, z. B. im Falle der Oxalsäure:



Im allgemeinen ist aber bei den organischen Säuren wenig Neigung vorhanden, die CO-Doppelbindung zu lösen. Eine Anlagerung von Alkohol erfolgt deshalb nur, wenn die Additionsfähigkeit der Carboxyl-CO-Gruppe durch die Neigung der  $\alpha$ -Wasserstoffatome, sich an O zu fixieren, „zu enolisieren“ gesteigert wird:



Je beweglicher die H-Atome einer Säure in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl sind, desto leichter wird sie mit Alkohol zum Ester zusammentreten. Chloressigsäure, Cyanessigsäure, Phenylessigsäure sind wesentlich leichter esterifizierbar als Essigsäure selbst. Diäthylmalonsäure, Trimethylessigsäure, Campholsäure liefern mit A. keinen Ester. Die rein aromatischen Säuren, d. h. die Benzoesäure und ihre Kernsubstitutionsprodd. besitzen gemäß ihrer üblichen Schreibweise auch kein H-Atom in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl und sind doch im allgemeinen leicht esterifizierbar. Da aber die H-Atome des Benzolkerns nicht stabilisiert sind, so ist es jedoch durchaus denkbar, daß in der Benzoesäure tatsächlich H in  $\alpha$  zum Carboxyl steht. Substituenten, die die Beweglichkeit der H-Atome im Kern erhöhen, werden die Esterifizierbarkeit begünstigen. Steht ein Substituent in o-Stellung zum Carboxyl, so wird die Esterbildung erschwert. Sind beide o-Stellen zum Carboxyl besetzt, so wird kein H-Atom mehr in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl gelangen können; die Esterifizierbarkeit hört ganz auf (vgl. VICTOR MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1580; C. 94. II. 280). Die o-Substituenten OH, CH<sub>3</sub> oder NH<sub>2</sub> ermöglichen noch geringe Veresterung. Im Sinne der hier entwickelten Auffassung wäre diese Tatsache so zu verstehen, daß diese H-haltigen Gruppen in sehr geringem Maße chinoide Bindung eingehen können, z. B. I. Die katalytische Beschleunigung des Esterifizierungsprozesses durch Mineralsäure wird vom Vf. so aufgefaßt, daß die in alkoh. Lsg. an und für sich geringe Ionisation der organischen Säure durch den Mineralsäurezusatz auf ein Minimum herunter-





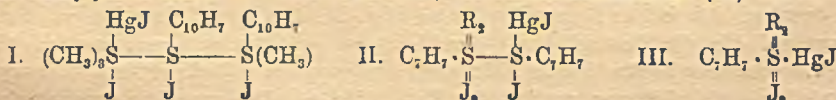
gedrückt wird, wodurch die „Enolisierung“ begünstigt ist. Die Dissoziation ist am geringsten dann, wenn das typische Säurewasserstoffatom durch Alkyl substituiert wird. Ein Ester muß demnach eine labilere CO-Doppelbindung enthalten als die zugehörige freie Säure. Dafür spricht z. B. die leichtere Reduzierbarkeit der Ester gegenüber den freien Säuren. An die durch das  $\alpha$ -Wasserstoffatom katalytisch beeinflusste CO-Doppelbindung vermag sich aber auch z. B.  $\text{NH}_3$  zu addieren. Unter sekundärer Alkoholabspaltung entsteht aus dem zugehörigen Ester das Säureamid. Die Ursache zur Fähigkeit der Amidbildung aus dem Ester ist also dieselbe wie diejenige der Esterbildung aus Säure u. Alkohol. Solche Ester werden also leicht in Amide übergehen, wenn die ihnen zugrundeliegenden Säuren leicht in Ester übergeführt werden können. Diäthylmalonester u. Trimethylsilylmalonester liefern z. B. mit  $\text{NH}_3$  kein Amid. (Helv. chim. Acta 2. 647—54. [22/9. 1919.] Basel, Wissenschaftl. Lab. der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A.-G.)

WEGE.

John Addyman Gardner und Francis William Fox, *Chlorpikrin*. I. Teil. die Vff. weisen nach, daß *Chlorpikrin* beim Kochen unter gewöhnlichem Druck langsam in Nitrosylchlorid und Phosgen zerfällt:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2 = \text{NOCl} + \text{COCl}_2$ . Dies erklärt die abweichenden Beobachtungen, die über die physiologische Wirksamkeit des Chlorpikrins gemacht worden sind, indem sich bei höherer Temp. die Nebenwrkgg. von Phosgen, Nitrosylchlorid u. eventuell von nitrosen Gasen geltend machen. Auch die Beobachtung, daß Chlorpikrin unter gewissen Bedingungen quantitativ zu Methylamin, unter anderen aber zu Ammoniak reduziert wird, erklärt sich so. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1188—94. Okt. [25/8.] 1919. South Kensington, Physiolog. Lab. d. Univ.)

POSNER

Prafulla Chandra Ráy und Prafulla Chandra Guha, *Mercurimercaptidnitrite und ihre Reaktion mit den Alkyljodiden*. Teil VII. Verbindungen mit Schwefelketten. Fortsetzung. (Teil VI: Journ. Chem. Soc. London 115. 548; C. 1919. III. 819.) Bei der Einw. von Phenylmercaptan auf Quecksilbernitrit war früher unter anderen auch eine Verb.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{Hg}$  erhalten worden. Ein analoges Prod.,  $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{S}_2\text{Hg}$ , entsteht als einziges bei der Einw. von  $\alpha$ -Naphthylmercaptan auf Quecksilbernitrit. Es liefert mit Methyljodid gleichzeitig drei verschiedene Sulfoniumderivate, eine Mono-, Di- und Trisulfoniumverb. Die Trisulfoniumverb. (I.) enthält zwei sechswertige und ein vierwertiges Schwefelatom. Auch die Monosulfoniumverb. und alle anderen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Monosulfoniumverbb. enthalten ein sechswertiges Schwefelatom. Die Einw. von p-Tolylmercaptan auf Mercurinitrit liefert ein Mercaptidnitrit von der Formel  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{S}(\text{hg})$  ( $\text{HgNO}_2$ )  $\cdot \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , oder  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{S}(\text{hg}) : \text{S}(\text{HgNO}_2) \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , u. aus p-Chlorphenylmercaptan entsteht eine völlig analoge Verb. Das p-Tolylmercaptidnitrit reagiert mit Methyl- und Äthyljodid unter B. von Mono- (III.) und Disulfoniumverbb (II.) mit sechs-



wertigem Schwefel. Das p-Chlorphenylmercaptidnitrit liefert nur eine Monosulfoniumverb. Außer den beschriebenen Monosulfoniumverbb. sind noch andere bei der Rk. zwischen Äthylsulfid, Mercurijodid u. den höheren oder niedrigeren Homologen des Äthyljodids erhalten worden, und zwar stets Verbb. vom Typus  $(\text{C}_x\text{H}_y)_2\text{S}$ ,  $\text{R}_2\text{J}$ ,  $\text{HgJ}_2$ . Es ist schon früher (Journ. Chem. Soc. London 109. 611; C. 1916. II. 614) gezeigt worden, daß man die Disulfoverbb. durch direkte Vereinigung der Komponenten z. B. von Äthylsulfid, Äthyljodid und Mercurijodid synthetisieren kann. Benutzt man aber andere Alkyljodide, so erhält man die entsprechenden Glieder der Reihe mit dem Unterschiede, daß ein Austausch der Alkyle eintritt. So entsteht aus Äthylsulfid, Quecksilberjodid u. einem Alkyljodid RJ eine Verb.



vom Typus  $(C_2H_5)(R)S_2, HgJ_2, RJ$ . Ebenso wird aus dem Mercaptidnitrit  $(C_2H_5)S \cdot HgNO_2$  mit einem Alkyljodid  $RJ$  unter Austausch der Alkyle dieselbe Verb.  $(C_2H_5)(R)S_2 \cdot HgJ_2, RJ$  erhalten. Bei den Monosulfoniumverb. ist im Gegensatz hierzu ein Austausch von Alkylen noch nicht beobachtet worden.

Experimentelles. Verb.  $C_{20}H_{14}S_2Hg = (C_{10}H_7)_2S_2Hg$ . Aus  $\alpha$ -Naphthylmercaptan in A. und Mercurinitritlsg. Krystalle aus Bzl., F. 198°. Liefert mit Methyljodid beim Erhitzen nebeneinander folgende drei Verb.: *Trisulfoniumverb.*,  $C_{23}H_{19}J_2S_3Hg$  (I). Gelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 113°, unl. in Aceton. — *Monosulfoniumverb.*,  $C_{13}H_{11}J_2SHg$ . Grünlichgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 102°. — *Disulfoniumverb.*,  $C_{12}H_{11}J_2S_2Hg = (C_{10}H_7)(CH_3)_2S_2Hg, CH_3J$ . Krystalle aus Methylalkohol, F. 93°. — *Monosulfoniumverb.*,  $C_{16}H_{21}J_2SHg = C_{10}H_7 \cdot SJ_2(C_2H_7)_2, HgJ$ . Aus der Verbindung  $(C_{10}H_7)_2S_2Hg$  und Propyljodid. Krystalle aus Methylalkohol, F. 106°. — Verb.  $C_{24}H_{18}O_4N_2S_4Hg_2 = C_7H_7 \cdot S(hg) : S(HgNO_2) \cdot C_7H_7$ . Aus p-Tolylmercaptan in Alkohol und Mercurinitritlsg. Krystalle aus Bzl., F. 127°. Entwickelt mit Salzsäure nitrose Gase. Liefert mit Methyljodid folgende beiden Verb.: *Disulfoniumverb.*,  $C_{16}H_{20}J_2S_2Hg = C_7H_7 \cdot S(CH_3)_2 \cdot SJ(C_7H_7)HgJ$ . Gelblichweiße, krystallinische Schuppen aus Methylalkohol, F. 109°. — *Monosulfoniumverb.*,  $C_8H_{11}J_2SHg = C_7H_7 \cdot S(CH_3)_2 \cdot HgJ$ . Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 121°. Analog entstehen mit Äthyljodid folgende beiden Verbindungen: *Disulfoniumverb.*,  $C_{18}H_{24}J_2S_2Hg = C_7H_7 \cdot S(C_2H_5)_2 \cdot SJ(C_7H_7) \cdot HgJ$ , F. 120°. — *Monosulfoniumverb.*,  $C_{12}H_{19}J_2SHg = (C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot S(C_2H_5)_2 \cdot HgJ$ , F. 70°. Aus p-Tolylmercaptidnitrit und Propyljodid entsteht nur die *Monosulfoniumverb.*,  $C_{18}H_{21}J_2SHg = C_7H_7 \cdot SJ_2(C_2H_7)_2 \cdot HJ$ . Krystalle aus Methylalkohol, F. 71°. — p-Chlorphenylquecksilbermercaptidnitrit,  $C_{24}H_{16}O_4N_2Cl_2Hg_2 = ClC_6H_4 \cdot S(hg) : S(HgNO_2) \cdot C_6H_4Cl$ . Aus p-Chlorphenylmercaptan und Mercurinitrit. Krystalle aus Bzl. — Verb.  $C_6H_{10}ClJ_2SHg = Cl \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot HgJ$ . Aus vorstehender Verb. und Methyljodid. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 129°. — Verb.  $C_{10}H_{14}ClJ_2SHg = Cl \cdot C_6H_4 \cdot S(C_2H_5)_2 \cdot HgJ$ . Analog mit Äthyljodid. Gelbes Krystallpulver, F. 64°. — Verb.  $C_6H_{15}J_2SHg$ . Aus Äthylsulfid, Äthyljodid und Mercurijodid beim Erhitzen. Gelbes, krystallinisches Pulver aus Aceton + Ä., F. 110°. — Verb.  $C_8H_{13}J_2SHg$ . Aus Äthylsulfid, Methyljodid und Mercurijodid. Gelbe Krystalle, F. 65–67°. — Verb.  $C_7H_{17}J_2SHg$ . Aus Äthylsulfid, Propyljodid und Mercurijodid, gelbe Krystalle, F. 88–89°. — Verb.  $C_8H_{19}J_2SHg$ . Aus Äthylsulfid, Butyljodid und Mercurijodid. Gelbe Krystalle, F. 72–73°. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1148–55. Okt. [12/5.] 1919. Calcutta, Univ. College. Chem. Lab.)

POSNER.

Arminius Ban, *Auffallende Ähnlichkeiten in der Form bei Krystallen und Mikroben*. An der Hand von Mikrophotogrammen (1000-fach) berichtet Vf. über Krystalle von *Calciumoxalat*, die von der Form der gewöhnlichen Krystallbildungen derartig verschieden sind, daß sie mit Lebewesen aus der Gruppe der Saccharomyceten u. der Stäbchenbakterien verwechselt werden können. Diese Krystallformen sind entstanden durch Fällung von oxalsäurehaltigen Fll. mit Kalkessig (vgl. Webschr. f. Brauerei 35. 31; C. 1918. I. 669); zum Unterschied von Lebewesen lösen sie sich leicht in mäßig verd.  $HCl$ ,  $HNO_3$  oder  $H_2SO_4$ . (Ztschr. f. techn. Biologie 7. 203–13. Nov. [16/9.] 1919. Bremen.)

RAMMSTEDT.

M. Hanriot und André Kling, *Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Chloralosen*. (Vgl. HANRIOT, Ann. Chim. et Phys. [8] 18. 465; C. 1910. I. 732; HANRIOT, KLING, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1398. 1596; C. 1911. II. 133. 197.) Zur Darst. der Dechlorochloralosen verfährt man vorteilhaft so, daß man 1 Tl. Chloralose mit 4 Tln. methylalkoh. Ammoniak 4–6 Stdn. auf 150° erhitzt, den unterhalb 65° eingedampften Rohrinhalt zunächst mit A.-Ä., dann mit Ä. extrahiert und die durch 24-stdg. Stehenlassen geklärten Extraktionsfl. eindampft. Der Rückstand wird durch Zusatz von  $\frac{1}{2}$  seines Volumens W. von der Haupt-



menge der Chloralose befreit, und die durch Einengen des Filtrats im Vakuum über  $H_2SO_4$  gewonnenen Krystalle werden nach nochmaliger Reinigung aus A.-Ä. der fraktionierten Krystallisation aus  $CH_3OH$  unterworfen. Die so rein erhaltene Dechlorochloralosen liefern mit Benzoylchlorid und NaOH nur Dibenzoylderivate. Bei der Oxydation mit  $HNO_3$  (D. 1,2) entstehen aus den  $\beta$ -Dechlorochloralosen Säuren der gleichen Kohlenstoffzahl und in mehr oder weniger großem Umfange Hydrolysenprodd., die ihrerseits der Oxydation anheimfallen. Durch Behandlung mit 25—50%ig. HCl am Rückflußkühler oder im geschlossenen Rohr werden die  $\beta$ -Dechlorochloralosen zu den entsprechenden Zuckern und Dichloracetaldehyd reduziert, ohne daß jedoch umgekehrt die Synthese aus diesen beiden Komponenten gelungen wäre. In viel besserer Ausbeute (60—70%) als nach dem obigen Verf. werden die Dechlorochloralosen durch direkte Reduktion der Chloralosen mit Aluminiumamalgam in 30%ig. A. bei 55—60° bei neutraler oder saurer Rk. erhalten; man verjagt nach beendigter Rk. den A., löst das schwierig zu filtrierende  $Al(OH)_3$  in  $H_2SO_4$  und fällt das Filtrat wieder durch Ammoniak. Das so vom Al befreite Reaktionsprod. liefert durch einfache Extraktion mit A. und Krystallisation aus W. die reinen Dechlorochloralosen. Zu denselben Resultaten führt die Reduktion mit dem Kupfer-Zinkpaar in neutraler oder schwach schwefelsaurer Lsg., mit Zn in  $H_2SO_4$  oder durch Elektrolyse in verd.  $H_2SO_4$ , jedoch verläuft die Rk. um so langsamer, je saurer die Lsg. ist. Dagegen werden durch Behandlung mit Aluminiumamalgam in alkal. Lsg. oder durch Natriumamalgam den Chloralosen 2 Atome Cl entzogen und *Bidechlorochloralosen* gebildet. Man versetzt wss. oder wss.-alkoh. 1—2%ig. Lsgg. bei 50—60° mit 3%ig. Natriumamalgam und sorgt durch Zusatz von verd.  $H_2SO_4$  für schwach alkal. Rk.; Ausbeute 30—35%. Bei der Oxydation mit  $HNO_3$  (D. 1,15) liefert  $\beta$ -Bidechloroglucochloralose ein Lacton  $C_7H_7O_5Cl$ , während das  $\alpha$ -Derivat hierbei völlig zerstört wird. Vers., auch das letzte Chloratom durch energische Reduktionsmittel, z. B. Na in fl.  $NH_3$ , zu entfernen, führten ebensowenig zu definierten Prodd., wie die Einw. von K-Acetat, KCN,  $Ag_2O$  und Ag-Acetat auf die Chloralosen, Dechlorochloralosen und Bidechlorochloralosen bei 200°.

*$\beta$ -Dechloroglucochloralose*,  $C_7H_{11}O_4Cl_2$ , Nadeln. F. 156—157° (MAQUENNESCHER Block). Ll. in W. u. A. in der Wärme, mäßig in der Kälte. 100 Tle. A. von 95 Vol.-% lösen bei 18° 7,73 g; 100 Tle. W. lösen bei 18° 3,86 g.  $[\alpha]_D = -10,57^\circ$  in wss. Lsg. Mol.-Gew. (durch Kryoskopie in W.) 306. — *Dibenzoyl- $\beta$ -dechloroglucochloralose* konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Bei der Oxydation mit  $HNO_3$  entsteht ein Gemisch von  *$\beta$ -Dechloroglucochloralsäure*,  $C_7H_{10}O_4Cl_2$ , mit ihrem Lacton, das aus Bzl. in Nadeln vom F. 129—130° krystallisiert und nicht getrennt werden kann. Dieses Gemisch liefert mit überschüssigem wss.  $NH_3$   *$\beta$ -Dechloroglucochloralsäureamid*,  $C_7H_9O_4Cl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 161—162°, l. in A., swl. in W. Wird durch salpetrige Säure wieder in das unreine Lacton verwandelt. —  *$\alpha$ -Dechloroglucochloralose*. Nadeln aus A. oder Ä. F. 165°. 100 Tle. W. lösen bei 15° 4,84 Tle.; löslicher in A. u. Ä.  $[\alpha]_D = +9,96^\circ$  in wss. Lsg. *Dibenzoyl- $\alpha$ -dechloroglucochloralose*. F. 146°. Auch durch Einw. von verd.  $HNO_3$  wird die  $\alpha$ -Dechloroglucochloralose zu  $CO_2$  und Harzen oxydiert. —  *$\beta$ -Dechlorogalaktochloralose*,  $C_8H_{11}O_4Cl_2$ . F. 96°. Wird durch Umkrystallisieren aus Chlf. in eine Modifikation vom F. 133° verwandelt, die durch Umlösen aus W., Ä. oder  $CH_3OH$  nicht wieder auf den F. 96° gebracht werden kann. 100 Tle. W. von 15° lösen 7,505 Tle.  $[\alpha]_D = -29,20^\circ$  in wss. Lsg. *Dibenzoyl- $\beta$ -dechlorogalaktochloralose*. F. 116°. Bei der Oxydation mit  $HNO_3$  entsteht nur Schleimsäure. —  *$\beta$ -Dechloroarabinochloralose*,  $C_7H_{10}O_4Cl_2$ . Krystalle, F. 88—89°. Kann unter vermindertem Druck destilliert werden. 100 Tle. W. von 15° lösen 15,076 Tle.; löslicher in w. W., A. u. Ä.  $[\alpha]_D = -19,72^\circ$ . *Dibenzoylderivat*, F. 90,5°. Bei der



Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  entsteht in geringer Menge  $\beta$ -Dechloroarabinochloralsäure,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}_2$ . Krystalle aus h. W., F.  $215^\circ$ , wl. in k. W. Als Nebenprod. scheint Trioxylglutarsäure zu entstehen. —  $\beta$ -Bidechloroglucochloralose,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}$ . Nadeln, F.  $166^\circ$ , l. in W., A. und Ä. 100 g W. lösen bei  $23^\circ$  1,55 g. Das Drehungsvermögen ist sehr gering. Bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht ein krystallisiertes Dibenzoylderivat vom F.  $146^\circ$ . —  $\alpha$ -Bidechloroglucochloralose. Nadeln, F.  $168^\circ$ , l. in W., A. und Ä. 100 g W. lösen bei  $28^\circ$  3,62 g. Das Drehungsvermögen ist sehr gering. Dibenzoylderivat, F.  $149^\circ$ . — Lacton  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}$ . Konnte nicht krystallisiert erhalten werden.  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ . Aus der w. wss. Lsg. des Lactons durch Hydrazinhydrat. Weiße Nadeln aus Essigester, F.  $170^\circ$ . (Ann. de Chimie [9] 12. 129—50. Sept.-Okt. 1919.) RICHTER.

Em. Bourquelot, M. Bridel und A. Aubry, *Biochemische Synthese der Cellobiose mit Hilfe von Emulsin*. Es werden Verss. angeführt, nach denen in wss. Lsg. von 30 und 50% Glucose unter Einw. von Emulsin außer Gentiobiose ein weiterer Zucker von höherem Drehungsvermögen, wahrscheinlich Cellobiose, gebildet wurde, ferner der bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1016; C. 1919. III. 601) beschriebene Versuch in Ggw. von Glykol. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 21. 129 bis 132. 15/2.) SPIEGEL.

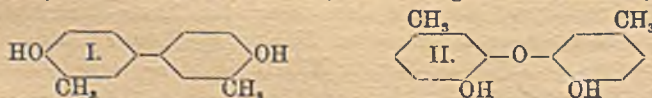
Walter Schoeller, Walter Schrauth und Walter Essers, *Bemerkung zur Veröffentlichung von H. H. Schlubach, betreffend die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriumalkyle*. Bemerkung zu der Arbeit H. H. SCHUBLACHS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1911; C. 1919. III. 1046) unter Hinweis auf die Arbeit der Vff. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2864; C. 1913. II. 1657). In dieser Arbeit der Vff. wird gezeigt, daß Kohlenoxyd mit alkoh. Quecksilberacetat bei Zimmertemp. glatt unter B. des Acetatquecksilberameisensäureesters reagiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 62—63. 17/1. 1920. [1/12. 1919.]) PFLÜCKE.

F. Gonzalez und E. Moles, *Über die Synthese des Kohlenoxydsulfids durch elektrische Funken*. (Journ. de Chim. physique 17. 409—14. — C. 1919. III. 781.) J. MEYER.

Fr. Fichter und Franz Ackermann, *Zur Kenntnis der elektrochemischen Oxydation des Phenols und der Kresole*. (Vgl. FICHTER, STREKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2003; C. 1914. II. 764 u. FICHTER, BRUNNER, Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 281; C. 1916. II. 899.) Unterwirft man Brenzcatechin in schwefelsaurer Lsg. an Bleisuperoxydanoden der elektrochemischen Oxydation, so verläuft der Versuch verschieden, je nachdem ohne oder mit Diaphragma gearbeitet wird; in ersterem Fall veranlaßt die Bleikathode Reduktionswirkungen. — Oxydationsverss. ohne Diaphragma. Der App. bestand aus einem Glasbecher, an dessen Wandung die Bleianode liegt, oder aus einem Bleibecker; anodische Stromdichte 0,02 Amp./qcm. Kathode: zentral angeordneter Bleikolben. Die Elektrolyse wurde bis zum Verschwinden des Brenzcatechins fortgesetzt. Neben  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  findet man regelmäßig etwas flüchtige Säuren (Buttersäure) und Bernsteinsäure (aus 5,5 g Brenzcatechin 1,14 g). Ohne Diaphragma wird also das eigentliche Oxydationsprod., Maleinsäure oder Fumarsäure an der Kathode zu Bernsteinsäure reduziert. — Bei der Oxydation von Brenzcatechin mit Diaphragma wurden nur untergeordnete Mengen flüchtige Säure, die aber keine Spur von Buttersäuregeruch aufwies, erhalten. Das Reaktionsprod. bestand aus Fumarsäure (KEMPF erhielt Maleinsäure, vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 329; C. 1911. I. 1821). — Oxyhydrochinon ergab, in demselben App. oxydiert, Bernsteinsäure, dagegen keinen Buttersäuregeruch. — Die Frage, ob bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols hauptsächlich die p-Stelle angegriffen wird, oder ob das primäre Hauptprod. Brenzcatechin ist, das aber rasch weiter oxydiert wird, suchten Vff. auf verschiedenen Wegen zu lösen. 1. Das Verhältnis der Oxydierbarkeit von Hydrochinon und Brenzcatechin wurde durch ihre Reduktionspotentiale gemessen. Aus allen Potentialmessungen ist der



Schluß zu ziehen, daß das Verhältnis Brenzcatechin : Hydrochinon, das am Ende der Elektrolyse in der Lsg. vorliegt, nichts aussagen kann über das Verhältnis, in dem die beiden Isomeren entstehen. Denn das Brenzcatechin wird sofort nach seiner B. weiteroxydiert, und nur in saurer Lsg. kann eine geringe Konz. davon neben einer höheren von Hydrochinon erhalten bleiben. — 2. Best. der  $\text{CO}_2$ -Ausbeute. Die Verss. gründeten sich auf folgende Überlegung: Brenzcatechin gibt bei der elektrochemischen Oxydation viel mehr  $\text{CO}_2$ , als Hydrochinon. Bestimmt man die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute aus Phenol unter denselben Umständen, so kann man daraus auf das Mengenverhältnis der beiden Dioxybenzole schließen. Die Summe der  $\text{CO}_2$ -Ausbeuten aus Brenzcatechin u. Hydrochinon war fast genau gleich der  $\text{CO}_2$ -Ausbeute aus Phenol. Man kann daraus schließen, daß bei der Phenolelektrolyse gleichviel Brenzcatechin u. Hydrochinon entstehen. — 3. Direkte Best. des Hydrochinons. Früher (l. c.) wurde ein Ausbeutemaximum für Hydrochinon bei einer Stromdichte von 0,0025 Amp./qcm beobachtet. Die Verss. wurden wieder aufgenommen u. ergänzt durch gleichzeitige Best. der Diphenole u. des  $\text{CO}_2$ . Sobald die Stromdichte so weit gestiegen ist, um die Oxydation überhaupt zu ermöglichen, so wächst die Ausbeute an Hydrochinon und erreicht dann ihr Maximum. Bei weiterer Steigerung wird auch das Hydrochinon zerstört unter B. von  $\text{CO}_2$ . — *Die flüchtigen Fettsäuren aus Brenzcatechin.* Es wurde beobachtet, daß der Geruch nach Buttersäure regelmäßig bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols auftritt, sobald man ohne Diaphragma arbeitet, daß er aber stärker bei der Elektrolyse des Brenzcatechins zu bemerken ist. Die Menge der flüchtigen Fettsäuren ist indes sehr klein. Man kann die Ausbeute durch Erhöhung der Konz. des Brenzcatechins auf das Anderthalbfache steigern; die Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hat keinen Einfluß. Es handelt sich keineswegs um reine Buttersäure, sondern um ein Gemisch mit höheren und niederen Homologen. Aus Hydrochinon wird Buttersäure nicht erhalten, sie ist also ein für Brenzcatechin charakteristisches Elektrolysenprod. Sie verdankt ihre B. der Oxydation eines ersten Reduktionsproduktes des Brenzcatechins. An gut präparierten Bleikathoden, rascher an platinieren Pt-Kathoden verbrauchte Brenzcatechin elektrolytisch entwickelten H u. wurde zu *Cyclohexanol* reduziert. Letzteres liefert tatsächlich bei der elektrolytischen Oxydation an  $\text{PbO}_2$ -Anoden nach Buttersäure riechende Fettsäuren. — In den hochsiedenden Anteilen der Diphenole konnte auf die Ggw. von *Tetraoxybiphenylen*, ferner von halbseitigen Äthern der Diphenole,  $\text{HO}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_9\cdot\text{O}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OH}$ , geschlossen werden. — *Elektrochemische Oxydation des o-Kresols.* o-Kresol wurde in n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei einer anodischen Stromdichte von 0,0025 Amp./qcm in einem Bleitopf ohne Diaphragma mit 135,3 Amp.-Std. oxydiert. Aus der wss. Lag. ließ sich *Toluhydrochinon* ausziehen. Ferner wurde o-Dikresol (I.) isoliert; Krystalle aus Toluol; F. 161°; wl. in W., ll. in A. und Ä.; gibt mit  $\text{FeCl}_3$  einen grünen Nd.; wird von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blaugrün gelöst. — *Diacetat*, Krystalle aus A.; F. 135,5°. Isohomobrenzcatechin konnte nicht gefaßt werden. — *p-Kresol* liefert bei der elektrochemischen Oxydation *Toluhydrochinon*, *Hydrochinon*, *p-Dikresol* (F. 153—153,5° aus Benzol). — *p-Kresoldiacetat*, Nadeln aus A.; F. 88°; sl. in organischen Mitteln, wl. in W.



Ferner wurde eine *Verb.*  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8$  (*2,2'-Dioxy-5,5'-dimethylphenyläther* (II)), isoliert (Blättchen aus wss. A.; F. 196°; l. in Alkali). — *2,2'-Diacetoxy-5,5'-dimethylphenyläther*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ ; Nadelchen aus A. (sll.); F. 111—112°. Der Toluhydrochinon entstammt sicher der Beimengung vorhandenen m-Kresols. (Hely. chim. Acta 2. 533 bis 599. 1/10. 1919. [26/9. 1918.] Basel, Anorg. Abt. chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.



**Karl Lederer**, *Zur Kenntnis der m-Anisyltellurverbindungen*. *Di-m-anisyltellurid*,  $C_{14}H_{14}TeO_3$ , erhalten durch Einw. von Telluridibromid auf m-Anisylmagnesiumjodid, darauffolgender Überführung in das Dibromid u. Reduktion mittels Methylmagnesiumjodids zum Tellurid zwecks Reinigung; schwach gelblich gefärbtes Öl vom  $Kp_{34-36}$  247—252°. *Di-m-anisyltelluroniumdichlorid*,  $C_{14}H_{14}O_2TeCl_2$ , durch Einleiten eines trockenen Cl-Stromes in eine äth. Lsg. des Tellurides; feine verfilzte Nadelchen vom F. 162—163°; ll. in Bzl., Toluol u. Xylol beim Erwärmen, in  $CS_2$  u. Chlf.; wl. in  $CCl_4$ ,  $CH_3OH$  u.  $C_2H_5OH$ ; unl. in Bzn. *Di-m-anisyltelluroniumdibromid*,  $C_{14}H_{14}O_2TeBr_2$ , Nadeln vom F. 185—186°; ll. in Bzl., Toluol u.  $CS_2$  bei gewöhnlicher Temp., beim Erwärmen ll. in Xylol u. Chlf.; wl. in  $CCl_4$ ; unl. in Bzn.,  $CH_3OH$  u.  $C_2H_5OH$ . *Di-m-anisyltelluroniumdijodid*,  $C_{14}H_{14}O_2TeJ_2$ , goldorange gefärbte Blättchen oder Nadelchen vom F. 167—168° unter Zers. nach Sinterung von 163° ab, ll. in Bzl., Toluol, Xylol,  $CS_2$  u. Chlf., wl. in  $CH_3OH$  u.  $C_2H_5OH$ , etwas ll. in  $CCl_4$ ; wl. in Bzn. beim Erwärmen. *Di-m-anisyltelluroniumoxyd*,  $(m-CH_2O \cdot C_6H_4)_2TeO = C_{14}H_{14}TeO_3$ , erhalten durch Übergießen des Dibromids mit  $NH_3$  u. Erwärmen in harziger Form; amorpher Körper vom F. ca. 90° (sintert schon bei 69°); l. in Bzl., Toluol u. Xylol; ll. in Chlf.; unl. in Bzn. *Di-m-anisylmethyltelluroniumjodid*,  $(m-CH_2O \cdot C_6H_4)_2Te(CH_3) \cdot J$ , wurde nicht kristallinisch erhalten, ll. in Chlf. — *Quecksilberhaloiddoppelsalze des Di-m-anisyltellurides* (*m-CH\_2O \cdot C\_6H\_4)\_2Te, HgHlg.* Das *Jodid*,  $C_{14}H_{14}O_2TeHgJ_2$ , aus dem Tellurid und Quecksilberjodid in A., gelbe Nadeln vom F. 122—123°; *Bromid*,  $C_{14}H_{14}O_2TeHgBr_2$ , Nadeln vom F. 114—115° unter Zers.; *Chlorid*,  $C_{14}H_{14}O_2TeHgCl_2$ , weiß amorph, F. gegen 89°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1989—92. 8/11. [16/9.] 1919. Prag.) PFLÜCKE.

**Wilhelm Henry Gongh** und **Jocelyn Field Thorpe**, *Asymmetrischer Ersatz in der m-Reihe. I. Teil*. Bei der Rk. zwischen Dihalogenverb. und Cyankalium werden gewöhnlich beide Halogenatome gleichzeitig ersetzt, und es entsteht auch bei Ggw. ungenügender Mengen von Cyankalium nur das Dinitril, indem ein entsprechender Anteil der Dihalogenverb. unverändert bleibt. Bei der symmetrischen Stellung der Bromatome war für die drei *Xylylenbromide* ( $\omega, \omega'$ -*Dibromxylole*) ein gleiches zu erwarten. Für die o- und p-Verb. ist dies auch der Fall. Hier läßt sich auch bei Anwendung ungenügender Cyankaliummengen kein Bromnitril erhalten. Im Gegensatz hierzu liefert *m-Xylylenbromid* in guter Ausbeute das  $\omega$ -*Brom-m-tolylacetonitril*, u. das Dinitril läßt sich nur durch sehr langes Erhitzen erhalten. Die Verdünnung des Cyankaliums ist ohne Einfluß auf den Verlauf der Rk., und der asymmetrische Ersatz läßt sich nur in der m-Reihe verwirklichen.

*Experimentelles*.  $\omega, \omega'$ -*Dibrom-o-xylole* liefert mit 1 Mol. Cyankalium in sd., verd. A. nur o-Phenylendiacetonitril neben unverändertem Ausgangsmaterial. —  $\omega, \omega'$ -*Dibrom-p-xylole* verhält sich analog. —  $\omega, \omega'$ -*Dibrom-m-xylole* liefert mit 1 Mol. Cyankalium in sd., verd. A. nur  $\omega$ -*Brom-m-tolylacetonitril*,  $C_9H_8NBr = C_6H_4 \cdot (CH_2Br)(CH_2 \cdot CN)^2$ . Farblose, bewegliche Fl.  $Kp_{18}$  140—141°.  $Kp_{76}$  220—221° unter geringer Zers. Wird weder durch konz., sd. Salzsäure, noch durch starke Kalilauge verändert. Reagiert mit Kupferoxyd schon bei gewöhnlicher Temp. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tief rotbraune Lsg., die gelatinös erstarrt u. mit W. ein gelbes Pulver liefert. — *m-Xylylendiacetonitril*. Aus  $\omega, \omega'$ -*Dibrom-m-xylole* durch sehr langes Kochen mit Cyankalium in verd. A. (KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 53. 41). Die Angaben über die Darst. im „BEILSTEIN“ sind irrthümlich; sie stammen nicht von KIPPING, sondern von ODDO (Gazz. chim. ital. 23. II. 338) und ergeben kein m-Xylylendiacetonitril, sondern nur  $\omega$ -*Brom-m-tolylacetonitril*.  $\omega$ -*Brom-m-tolylacetonitril* liefert mit frisch gefälltem Silberhydroxyd nebeneinander folgende beiden Verb.:  $\omega, \omega'$ -*Dihydroxy-m-xylole*,  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_2OH)_2$ ,  $Kp_{18}$  154—159°. F. 47°. Liefert bei der Oxydation Isophthalsäure. —  $\omega$ -*Hydroxy-m-tolylacetonitril*,  $C_9H_9ON = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)(CH_2OH)$ ,  $Kp_{18}$  145°. Farbloses, an-



genchm riechendes Öl. Bei gewöhnlichem Druck nicht unzers. destillierbar. — *ω*-Hydroxy-*m*-tolyllessigsäure,  $C_6H_9O_3 = C_6H_4(CH_2 \cdot COOH)(CH_2OH)^2$ . Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit starker Salzsäure. Aus *ω*-Brom-*m*-tolylacetonitril mit 50%ig. Schwefelsäure im Rohr bei 150°. Farblose Platten aus verd. Salzsäure. F. 128°. Ll. in A., Ä. und h. W. — *ω*-Äthoxy-*m*-tolylacetonitril,  $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)(CH_2OC_2H_5)^2$ . Aus *ω*-Brom-*m*-tolylacetonitril mit Natriumäthylatlg. zuerst bei gewöhnlicher Temp. (8 Stdn.) und dann beim Kochen (1 Stde.) Farbloses, bewegliches Öl. Kp.<sub>13</sub> 161—162°. Der gewöhnliche Stickstoffnachweis mit metallischem Natrium versagt bei dieser Verb. — *ω*-Cyan-*m*-methylbenzylmalonsäure-äthylester,  $C_{16}H_{19}O_4N = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)^2CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ . Aus Natriummalonsäureester in A. u. *ω*-Brom-*m*-tolylacetonitril beim Kochen. Öl. Kp.<sub>18</sub> 201—203°. — *ω*-Cyan-*m*-methylbenzylmalonsäure,  $C_6H_4(CH_2 \cdot CN)^2CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . Aus vorstehendem Ester durch schwaches Erwärmen mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge. Krystallinisches Pulver. Verliert schon beim Erhitzen mit Lösungsmitteln  $CO_2$ . — *β,ω*-Cyan-*m*-tolylpropionsäure,  $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)^2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Aus vorstehender Säure beim Kochen mit W. Farblose Platten aus HCl-haltigem W. F. 148°. — *β,ω*-Carboxy-*m*-tolylpropionsäure,  $C_{11}H_{13}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)^2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Aus vorstehender Säure in konz. Schwefelsäure (2 Stdn.), Verdünnen und Kochen (3 Stdn.). Nadeln aus verd. A. F. 132°, ll. in A., wl. in W. u. Ä. K-Salz. Platten aus W. — Ca-Salz. Unl. in h. W. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1155—64. Okt. [3/9.] 1919. South Kensington. Imp. College of Science and Technology.)

POSNER.

Cyril Norman Hinshelwood, *Die Oxydation von Phenolderivaten*. Angeregt durch die Beobachtung, daß Phenol in wss. Lsg. leicht und vollständig von Permanganat oxydiert wird, während Pikrinsäure sehr viel beständiger ist, hat Vf. eine Reihe von Phenolderivaten in dieser Hinsicht untersucht. Die einzelnen Ergebnisse sind im Original in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Setzte man für Pikrinsäure sowohl den relativen Betrag der Oxydation, als auch die relative Beständigkeit des Benzolringes = 1,00, so wurden folgende Werte gefunden:

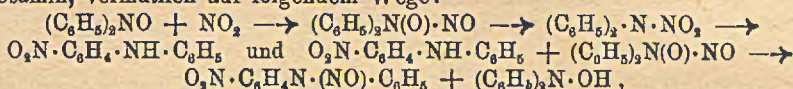
	Betrag d. Ox.	Beständ. d. Ringes		Betrag d. Ox.	Beständ. d. Ringes
Phenol . . . . .	> 500	< 0,002	2,5-Dinitrophenol .	3,09	0,324
Salicylsäure . . . . .	> 500	< 0,002	2,4,6-Trinitro- <i>m</i> -		
Nitrophenole . . . . .	> 250	< 0,004	kresol . . . . .	0,118	8,5
2,6-Dinitrophenol .	7,4	0,135	Trinitromethylni-		
2,4-Dinitrophenol .	0,40	2,50	troaminophenol .	0,073	13,8

Während Phenol und seine Mononitro- und Carboxylderivate sehr unbeständig gegen Permanganat sind, haben die schwerer substituierten Verbb. beträchtliche Beständigkeit erlangt. Ein bestimmter Zusammenhang zwischen Beständigkeit und Ionisation besteht nicht. Die Unbeständigkeit des Phenols macht dessen wahre aromatische Konstitution unwahrscheinlich und spricht für die tautomere Ketoform oder die Oszillationsformel. Schwere Substitution würde die Tautomerisation hindern. Dies würde die autokatalytische Rk. erklären, die bei den Dinitrophenolen beobachtet worden ist. Die gelben Lsgg. dieser Verbb. werden durch mäßige Mengen von Schwefelsäure entfärbt. Dies kann auf Zurückdrängung der chinoiden Ketoform zurückgeführt werden. Beim Fortgang der Oxydation tritt die Schwefelsäure in Rk., u. die Ketoform kann wieder erscheinen. Daher die Beschleunigung. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1180—88. Okt. [22/7.] 1919. Oxford. Balliol College.) POSNER.

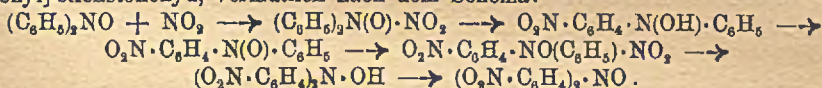
H. Wieland und K. Roth, *Weitere Untersuchungen über Derivate des vierwertigen Stickstoffs*. Es wird die Aulagerung von NO, NO<sub>2</sub> und Triphenylmethyl an Diphenylstickstoffoxyd (vgl. WIELAND, OFFENBÄCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges.



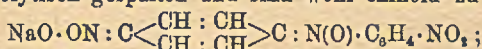
47. 2113; C. 1914. II. 530) und an dessen Derivv. untersucht u. ein Parallelismus zwischen Diarylstickstoffoxyden und  $\text{NO}_2$  festgestellt. — Die Rk. zwischen Diphenylstickstoffoxyd und  $\text{NO}$  führt zu p-Nitrodiphenylnitrosamin und Diphenylnitrosamin, vermutlich auf folgendem Wege:



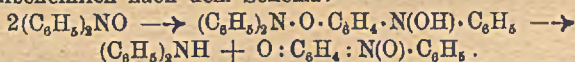
dieses liefert beim Zerfall Diphenylamin, das weiterhin auf diese Weise nitrosiert wird. Als Stütze dieser Anschauung dient der Rk.-Verlauf bei Zusatz von Diphenylamin, bezw. Di-p-tolylamin: alsdann bleibt die B. des Nitronitrosamins aus, dafür entsteht Diphenyl-, bezw. Ditolylnitrosamin. Die Einw. von  $\text{NO}$  auf Di-p-tolylstickstoffoxyd verläuft, da die p-Stellen besetzt sind, anders; das erwartete o-Nitroditolylamin war nicht aufzufinden; dem Prod. der Rk.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON} + \text{NO} \longrightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  wird vorläufig die Formel  $\text{CH}_2 > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{CH} : \text{CH} \end{matrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  zuerteilt. Aus Diphenylstickstoffoxyd und  $\text{NO}_2$  entsteht hauptsächlich Bis[-p-nitrophenyl]-stickstoffoxyd, vermutlich nach dem Schema:



Die Einw. von  $\text{NO}_2$  auf Di-p-tolylstickstoffoxyd (angewendet in Form seiner Vorstufe Di-p-tolylhydroxylamin) führt nur zu o,o'-Dinitroditolylamin. Die Reduktion des Bis[-p-nitrophenyl]-stickstoffoxyds durch Phenylhydrazin führt zum orangegelben  $(\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{OH}$ , das ausgesprochenen Säurecharakter besitzt. Sein Phenylhydrazinsalz ist orangegelb und wird als Additionsprod. aufgefaßt, die Salze der Alkalien und des Ammoniaks dagegen zeigen intensiv dunkelblaue Farbe, sie werden kaum hydrolytisch gespalten und sind wohl chinoid zu formulieren, z. B.:



im Einklang hiermit steht die von HANTZSCH und HEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 493; C. 1919. I. 940) vertretene Formulierung der Polynitrodiphenylamine. Bis[-p-nitrophenyl]-stickstoffoxyd vereinigt sich mit 1 Mol. Triphenylmethyl zu  $(\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , dessen Struktur durch die Reduktion, die zu p,p'-Diaminodiphenylamin und Triphenylcarbinol führt, bewiesen wird. Die Umsetzung von Triphenylmethyl mit Diphenylstickstoffoxyd verläuft in komplizierter Weise; das einzige faßbare Prod. hat die Konst.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}^{(1)}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}^{(4)}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , bewiesen durch katalytische Hydrierung, bei der Diphenylamin und  $\text{HO}\cdot\text{C}^{(1)}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}^{(4)}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4714; C. 1905. I. 366) entstehen. Diphenylstickstoffoxyd geht unter dem Einfluß von Mineralsäuren, gelegentlich auch spontan in äth. Lsg., in Diphenylamin u. Chinonaniloxyd (vgl. K. H. MEYER, BILLROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1476; C. 1919. III. 994) über, wahrscheinlich nach dem Schema:



Die Beständigkeit der Diarylstickstoffoxyde nimmt ab vom Bis-p-nitrophenyl- über das Dinitrophenyl- zum Di-p-tolylstickstoffoxyd.

*N,N*-Diphenylhydroxylamin. An der Darst.-Vorschrift von WIELAND u. ROSEEU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 496; C. 1912. I. 899) bringen die Vf. einige kleine Änderungen an; Einzelheiten s. im Original. — *Diphenylstickstoffoxyd*. Man behandelt die Lsg. von 10 g reinem *N,N*-Diphenylhydroxylamin in 60 ccm absol. Ä. bei  $-5^\circ$  mit Silberoxyd (Darst. s. WIELAND, OFFENBÄCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2114; C. 1914. II. 530) und dampft die Fl. bei  $20^\circ$  im Vakuum ein (wenn



nötig, impft man den Rückstand durch eine in  $\text{Ä.}\text{-CO}_2$ -Kältemischung erstarrte Probe), den Krystallbrei versetzt man mit Gasolin und wäscht mit stark gekühltem  $\text{Ä.}\text{-Gasolin}$ . Krystalle aus w.  $\text{CH}_4\text{O}$ , F.  $64^\circ$ ; das ganz reine Präparat hält sich in äth. Lsg. 24 Std. — Leitet man unter Eiskühlung in die Lsg. von 6 g Diphenylstickstoffoxyd in 60 ccm absol.  $\text{Ä.}\text{NO}_2$ -freies  $\text{NO}$ , bis die Lsg. orangefarben geworden ist (1— $1\frac{1}{2}$  Stdn.), verdrängt  $\text{NO}$  durch  $\text{CO}_2$  und läßt stehen, so scheidet sich *p-Nitrodiphenylnitrosamin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , ab, gelbe Krystalle aus Chlf., F.  $133^\circ$ . Die Mutterlauge liefert *Diphenylnitrosamin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}$ , Krystalle aus Lg., F.  $66,5^\circ$ . — *Di-p-tolylnitrosamin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}$ , Krystalle aus A., F.  $102^\circ$ .

*Verb.*  $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{ON} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}^{(1)}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}^{(4)}(\text{C}_6\text{H}_5)$ . Man läßt in einer  $\text{CO}_2$ -Atm. zu einer Lsg. von 10 g *Hexaphenyläthan* ( $\text{Ä.}\text{-Verb.}$ ) in 40 ccm Bzl. unter Eiskühlung eine gesättigte äth. Lsg. von 6 g Diphenylstickstoffoxyd fließen, dampft im Vakuum ein, fällt die äth. Lsg. des Rückstandes mit A. und erhält nach langwieriger Reinigung Krystalle aus  $\text{Ä.}$  oder Bzn., F.  $160^\circ$  (Zers.), wl. in PAe., A., Eg., Essigester, leichter in  $\text{Ä.}$ , l. in Chlf., Bzl., Pyridin; in reinem Zustand an der Luft haltbar; liefert bei der katalytischen Reduktion der äth. Lsg. mit Pd-Schwarz u.  $\text{H}_2$  Diphenylamin u. das *Carbinol des p-Benzhydryltetraphenylmethans*,  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O} = \text{HO}\cdot\text{C}^{(1)}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}^{(4)}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , farblose Krystalle aus Eg., F.  $210\text{—}215^\circ$ ; rein mit äth. HCl dargestelltes Chlorid schw. bei  $225^\circ$  und liefert bei der Reduktion in äth. Suspension mit  $\text{H}_2$  und Pd-Schwarz *p-Benzhydryltetraphenylmethan* (vgl. ULLMANN, BORSUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2877; C. 1902. II. 1115; GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3914; C. 1903. I. 84), Krystalle aus Bzl.-Gasolin, F.  $221^\circ$ . Aus *N,N-Di-p-tolyhydroxylamin*, dargestellt in Anlehnung an die Vorschrift von WIELAND und ROSEEU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1118; C. 1915. II. 393), wird in äth. Lsg. bei Ggw. von geglühtem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Kältegemisch durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  Di-p-tolylstickstoffoxyd,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON} = (\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NO}$ , gewonnen, granatrote Nadeln aus  $\text{Ä.} + \text{Gasolin}$ , F.  $59\text{—}60^\circ$ ; das Absorptionsspektrum zeigt Banden mit den Maxima bei 526 und  $570\ \mu\mu$ ; hält sich nur 3 Stdn. unverändert; wird von angesäuerter KJ-Lsg. glatt zu *Di-p-tolylamin*, F.  $79^\circ$ , reduziert, das auch bei der Selbstzers. entsteht. Beim Einleiten von reinem  $\text{NO}$  in eine eisgekühlte äther. Lsg. von Di-p-tolylstickstoffoxyd entsteht eine *Verb.*  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$  (Formel s. o.), hellgelbe Nadeln aus A., F.  $93^\circ$ , ll. in  $\text{Ä.}$  und Bzl., weniger in A.; reduziert nicht ammoniakalische Ag-Lsg., gibt die LIEBERMANNsche Rk., gibt mit Diphenylamin +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Blaufärbung, macht aus angesäuerter KJ-Lsg. Jod frei. — Di-p-tolyhydroxylamin, gelöst in wasserfreiem  $\text{Ä.} + \text{Bzl.}$  gibt mit einer Lsg. von 2 Mol.  $\text{NO}_2$  in  $\text{Ä.} + \text{Bzl.}$  im Kältegemisch *o,o'-Dinitrodi-p-tolylamin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ , zinnberroter Nadeln aus Bzl., F.  $192\text{—}193^\circ$  (Zers.).

*Bis-[p-nitrophenyl]-stickstoffoxyd*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2 = (\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NO}$ , aus Diphenylstickstoffoxyd, gelöst in Bzl. +  $\text{Ä.}$ , und 3 Mol.  $\text{NO}_2$  in Bzl. +  $\text{Ä.}$  im Kältegemisch; zur praktischen Darst. löst man 5 g *N,N-Diphenylhydroxylamin* in 20 ccm Bzl. u. 40 ccm  $\text{Ä.}$  und läßt im Kältegemisch eine ebensolche Lsg. von 2,5 g  $\text{NO}_2$  langsam hinzufießen. Bildet dunkelrote, sehr haltbare Krystalle, F.  $109^\circ$  (Zers.), l. in 30 Tln. Chlf., 50 Tln. Essigester, 300 Tln. Bzl., zeigt Absorptionsbanden mit Maxima bei 515 und  $550\ \mu\mu$ ; wird von verd. Laugen und Mineralsäuren zers.; die alkoh. Suspension wird von  $\text{SnCl}_2$  und konz. HCl in der Kälte zu *N,N-Bis-[p-nitrophenyl]-hydroxylamin* redniert, in der Wärme entsteht *p,p'-Diaminodiphenylamin*, F.  $158^\circ$ . Bei der Reduktion der äther. Suspension durch Phenylhydrazin unter Eiskühlung bildet sich das *Phenylhydrazinsalz* des *N,N-Bis-[p-nitrophenyl]-hydroxylamins*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_5$ , orangefarbene Prismen, F.  $126^\circ$  (Zers.), das durch verdünnte Säure in freies *N,N-Bis-[p-nitrophenyl]-hydroxylamin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$ , übergeht. Dieses bildet dunkelorangefarbene Krystalle von stahlblauem Oberflächen-glanz aus A., F.  $90^\circ$  (Zers.), in organischen Solvenzien leichter l. als sein Stickstoffoxyd, in das es durch



Schütteln der äther. Lsg. mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  übergeht; wird von Laugen oder Ammoniak mit tiefblauer Färbung aufgenommen unter B. von chinoiden *act*-Nitrosalzen, die durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  nicht oxydiert werden. — *Bis*-[*p*-nitrophenyl]-nitramin, aus *Bis*-[*p*-nitrophenyl]-stickstoffoxyd Chlf., und NO unter Eiskühlung; Krystalle, gibt LIEBERMANNsche Rk., sowie Blaufärbung mit Diphenylamin +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; macht aus angesäuerter KJ-Lsg. Jod frei und geht beim Umkrystallisieren aus Essigester in *p,p'*-Dinitrodiphenylamin, F. 213—215°, über (vgl. LELLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 827). — *N,N*-Bis-[*p*-nitrophenyl]-*O*-triphenylmethylhydroxylamin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3 = (\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , aus *Triphenylmethyl* in Bzl. und *Bis*-[*p*-nitrophenyl]-stickstoffoxyd in Ä. unter Eiskühlung in  $\text{CO}_2$ -Atm., hellgelbe Täfelchen aus Pyridin, F. 180° (Zers.), l. in Bzl. und h. Nitrobenzol; liefert, suspendiert in Ä., bei der Hydrierung mit Pd-Schwarz und  $\text{H}_2$  *p,p'*-Diaminodiphenylamin, F. 156° u. *Triphenylcarbinol*, Krystalle aus A., F. 162°. — Diphenylstickstoffoxyd geht beim Schütteln mit 2 n. Salzsäure über in Diphenylamin und *Chinonaniloxyd*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , hellbraune Nadeln oder Prismen aus Essigester, F. 142°, ll. in A., Bzl., Chlf., weniger in Essigester, schwer in Ä., wird von starken wss. Mineralsäuren und von h. Natronlauge gelöst; die Eg.-Lsg. wird durch Zn-Staub zu *p*-Oxydiphenylamin reduziert, das durch Behandlung seiner äther. Lsg. mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  *Chinonanil*, F. 98°, liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 210—30. 14/2. 1920. [22/12. 1919.] München, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

ILBERG.

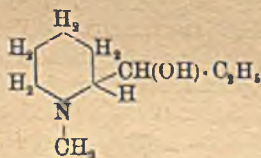
Kurt Heß und Wilhelm Weltzien, *Über das asymmetrische dreiwertige Stickstoffatom. IV. Mitteilung: Die Widerlegung des Ladenburgschen Isoconiins*. (3. Mitteilung s. HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 129; folgendes Ref.) LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2486. 40. 3734; C. 1906. II. 888. 1907. II. 1749) gewann von dem Methyl- $\alpha$ -picolylalkin ausgehend auf synthetischem Wege ein mit dem natürlichen Coniin isomeres *Isoconiin*, das sich von jenem durch seinen um 2—4° höheren Drehungswert unterschied, in allen anderen Eigenschaften aber mit ihm übereinstimmte. Durch Erhitzen auf 300° soll das *Isoconiin* in das natürliche *d*-Coniin übergehen. Die Isomerie wird von LADENBURG durch die Annahme eines asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatoms erklärt. Gegen die Verschiedenheit des *Isoconiins* und des *d*-Coniins bestehen Bedenken. Die Vff. haben daher die LADENBURG'schen Angaben nachgeprüft. Die Darst. des synthetischen Prod. erfolgte mit einer kleinen Abänderung nach den Angaben LADENBURG's. Bei der Reduktion des aus Acetaldehyd und  $\alpha$ -Picolin bereiteten Methyl- $\alpha$ -picolylalkins mit HJ und rotem Phosphor wurden bis zu 63%  $\alpha$ -Allylpyridin erhalten. Auf die Ggw. dieser Verb. in dem Reduktionsprod. hat schon LADENBURG aufmerksam gemacht; es scheint ihm aber der hohe Gehalt an Allylderivat entgangen zu sein; denn bei der Behandlung mit Zinkstaub, die LADENBURG zur Entfernung des Jods nach der Reduktion mit HJ ausführte, und die die Vff. vermeiden, sind größere Mengen Allylpyridin reduziert worden. Da bei der nachfolgenden Reduktion mit Na u. A. zum *d*-Coniin eine totale Reduktion der Allylgruppe nicht erfolgt, haben die Vff. das bei der Einw. von HJ gewonnene Reduktionsprod. der katalytischen Hydrierung unterworfen und die vollständige Reduktion der Allylgruppe zur Propylgruppe erreicht. Da eine Reduktion des Pyridinringes auf diesem Wege nicht erfolgt, wurde das Propylpyridin mit A. und Na behandelt. Das so gewonnene *d*-Coniin wurde mit *d*-Weinsäure gespalten und das *d*-Coniinbitartrat bis zum konstanten Drehwert aus W. umkrystallisiert. Das Bitartrat und das Platinchloriddoppelsalz des synthetischen *d*-Coniins stimmten in ihren Schmelzpunkten und Drehwerten mit den entsprechenden Salzen des natürlichen *d*-Coniins überein, dagegen weisen die aus den weinsauren Salzen in Freiheit gesetzten Basen eine Verschiedenheit in dem Drehungsvermögen auf. Das synthetische Präparat zeigt  $[\alpha]_D = +19,01^\circ$ , das natürliche in Übereinstimmung mit früheren



Beobachtungen  $[\alpha]_D = +15,21^\circ$ . Das Ergebnis der Vff. stimmt mit dem LADENBURGS überein. Man darf annehmen, daß das synthetische Präparat eine Verunreinigung enthält, die den höheren Drehwert hervorruft. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch das Experiment bestätigt. Indem die Vff. das Methyl- $\alpha$ -picolylalkin zum  $\alpha$ -Pipicolylmethylalkin reduzierten, dieses in das dl-Coniin überführten und letzteres mit Hilfe von d-Weinsäure in die optisch aktiven Komponenten zerlegten, haben sie ein d-Coniin dargestellt, das optisch mit dem natürlichen d-Coniin übereinstimmt. Das LADENBURGSche Isoconiin existiert nicht. Bei der von LADENBURG ausgeführten angeblichen Umlagerung des „Isoconiins“ in d-Coniin scheint die Verunreinigung zerstört worden zu sein. — Die experimentellen Einzelheiten der Wiederholung der LADENBURGSchen Synthese von d-Coniin sind im Original einzusehen. — dl-Coniin. Man erhitzt  $\alpha$ -Pipicolylmethylalkin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf  $150-170^\circ$  im Rohr und kocht das erhaltene jodwasserstoffsäure Salz der dem Alkin entsprechenden Jodbase in wss. Lsg. mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure. Kp.<sub>11</sub>  $56-60^\circ$ . — d-Coniin. Man gibt zu dl-Coniin eine wss. Lsg. von d-Weinsäure und zerlegt das sich ausscheidende d-Coniinbitartrat.  $[\alpha]_D^{17}$  des synthetischen Präparats  $= +14,96^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19}$  der natürlichen Base  $= +15,21^\circ$ . — d-Weinsaures d-Coniin. Krystalle aus W.; F.  $50-53^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{17} = +20,06^\circ$  (in absol. A.; 0,2015 g Salz aus synthetischer Base in 1,4553 g Lsg.),  $= +19,96^\circ$  (in absol. A.; 0,2407 g Salz aus natürlicher Base in 1,5009 g Lsg.). —  $PtCl_4$ -Salz. F.  $169-170^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 139-49. 14/2. 1920. [15/12. 1919.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT,

Kurt Heß, Über das asymmetrische dreiwertige Stickstoffatom. III. Mitteilung. Über das Dihydromethylisopelletierin und das dl-Methylconhydrin (Dihydromethylconhydrinon). (II. Mitteilung s. HESZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1622; C. 1919. III. 883.) In dem Methylisopelletierin und dem dl-Methylconhydrinon liegen zwei diastereoisomere Verb. vor, deren Isomerie durch das V. eines asymm. Kohlenstoffatoms und eines asymm. dreiwertigen Stickstoffatoms bedingt ist. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die Beobachtung bestätigt, daß bei der Überführung der obigen Ketone in die entsprechenden Alkohole (s. nebensteh. Formel),



das Dihydromethylisopelletierin und das Dihydromethylconhydrinon (dl-Methylconhydrin) vier verschiedene Racemverb. entstehen. Hiermit ist gleichzeitig der Beweis erbracht, daß entgegen der früheren Annahme die Carbonylgruppe keinen Einfluß auf die sterische Anordnung der Verb. ausübt. Methylisopelletierin wird bei Zimmertemperatur mit Natrium-

amalgam unter B. von zwei Aminoalkoholen reduziert, die sich in Form ihrer Jodmethylate und Pikrate trennen lassen. Die Reduktionsprodukte des dl-Methylconhydrinons sind schon früher durch Methylierung des 1- $\alpha$ -Piperidylpropan-1-ols mit Formaldehyd und Ameisensäure dargestellt worden. Die scharfe Trennung der beiden stereoisomeren Formen wird jetzt durchgeführt, wobei sich beide durch gut krystallisierende Jodmethylate und Pikrate charakterisieren lassen. Bei der Reduktion der vier isomeren Hydramine mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht ein und dasselbe dl-Methylconiin. Hiernach bleibt eine Abhängigkeit der Stickstoffisomerie von der Sauerstoffgruppe in der Form einer Carbonyl- oder Oxygruppe noch erkennbar. In dieser Abhängigkeit scheint die Ursache für die Existanz der beiden Reihen von Isomeren zu liegen. —  $\alpha$ -Dihydromethylisopelletierin, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON. Neben dem  $\beta$ -Dihydromethylisopelletierin aus Methylisopelletierin in W. mit 2 $\frac{1}{2}$ %ig. Natriumamalgam. Fl. von der Konsistenz des Glykols; Kp.<sub>15</sub>  $101-106^\circ$ . Gibt mit Halogenwasserstoffsäuren u. Platinchlorwasserstoffsäure keine krystallisierten Salze.

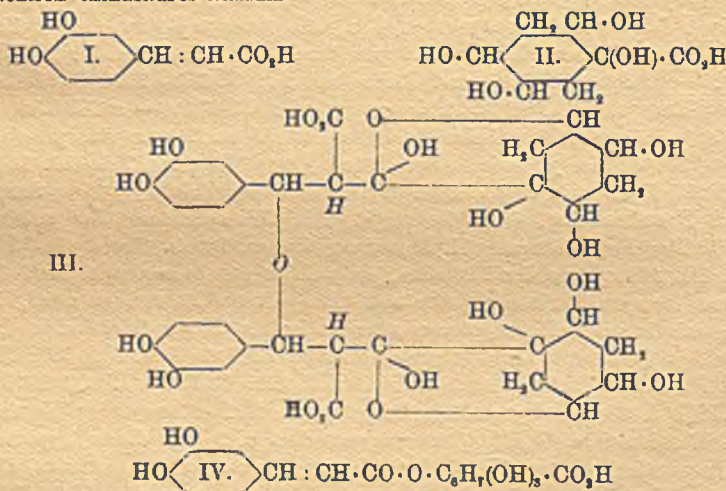


— *Pikrat*. Ölig. — *Jodmethylat*. Aus der Base und  $\text{CH}_3\text{J}$  in absol. A. Krystalle aus absol. A.; F. 176°. — *m-Nitrobenzoyl ester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4$ . Aus der Base und *m*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin. Schwerflüssiges, rötlichgelbes Öl; Kp.<sub>17</sub> ca. 220°. —  $\beta$ -*Dihydromethylisopelletierin*,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$ . Kp.<sub>15</sub> 115—120°. Ist nicht ganz frei von der isomeren  $\alpha$ -Base erhalten worden. — *Pikrat*. Prismen aus A.; F. 123 bis 124°. — *Jodmethylat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ONJ}$ . Aus der Base und  $\text{CH}_3\text{J}$  in A. Würfel aus absol. A.; F. 176—177°; in A. weniger l. als das Jodmethylat der  $\alpha$ -Base. — *m-Nitrobenzoyl ester*. Öl; verkohlt beim Vers., es zu destillieren. — Beide Basen geben beim Erhitzen mit HJ (D. 2,0) und rotem Phosphor im Rohr auf 125—135° *dl*-Methylconiin. — Das  $\alpha$ -*Propionylpyridin* wird zweckmäßig nach den Angaben von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4234; C. 1902. I. 207) dargestellt, indem man  $\alpha$ -Picolinsäureester und Propionsäureester mit Natriumäthylat kondensiert und das Reaktionsprod. der Ketonspaltung unterwirft. Man erhält ein vollkommen einheitliches Material in ca. 45% Ausbeute. — Aus dem Propionylpyridin erhält man durch Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Platin die beiden stereoisomeren *1*-( $\alpha$ -*Piperidyl*)-*propan-1-ole*. Man trennt beide Formen durch fraktionierte Kristallisation aus Ä. —  $\alpha$ -*Form*. F. 98—99°; ist in Ä. schwerer l. als die  $\beta$ -*Form*. —  $\beta$ -*Form*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$ . F. 67—68°; das früher erhaltene Präparat war nicht rein. —  $\alpha$ -*dl*-*Methylconhydrin*,  $\alpha$ -*Dihydromethylconhydrin*,  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ON}$ . Aus der  $\alpha$ -*Form* des *1*-( $\alpha$ -*Piperidyl*)-*propan-1-ols* mit Formaldehyd und Ameisensäure. Narkotisch riechende Fl.; Kp.<sub>16</sub> 97—99°. — *Pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ . Stäbchen aus A.; F. 79—80°, verliert dem Krystallalkohol im Vakuum. — *Jodmethylat*. Aus der  $\alpha$ -Base und  $\text{CH}_3\text{J}$  in A. Lanzettförmige Krystalle aus A.; F. 178—179°. — *m-Nitrobenzoyl ester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ . Schwerflüssiges, rötlichgelbes Öl. —  $\beta$ -*dl*-*Methylconhydrin*,  $\beta$ -*Dihydromethylconhydrinon*,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$ . Aus der  $\beta$ -*Form* des *1*-( $\alpha$ -*Piperidyl*)-*propan-1-ols* mit Formaldehyd u. Ameisensäure. Narkotisch riechende Fl.; Kp.<sub>15</sub> 91—101°. — *Pikrat*. Würfel und Tafeln aus A.; F. 133—134°. — *Jodmethylat*. Aus der  $\beta$ -Base u.  $\text{CH}_3\text{J}$  in A. Prismen aus A.; F. 174°. — *m-Nitrobenzoyl ester*. Öl. — Beide Basen geben beim Erhitzen mit HJ und rotem Phosphor im Rohr auf 125—135° *dl*-Methylconiin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 129—39. 14/2. 1920. [15/12. 1919.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Karl Freudenberg, Über Gerbstoffe. III. *Chlorogensäure, der gerbstoffartige Bestandteil der Kaffeebohnen*. (II. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1238; C. 1919. III. 269.) Aus der Tatsache, daß Chlorogensäure durch KOH in äquimolekulare Mengen Kaffeesäure (I.) und Chinasäure (II.) zerlegt wird, bei der Spaltung mit h. verd. Mineralsäuren aber außerdem  $\text{CO}_2$  und ein nicht kristallisierendes Spaltstück entstehen, folgerte GORTER (LIEBIGS Ann. 358. 327; 359. 217; Arch. d. Pharm. 247. 184; LIEBIGS Ann. 379. 110; C. 1908. I. 867. 1470. 1909. II. 372. 1911. I. 989), daß je 1 Mol. Chinasäure u. Kaffeesäure unter Wasseraustritt zu *Hemichlorogensäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , zusammentreten u. 2 Mol. dieser hypothetischen Verb. unter Aufnahme von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (in der Formel kursiv gedruckt) die *Chlorogensäure* (III.) bilden. Hiermit steht nun nicht im Einklang, daß die Chlorogensäure auch durch Schimmelpilze und, wie der Vf. fand, durch Tannase zu Kaffeesäure und Chinasäure aufgespalten wird. Da außerdem gefunden wurde, daß die Säure  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthält, fällt der Unterschied zwischen *Hemichlorogensäure* und *Chlorogensäure* fort, und die letztere erscheint als ein Depsid der Kaffeesäure mit der Chinasäure (IV.). Das bei der Einw. von Mineralsäuren entstehende  $\text{CO}_2$  stammt nach Kontrollverss. aus der Kaffeesäure; das undefinierbare Nebenprod. rührt von *3,4-Dioxytyrol* her. GORTERS *Pentaacetylhemichlorogensäure*, die jetzt als *Pentaacetylchlorogensäure* zu bezeichnen ist, beweist die Ggw. von 5 OH-Gruppen; der Vers. von GORTER, ein sechstes OH durch  $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$  nachzuweisen, besitzt keine Beweiskraft. Die Pentaacetylverb. verliert durch Anilin oder



K-Acetat in h. A. oder durch h. 20%ige Essigsäure 2 Acetylgruppen, die nach Annahme GORTERS und des Vfs. an den Hydroxylen der Kaffeesäure haften, so daß das Carboxyl der Kaffeesäure die Bindung mit der Chinasäure vermittelt, deren Konst. noch aufzuklären ist. Entgegen den Angaben von GORTER gibt eine Lsg. der Chlorogensäure in wss. Bicarbonat mit  $\text{KMnO}_4$  ebenso wie die Kaffeesäure sofortigen Farbumschlag in Grün. Die Farbrk., mit deren Hilfe GORTER das V. von Chlorogensäure in zahlreichen Pflanzen nachgewiesen haben will, die aber, wie schon CHARAUX (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 292; C. 1910. II. 1667) fand, auch der Kaffeesäure eigentümlich ist, dürfte auf der B. von Dioxystyrol und seinen Umwandlungsprodd. beruhen. Chlorogensäure und unzers. Kaffeeauszug geben keine Fällung mit verd. Gelatinelsg. Beim Erwärmen mit 10%ig. Gelatinelsg. u. nachherigem Abkühlen gibt die Säure jedoch ebenso wie *p*-Oxybenzoesäure, *Protocatechusäure*, *Gallussäure* u. *Pyrogallolcarbonsäure* eine zähe, weiße Abscheidung. In 0,5%ig. Gelatinelsg. zeigen *Pyrogallolcarbonsäure*, *Kaffeesäure*, *Salicylsäure* u. *p*-Oxybenzaldehyd eine opalisierende Trübung, bevor sie auskrystallisieren, *Gallussäuremethylester*, *Protocatechualdehyd*, *Pikrinsäure*, *Maclurin* u. *Gambircatechin* geben dagegen wie die eigentlichen Gerbstoffe eine Fällung. Nach dem Ausfall der Leimrk. kann daher nicht über die Zuteilung einer Substanz zur Klasse der Gerbstoffe entschieden werden. Auf Grund ihrer Konst. steht die Chlorogensäure in naher Beziehung zu den Gerbstoffen. Der vermeintliche „Kaffeegerbstoff“ ist aus der Literatur zu streichen. Ob die in anderen Pflanzen angetroffenen „Kaffeegerbstoffen“ Chlorogensäure enthalten, ist fraglich. Der nach HLASIWRTZ (LIEBIGS Ann. 142. 219) in der Kaffeegerbstoffe angeblich onthaltene Zucker war hauptsächlich chinasaures Kalium.



Zur Darst. der Chlorogensäure werden scharf getrocknete u. im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf  $100^\circ$  erhitzte Kaffeebohnen mit k. W., das mit Toluol durchgeschüttelt ist, erschöpft; den zum dicken Sirup eingengten Auszug vermischt man mit absol. A. bis zum Auftreten einer öligen Abscheidung, die durch verd. A. oben wieder in Lsg. gebracht wird. Man läßt je 24 Stdn. bei Zimmertemp. und bei  $0^\circ$  krystallisieren, verd. mit dem gleichen Vol. 50%ig. A., krystallisiert das ausgeschiedene Kalium-Kaffeinsalz mehrmals aus wenig 50%ig. A. und dann wiederholt aus W. um und schüttelt die Lsg. des Salzes in wenig w. W. mit w. Chlf. aus, solange dieses Kaffein aufnimmt. Beim Ansäuern mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt die Chlorogensäure aus. Ausbeute ca. 1% des lufttrocknen Kaffees. Verliert unter



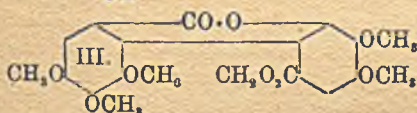
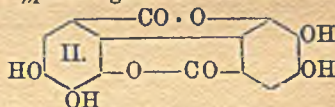
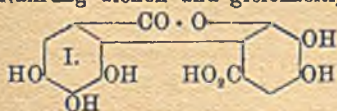
14 mm bei 110°  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Das Ca-Salz verliert bei 115° unter 12 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 14–15% W. Das wasserfreie Salz, CaC<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>18</sub>, ist schwefelgelb u. wird durch W. wieder fast farblos. Zum fermentativen Abbau wurde eine Lsg. der Säure in wenig W. mit Sr(OH)<sub>2</sub>-Lsg. bis zur beginnenden Gelbfärbung versetzt, das ausgeschiedene Sr-Salz durch W. in Lsg. gebracht, und die Fl. mit Tannase bei 40° aufbewahrt. Durch Ausäthern wurden 80% der berechneten Menge Kaffeesäure gewonnen. Die im Vakuum eingedampfte wss. Lsg. wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Aceton von Sr und Tannase befreit, die Reste von Chlorogensäure u. Kaffeesäure wurden auf gewachsener Tonerde niedergeschlagen, und das Filtrat zur Abscheidung der Chinasäure im Vakuum eingengt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 232–39. 14/2. 1920. [24/12. 1919]. Kiel, Chem. Inst. d. Univ.)

RICHTER.

## E. Biochemie.

### I. Pflanzenchemie.

Maximilian Nierenstein, *Das Tannin der Knoppergallen*. Die *Knoppergallen* sind die durch *Cynips calicis* auf den unreifen Eicheln von *Quercus cerris*, *Q. pedunculata* und *Q. sessiliflora* hervorgebrachten Gallen. LÖWE (Ztschr. f. anal. Ch. 13. 46), der die einzige Unters. über das *Knopperntannin* veröffentlicht hat, hält dasselbe für identisch mit dem Galläpfeltannin. Das ist jedoch, wie die vorliegende Arbeit zeigt, nicht der Fall. Es wurde gefunden, daß *Knopperntannin* bei der Hydrolyse außer Dextrose nicht wie das Galläpfeltannin Gallussäure, sondern hauptsächlich *Ellagsäure* (II.) liefert. Methyliertes *Knopperntannin* liefert bei der Hydrolyse ein Gemenge teilweise methylierter *Luteosäuren* (I.), das durch weitere Methylierung in *Pentamethyluteosäuremethylester* (*Lacton des 2-Hydroxy-3,4,4',5',6'-pentamethoxydiphenyl-6,2'-dicarbonsäure-6-monomethylesters*) (III.) übergeht. Das Molekül des *Knopperntannins* besteht also aus Dextrose u. Luteosäure, welch letztere vorherrscht. Dies bestätigt zusammen mit anderen Beobachtungen die Ansicht, daß einige stickstoffhaltige Galloylderivate den gallenerzeugenden Parasiten als Nahrung dienen und gleichzeitig zur B. der „pathologischen“ Tannine führen.



Experimentelles. *Knopperntannin*. Darst. Aus fein pulverisierten, mit Chlf. oder s-Tetrachloräthan entfetteten Knoppergallen durch Extraktion mit Aceton und Fällung mit PAe. Hellfarbiges,

amorphes Pulver, das bis 300° weder schm., noch sich zers., l. in A., Aceton, Essigester, Eg. und W., unl. in Bzl., PAe. und Chlf. Sehr hygroskopisch. Die Lsgg. geben mit FeCl<sub>3</sub> grünblaue Färbungen. Die wss. Lsg. fällt Alkaloide und Gelatine und wird von Caseinogen quantitativ absorbiert. Mol.-Gew. 1628–1758 (in Aceton oder A.).  $[\alpha]_D^{17} = +31,8$  bis  $+36,2^\circ$  in A.,  $+8,4$  bis  $+11,8^\circ$  in Aceton und  $+28,6^\circ$  in W. für 5%ig. Lsgg. Liefert bei der Hydrolyse mit 5%ig. Schwefelsäure 6–7% Dextrose und 72–85% *Ellagsäure* (II.). Bei der Methylierung mit Diazomethan in Ä. liefert das *Knopperntannin* ein *methyliertes Knopperntannin*. Farbloses, amorphes Pulver aus A. + W. Ohne bestimmten F. l. in A., Aceton, Chlf. und s. Tetrachloräthan, unl. in W. und PAe. Mol.-Gew. 1822–1912 (in A. oder Aceton).  $[\alpha]_D^{16} = +4,2^\circ$  (in A.),  $+6,8^\circ$  (in Aceton),  $+16,2^\circ$  (in Chlf.) und  $+28,2^\circ$  (in s. Tetrachloräthan) für 0,5%ig. Lsgg. Liefert bei der Hydrolyse mit 10%ig., alkoh. Kalilauge ein Gemisch von Tri- und Tetramethyluteosäuren, aus



dem durch weitere Methylierung mit Diazomethan in *Ä. Pentamethylglucosäuremethylester*,  $C_{30}H_{50}O_6$  (III.), entsteht. Nadeln aus A. F. 109—111°. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1174—80. Oktober [22/8.] 1919. Bristol, Biochem. Lab. der Univ.)

POSNER.

D. H. Wester, *Untersuchungen über den Ureasegehalt inländischer Saaten.* (Vgl. Chem. Weekblad 16. 1442; C. 1920. I. 177.) Zahlreiche Samen inländischer Pflanzen enthalten mehr oder weniger Urease, besonders viel der Goldregen, *Geranium molle*, Lupinen u. *Vicia silvatica*. Sie scheint aber nicht ein charakteristischer Bestandteil einzelner Familien zu sein, da sich nahe verwandte Arten ganz verschieden verhalten. Die gleichzeitig untersuchten exotischen *Canavaliabohnen* enthielten mindestens dreimal soviel Urease als die Sojabohne. (Chem. Weekblad 16. 1548 bis 1551. 20/12. [Nov.] 1919. Haag, Chem. Lab. d. Höh. Kriegsschule.) HARTOGH.

D. H. Wester, *Untersuchung des Ureasegehalts verschiedener Sorten Sojabohnen.* Eine große Anzahl zum Teil sehr alter Proben aus dem Hamburger und Haarlemmer Kolonialinstitut wurde untersucht. Fast alle Sorten waren sehr gehaltreich, am wenigsten einige aus Deutschland und Kamerun stammende Saaten. (Chem. Weekblad 16. 1552—56. 20/12. [Nov.] 1919. Haag, Chem. Lab. der Höh. Kriegsschule.)

HARTOGH.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Fritz Schanz, *Wirkungen des Lichts verschiedener Wellenlänge auf die Pflanzen.* Vf. hat seine Verss. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 36. 619; C. 1919. I. 865; Umschau 23. 628; C. 1920. I. 15) fortgesetzt u. erweitert. Auch diese neuen Verss. zeigten, daß sich mit der Lichtart die Gestaltung der Pflanze ändert, u. zwar werden die Pflanzen umso höher, je mehr ihnen vom kurzwelligeren Ende des Spektrums her das Licht entzogen wird; nach Blau zu nimmt die Größe wieder ab. — Die Farbe der Blüten wird umso blasser, je mehr man den Pflanzen das kurzwellige Licht entzieht; so erklärt sich die Erscheinung, daß im Hochgebirge die Farben der Blüten viel gesättigter sind als in der Tiefebene. Ob die Blüten unter rotem, gelbem, grünem oder blauem Lichte sich entwickelt haben, hatte keinen auffälligen Einfluß auf ihre Farbe. — Der Einfluß des Lichtes auf bunte Laubblätter ist am schönsten an Blättern zu sehen, die in ihrer Oberhaut rote Farbstoffe enthalten. Werden rotblättrigen Salatpflanzen die Strahlen bis  $\lambda$  320  $\mu\mu$  entzogen, so verschwindet ein großer Teil der roten Färbung. Bei Entzug bis  $\lambda$  380  $\mu\mu$  verschwindet alles Rot; auch unter farbigen Gläsern bleibt dieser Salat vollständig grün. Ähnliche Resultate erzielte Vf. bei *Celosia Thomsoni* u. bei der roten Begonie. Die Wrkg. läßt sich, wie weitere Verss. zeigten, umkehren. Die roten Farben in der Oberhaut dieser Pflanzen werden also durch das ultraviolette Licht erzeugt. — Nach Verss. an jungen Blutbuchenpflanzen scheint es dem Vf., als ob der rote Farbstoff bei den Blutbuchen einen Lichtschutz ausübt. — Nach Verss. an Buschbohnen, Saubohnen u. Kartoffeln, die im Dunkeln gezogen waren, wurde festgestellt, daß sie bei Überführung in rotes Licht schneller ergrünen als im Freilicht, es muß also im Freilicht ein Faktor vorhanden sein, der das Ergrünen verzögert. Nach der Versuchsanordnung des Vfs. können dies nur die Strahlen am Ende des Ultravioletts sein. — In Holland benutzt man zum Antreiben der Pflanzen lieber Rohglas als gewöhnliches Scheibenglas. Da Rohglas erheblich stärker im Ultraviolett absorbiert als Scheibenglas, so dürfte vielleicht hierauf die verschiedene Wrkg. dieser Gläser zurückgeführt werden. In diesem Falle müßte Euphosglas, welches Ultraviolett noch vollständiger absorbiert u. die auf die Assimilation wirkenden Lichtstrahlen besser durchläßt, sich noch mehr zum Antreiben eignen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 37. 430—42. 19/1. 1920. [21/11. 1919.]) RÄMMSTEDT.

L. K. Wolff, *Über das sog. filtrierbare Virus der Influenza von v. Angerer.*



Die Trübung der Bouillon nach dem Zusatz von Blutfiltrat schwer an Grippe Erkrankter ist nicht für diese Krankheit spezifisch, sondern mußte stets auftreten, wenn im Blute ein erheblicher Zerfall von Erythrocythen stattfand. Die Trübung beruht nicht auf einem Virus, sondern auf dem aus Hämoglobin entstandenen Hämatin und Globulin. Normales Kaninchenblut gab keine Trübung, wohl aber einige Zeit nach einer Einspritzung von dest. W. Wurde mit ziemlich viel Hämoglobinlg. versetzte Bouillon 24 Std. im Brutschrank bewahrt, so zeigte sich eine trübe Fl. und ein roter Nd. unl. in Säuren, ll. in verd. Laugen. Diese Lsg. zeigte keine deutlichen Absorptionsstreifen, nach Zusatz von Schwefelammon aber den Hämochromogenstreifen und nach Zusatz von KCN und Schwefelammon zwei Streifen, deren einer etwas nach Rot verschoben war. Hierdurch ist die Ggw. von Hämatin bewiesen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 138—40. 25/11. 1919. Amsterdam, Lab. f. Gesundheitsl. d. Univ.) HARTOGH.

Jaroslav Dvořák, *Biochemische Studien über einige Schimmelpilze der Gattung Penicillium, die für die Käsefabrikation von Wichtigkeit sind.* Unter Benutzung der Methode von LAXA (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 200—7; C. 1907. II. 170—71) zur Beobachtung der Einw. von Mikroorganismen in einer mineralischen Nährstofflg. auf die chemischen Bestandteile der Milch wurde das biochemische Verhalten dreier Schimmelpilzarten, und zwar Penicillium Roqueforti, Penicillium album und Penicillium candidum bei der Reifung des Käses untersucht. In einer solchen mineralischen Nährstofflg. wird Casein durch die Pilze unter B. von  $\text{NH}_3$  stark peptonisiert, Casein und Lactose bilden unbeständige Säuren, Casein und Milchsäure viel  $\text{NH}_3$  und wenig Säure. Mit Casein, Lactose und Milchsäurebakterien verursachen sie eine weitgehende Zers. des Caseins, wobei wenig Säure gebildet wird. Penicillium Roqueforti gibt in diesem Falle den typischen Geruch des Roquefortkäses.

In sterilisierter Milch wird durch die Pilze eine ähnliche Zers. herbeigeführt, wie bei der Zers. von Casein und Lactose. Auch hier tritt bei Anwendung von Penicillium Roqueforti der typische Geruch auf. In gemischter Kultur wachsen Penicillium album und Penicillium candidum bei sonst gleicher Veränderung des Caseins lebhafter. Unter Mithilfe von Milchsäurebakterien verursachen diese beiden Pilze Veränderungen des Caseins, wie sie im reifen Camembert-, Brie- und Neufchâtelers Käse festgestellt worden sind. Das Penicillium Roqueforti genügt bei Ggw. von Milchsäurebakterien allein, um den Roquefortkäse zur Reife zu bringen. — Die Schimmelpilze führen das Milchlactat in Fettsäuren über. Penicillium Roqueforti bringt in Milchlactat enthaltenden Substraten ebenfalls auch bei Abwesenheit von Milchsäurebakterien den typischen Geruch hervor. Sonst bildet es das Aroma nur bei Ggw. von Milchsäurebakterien entgegen der Behauptung von JENSEN (Biologische Studien über den Käsereifungsprozeß, Bern 1904), der die B. des Aromas der Symbiose von Penicillium Roqueforti mit Oidium lactis zuschreibt.

Bei Anwendung einer 3<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Caseinsuspension war das Wachstum bei folgenden Konz. von Milchsäure am stärksten: Pen. cand. 0,5%, Pen. alb. 1,0%, Pen. Roq. 2,0% und hörte bei Pen. alb. bei 4,0%, bei Pen. cand. bei 4,5%, bei Pen. Roq. bei 7,5% auf. Die Pilze zerlegen bei ihrem Wachstum die freie Milchsäure. Sie wachsen am üppigsten auf Milch, am schlechtesten auf künstlichen Nährböden. Das Mycel besteht zur Hälfte aus Kohlenhydraten. Die Ggw. von Milchsäurebakterien setzt häufig die Menge der assimilierten Eiweißstoffe herab, erhöht aber den Gehalt des Mycels an Fett und Asche. (Rozpravy akad. cisáře Frant. Jos. pro vědy, slovesnost a umění 26. Kl. 2. Nr. 31. 28/12. 1917. Sep. v. Vř. Prag. Lactol. Inst. d. čech. techn. Hochschule.)

STEINER.



#### 4. Tierphysiologie.

##### Zwaardemaker, Poloniumbestrahlung und Wiederherstellung von Funktionen.

Ein Teil tierischer Organe beendet seine Funktion, wenn seiner Umgebung das stets in den Zirkulationsfl. vorkommende K entzogen wird. Durch Zusatz von Cs, Rb, U, Th, Ra, Ionium und Aktiniumemanation wurde die Funktion wieder hervorgerufen. Auch die Bestrahlung durch radioaktive Substanzen ohne direkte Zuführung ders. bewirkt dasselbe. Es sollte festgestellt werden, ob diese direkt wirken oder indirekt, indem durch die Bestrahlung Reservestoffe aus den Kalidepots des Organismus frei gemacht werden.  $\alpha$ - und  $\beta$  Strahlen wirken gleich gut, heben sich aber in ihrer Wrkg. auf. Ein durch K-Entziehung inaktiviertes Froschherz wurde durch Poloniumbestrahlung wieder aktiviert. Die Zufügung der physiologischen Kaliumdosis rief wieder Stillstand hervor. Die Eliminierung eines jeden dieser beiden Faktoren verursachte erneute Funktion. Aus diesem Antagonismus folgt die direkte Wrkg. der Strahlung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 370—72. 12/1. 1920. [25/10.\* 1919.]) HARTOGH.

Paul J. Hanzlik und Jesse Tarr. Unter Mitwirkung von C. T. J. Dogde, C. E. Mulligan, G. P. Huston, B. L. Connelly, G. F. Pullen, J. H. R. Booth, W. E. Kimball u. W. E. Killinger, Vergleich der hautreizenden Eigenschaften des Dichloräthylsulfids („Mustard Gas“) mit anderen Substanzen. Vff. untersuchten für Kriegszwecke eine große Reihe von organischen u. anorganischen Stoffen auf hautreizende Eigenschaften bei Menschen u. Hunden. Eine Reihe von Körpern, darunter  $AsCl_3$ ,  $BrF_3$ , Chlorisonitrosoaceton, Dinitrochlorbenzol, Äthyldichlorarsin, Dichloräthylsulfid,  $JF_3$ , Methylchlorarsin, Methyltribromarsin, Phenylchlorarsin, organische Selenbromverb. haben die Eigenschaft, schwere Veränderungen der Haut hervorzurufen. Es werden beobachtet: Hyperämie, Schwellung und Ödem, Geschwüre, Nekrosen u. Blasenbildung. Folgende Körper sind weniger wirksam, sie rufen nur Hyperämie, leichte Schwellung, leichtes Ödem u. Jucken, Butyldichlorarsin, o-Chlorchloracetanilid, Chloracetophenon, Chloräthylmethylsulfid, Dimethylarsincyanoxyd, Diphenylchlorarsin, Diphenylcyanarsin, Dichlordimethyldithioloxyd, Jodacetophenon, Isothiocyanmethylester, Isothiocyanimidmethylester, Monochloräthylacetat, Monobromäthylacetat, verschiedene organische Selenverb. usw. Lokal reizende Eigenschaften auf der menschlichen Haut oder auf der Haut des Hundes fehlen bei: Bromacetamid, Benzylsulfocyanat, Äthylester der Fluorsulfosäure, der  $HgCl_2$ -Verb. von „Senfgas“, Juglon, Tetramethylblei, Dimethylquecksilber, Parabromchloracetophenon, Tetrachlordinitroäthan, Trichloräthylenquecksilber u. andere Verb. Im allgemeinen sind die Arsenverb. stärker wirksam, als das Dichloräthylsulfid. Die Geschwüre, die sie hervorrufen, sind schmerzhafter, scharf begrenzt, trocken, u. ihre Basis ist gerötet. Die Heilung erfolgt schnell. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Arsenverb. sind nur quantitativer Art. Das Dichloräthylsulfid wirkt langsamer als die Arsenverb. Die akuten Symptome sind weniger ausgesprochen, die Geschwüre haben unregelmäßigen Rand, sind unrein u. eitern. Im allgemeinen sind sie schmerzhaft, u. sekundäre Infektion ist häufig. Heilung erfolgt langsam. Bemerkenswert ist noch, daß die Haut von Negern gegenüber hautreizenden Substanzen eine höhere Widerstandsfähigkeit zeigt, als die Haut eines Weißen. Die Eigenschaft, Eiweiß zu fällen, geht bei Arsenverb. der hautreizenden Eigenschaft parallel, während das Dichloräthylsulfid, das in bezug auf die hautreizende Eigenschaft als das wirksamste anzusprechen ist, Eiweiß kaum fällt, was auf eine Verschiedenheit im Mechanismus der Wrkg. des Dichloräthylsulfids einerseits u. der Arsenverb. andererseits hinweist. In bezug auf die Hautpigmentierung, die nach der Heilung zu beobachten ist, sind Verschiedenheiten der Färbung festgestellt worden. Dichlordinitrosoaceton ruft keine Pigmentierung



hervor. Beim Dichloräthylsulfid ist ein bräunliches Pigment, bei den Arsenverbb. ein tiefbraunes Pigment, bei den organischen Selenverbb. ein metallischgraues Pigment zu beobachten. Diese u. andere Unterschiede der Wrkg. der genannten Körper weisen auf Verschiedenheiten des Wirkungsmechanismus hin, die durch die verschiedene Konstitution der genannten Körper, insbesondere durch die Verschiedenheit ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften bedingt sind. Damit wird die Möglichkeit gegeben, Beziehungen zwischen pharmakologischer Wrkg. u. chemischer Konstitution aufzufinden. Die therapeutische Anwendung der Arsenverbb. zur Behandlung der Syphilis käme noch in Frage. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 221—29. [30/7.] Nov. 1919. Washington, D. C., Dermatol. Unit. Section of Pharmacol. and Toxicol., Chemical Warfare Service, U. S. A., Amer. Univ. Experiment Station.)

JOACHIMOGLU.

Axel M. Hjort und Joseph T. Eagan, *Benzylcarbinol, ein Lokalanästheticum*. Vff. untersuchten die Giftigkeit und die lokalanästhetischen Eigenschaften des im äth. Öl der Rosenblüten vorkommenden Benzylcarbinols. Seine Löslichkeit im W. beträgt 2%. Weißen Mäusen im Gewichte von 20—30 g subcutan injiziert, wirkt das Benzylcarbinol in Mengen von 0,041 g letal. Die Symptome nach der Injektion sind allgemeine Narkose und mehrere Stdn. lang dauerndes Koma vor dem Tode. In Mengen von 1,83 g als 3%ig. Emulsion in physiologischer NaCl-Lsg. einem Hunde von 9 kg Körpergewicht intravenös injiziert, wirkt Benzylcarbinol nicht letal. Reines Rosenöl auf die Zunge beim Menschen und auf die Kaninchenhornhaut appliziert, ruft denselben Grad von Anästhesie hervor, der durch eine 1,25%ig. Lsg. von Benzylalkohol zu erreichen ist. Auf der menschlichen Haut wirkt Rosenöl stärker lokalanästhetisch als Benzylalkohol. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 211—19. November. [28/7.] 1919. Yale Univ. School of Medicine, Dep. of Pharmacol.)

JOACHIMOGLU.

Arthur R. Cushny, *Die Eigenschaften optisch Isomerer von der biologischen Seite*. Zusammenfassung der hauptsächlich durch das Studium der Alkaloide gewonnenen Erkenntnis über die verschiedene pharmakologische Wrkg. optisch isomerer Körper. (Pharmaceutical Journ. 103. 483—84. 29/11. [21/11.\*] 1919. Vortrag vor der nordenglischen Gruppe der Pharmazeutischen Gesellschaft.)

MANZ.

J. W. Le Heux, *Die Abhängigkeit der Atropinwirkung auf den Darm von dessen Cholingehalt*. Die n. Darmtätigkeit wird durch Atropin gehemmt. Der isolierte, durch Auswaschen vom Cholin befreite Darm wird durch mäßige Dosen gereizt. Dieses wird erklärt durch die beständige Reizung des Plexus von AUERBACH durch Cholin, die durch Atropin antagonistisch gedämpft oder gehoben wird. Bei Ggw. geringer Cholinmengen wirkt das Atropin seinerseits reizend. Es wird also in diesem Falle durch die Ggw. eines bekannten chemischen Stoffes im Gewebe die Richtung der Giftwrkg. bestimmt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 243—52. 18/2. [Sept.] 1919. Utrecht, Pharmacol. Inst. der Reichsuniv.)

HARTOGH.

Douglas Cow, *Histamin und Hypophysenextrakt*. Vff. nehmen Bezug auf eine Arbeit von Abel und Kubota (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 13. 243. 1919; C. 1919. III. 763), nach denen Histamin und der wirksame Bestandteil der Hypophyse chemisch und physiologisch identisch sein sollen. Während der isolierte Meerschweinchenuterus durch Histamin und Hypophysenextrakte in gleichem Sinne beeinflusst wird, zeigen Vff., daß der Uterus von Mäusen oder Ratten sich ganz anders verhält. Durch Histamin wird der Tonus des isolierten Organs herabgesetzt, während Hypophysenextrakte eine Tonussteigerung hervorrufen. Diese Befunde sprechen nicht für die von Abel und Kubota aufgestellte Hypothese. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 275—77. Nov. [15/8.] 1919. Cambridge, Pharmacological Laboratory.)

JOACHIMOGLU.



**John J. Abel und D. I. Macht, Histamin und Hypophysenextrakt.** Gegenüber den Befunden von Cow (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 275; vorst. Ref.) finden Vff., daß der Uterus von Meerschweinchen oder Mäusen Hypophysenextrakten und Histaminsalzen gegenüber in der gleichen Weise reagiert, und zwar zeigen die Uteri beider Tierarten nach kleinen Dosen Kontraktionen und Tonussteigerungen. Der Meerschweinchenuterus ist empfindlicher. Konz. Lsgg. beider Körper lähmen sowohl den Meerschweinchen- wie auch den Mäuseuterus in gleicher Weise. Jedoch zeigt der Uterus von Ratten nach Applikation von Hypophysenextrakten oder Histamin gewisse Unregelmäßigkeiten, die durch weitere Unterss. aufgeklärt werden müssen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 279—93. November 1919. JOHNS HOPKINS Univ., Pharmacolog. Lab.) JOACHIMOGLU.

**Paul J. Hanzlik, Howard T. Karsner und Joseph Fetterman, Anaphylaxie-ähnliche Erscheinungen durch gerinnungsfördernde Stoffe.** Substanzen, die Gerinnung fördern und gleichzeitig reich an Eiweiß sind (*Thromboplastin* von SQUIBB und ARMOUR, vgl. HANZLIK u. WEIDENTHAL, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 157; C. 1920. I. 396) sind ziemlich wirksam, wenn sie intravenös oder subcutan Meerschweinchen injiziert werden. Sie rufen anaphylaxieähnliche Symptome hervor und beeinflussen den Kreislauf eigenartig. Große Dosen von „Thromboplastin“ rufen den Tod hervor. Das *Coagulen* (Ciba) enthält nur Spuren von Eiweiß; bei Applikation dieser Substanz sind die anaphylaxieähnlichen Symptome noch mehr ausgesprochen. Der Kreislauf wird ebenfalls verschlechtert. Die giftigen Wrkgg. des „Thromboplastins“ und ähnlicher Präparate sind zum Teil auf das zur Konservierung zugesetzte Trikresol zurückzuführen, zum größten Teil auf das Eiweiß. Die Wrkgg. des *Coagulens* (Ciba), das weder Trikresol, noch Eiweiß enthält, sind anders zu erklären. Bei intravenöser und subcutaner Injektion dieser Stoffe ist Vorsicht geboten. Das *Kephalin* (Armour) scheint verhältnismäßig ungiftig zu sein. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 229—43. Nov. [31/7.] 1919. Cleveland, Western Reserve University, School of Medecine, Lab. of Pharmacol. and of Pathol.) JOACHIMOGLU.

**W. Storm van Leeuwen und M. v. d. Made, Untersuchungen über die Scopolamin-Morphiumnarkose.** Morphium wirkt beim Kaninchen, Hund und Menschen narkotisch. Die Verhältniskurve für Dosis und Wrkg. verläuft parabolisch, d. h. geringere Mengen wirken relativ stärker. Scopolamin wirkt bei Kaninchen und Menschen ebenso; bei Hunden anregend. Die Kombination zeigt bei Kaninchen und Hunden keine potenzierte Wrkg. im Gegensatz zu SCHNEIDERLINS Beobachtung einer inkonstanten, potenzierten Wrkg. beim Menschen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 255—61. 18. Dez. 1919.) HARTOGH.

**Bernhard Fantus und M. I. Smith, Eine experimentelle Studie über die Wirkung von Chloraminen.** Vff. untersuchten die Wrkg. einiger Chloramine: *p-Toluolsulfosäurechloramidnatrium*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NaNCl}$ , (Chloramin T) reagiert alkalisch. Eiweiß wird nicht gefällt. Stylonychien stellen bei einer Konz. von 1:20000 ihre Bewegungen sofort vollständig ein, bei einer Konz. von 1:40000 erst nach 10 Min. Vorticellen stellen ihre Bewegungen erst bei einer Konz. von 1:20000 vollständig ein. 0,4 mg pro g Körpergewicht, einem Frosch in den Brustlymphsack injiziert, rufen nach etwa 10 Min. eine Lähmung hervor, nach 1 Stde. sind die Reflexe erloschen, und das Herz steht in Diastole still. Die Wrkg. ist zentraler Natur. Die Haut über dem Brustlymphsack zeigt eine starke Entzündung. Weiße Mäuse zeigen bei 0,3 mg pro g Körpergewicht nach einem Excitationsstadium, Lähmung. Die Respiration wird verlangsamt, die Tiere werden cyanotisch und sterben innerhalb 24 Stdn. Beim Meerschweinchen beträgt die letale Dosis 0,9 g pro Kilo bei subcutaner Injektion, die schmerzhaft ist. Die Unters. post mortem zeigt Ödem und Hämorrhagien an der Injektionsstelle, das Blutspektrum ist



nicht verändert. Lsgg. von 1 : 10000, in den Konjunktivalsack eines Kaninchens gebracht, rufen deutliche Reizung hervor. Intravenöse Injektion von 0,075—0,15 g pro kg an Kaninchen ruft Lungenödem hervor. Bei Applikation per os an Hunden in Konz. von 1 : 250 tritt profuses Erbrechen auf. Die hämolytische Wrkg. des Chloramins ist in der Hauptsache durch seine Alkalität bedingt, während *p*-Toluolsulfosäureamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2$ , das dissoziierbares Alkali nicht enthält, nicht hämolytisch wirkt. Beide Körper wandeln Hämoglobin in alkalisches Hämatin um. *p*-Toluolsulfosäuredichloramid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{NCl}_2$  (Dichloramid T) wirkt langsam hämolytisch und verändert in vitro Hämoglobin zu Methämoglobin. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 259—74. November [18/7.] 1919. Pharmacologic Lab. of the Univ. of Michigan.)

JOACHIMOGLU.

**Torald Sollmann**, *Beobachtungen über p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol*. Die Giftigkeit des *p*-Dichlorbenzols für Regenwürmer (vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 12. 129; C. 1919. III. 22) legte den Gedanken nahe, diese Substanz auch als Anthelminthicum in der Therapie anzuwenden. Der Geruch und der Geschmack des *p*-Dibrombenzols sind weniger unangenehm als beim *p*-Dichlorbenzol; deswegen dürfte diese Substanz für die therapeutische Anwendung geeigneter sein. Bei einer Konz. von 0,001—0,009% der Chlorverbindung werden Regenwürmer innerhalb 24 Stdn. abgetötet. Die Bromverbindung ist ebenso wirksam. Es wurden Verss. gemacht mit Hunden, die mit verschiedenen Darmparasiten behaftet waren. Die Resultate waren nicht eindeutig. Es kann ihnen auch keine große Bedeutung beigemessen werden, seitdem bekannt ist, daß Anthelminthica, die beim Menschen sehr wirksam sind, auf die Darmparasiten des Hundes nicht wirken. Die Substanzen müssen einer klinischen Prüfung unterworfen werden. Bei Applikation per os bei Hunden konnten giftige Wrkgg. nicht beobachtet werden. Ihre Resorption erfolgt sehr langsam. In einem Vers. mit *p*-Dibrombenzol wurde durch Best. des Broms im Urin gefunden, daß nach Applikation von 1 g nur 3 mg zur Resorption gelangten. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 243—50. Nov. [30/7.] 1919. Cleveland, Western Reserve University, Medical School, Pharmacol. Lab.)

**Torald Sollmann**, *Versuche mit Carvacrol*. Carvacrol kann leicht in wss. Fl. suspendiert werden. Die Suspensionen können durch Stärkezusatz haltbarer gemacht werden. Durch Carvacrol wird Eiweiß schneller gefällt als durch Oleum Chenopodii, Phenol, Chloroform oder Thymol. Es ist für Regenwürmer sehr giftig und kommt deswegen als Anthelminthicum in Frage. Verss. an Hunden zeigen, daß Carvacrol gegen Askariden wirksam ist. 0,5 g pro kg, per os appliziert, rufen innerhalb 3 Wochen keine toxischen Symptome hervor. Pathologisch-anatomisch ist bemerkenswert, daß zuweilen Hyperämie des Dünndarms, der Leber u. Nieren beobachtet wird, wahrscheinlich ist die reizende Eigenschaft des Carvacrols stärker als die des Thymols. Die Substanz verdient als Anthelminthicum mit Vorsicht klinisch geprüft zu werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 251—58. Nov. [1/8] 1919. Cleveland, Western Reserve University, Medical School, Dep. of Pharmacol.)

JOACHIMOGLU.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**Hamburger**, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Permeabilität der Glomerulusemembran für stereoisomere Zucker*. Unter teilweiser Mitarbeit von C. L. Alons wurde nachgewiesen, daß von allen untersuchten Hexosen und Pentosen einzig die Glucose völlig von der Niere zurückgehalten wird. Dies kann nicht auf der Form der  $\text{OH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{H}$ -Gruppe oder einer größeren Atomgruppe beruhen, sondern muß in der ganzen Molekularstruktur begründet sein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 318—26. 18/12. [Sept.] 1919. Groningen, Physiol. Lab.)

HARTOGH.



**Hamburger**, *Die partielle Permeabilität der Glomerulusmembran für d-Galaktose und einige andere multiritierende Zucker.* Unter Mitarbeit von **B. Roelink**. (Vgl. Biochem. Ztg. 88. 97; C. 1918. II. 383.) Es sollte festgestellt werden, warum die Niere einen Teil gewisser Zucker zurückhält. Von den reduzierenden Zuckern mit Multirotation wird die d-Glucose völlig zurückgehalten, von der d-Galaktose, den Xylosen und der d-Ribose wird nur eine Modifikation und von der l-Glucose, d-Mannose und den Arabinosen beide Formen glatt durchgelassen. Es scheint das Verhalten der mittleren Gruppe durch die gegenseitige Stellung der an das as. C. gebundenen OH-Gruppen bedingt zu sein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 327—40. 18/12. [Sept.] 1919. Groningen, Physiol. Lab.) **HARTOGH**.

**A. Lippmann**, *Blutgefrierpunktserniedrigung (δ) bei Diabetes mellitus.* Bei einer Reihe von Fällen mit reinem Diabetes wurde dauernd eine gegen die Norm gesteigerte Erniedrigung des Gefrierpunktes im Blute gefunden, zu der die Stärke der Glykosurie und auch diejenige der Glykämie kein Verhältnis erkennen ließ. Die Erörterung der möglichen Ursachen führt zu der Annahme, daß im Diabetiker-serum ein erhöhter Gehalt an C-Verbb. außer Glucose enthalten sei. Als Grund wird eine Störung des Regulationsmechanismus angenommen. (Zentralblatt f. inn. Med. 41. 41—50. 17/1. Hamburg, Krankenhaus St. Georg, II. med. Abt.; Pharm. Inst. d. Univ.) **SPIEGEL**.

**Alexander Strubell**, *Über die spezifische Therapie und Prophylaxe der Tuberkulose.* IV. Prophylaktische Mitteilung. (III. Mitteilung vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 41. 1; C. 1920. I. 275.) Bei der in der vorangehenden Mitteilung empfohlenen vorsichtigen Art der Behandlung mit „M. Tb. R.“ kann die Behandlung von der für den Praktiker nicht brauchbaren Kontrolle mittels der Intracutanrk. befreit werden. An Stelle des KALLEschen M. Tb. R. hält Vf. seine durch besonderes Mästungs- und Aufschließungsverf. gewonnenen Vaccinen („Tubar“) bei milderer Wrkg. noch für geeigneter, die in Aufschwemmungen von 1:100000 Millionen bis zu 1:10000 hinauf verwendet werden sollen. Ist infolge schwerer Erkrankung des Individuums die zulässige Reaktivitätsgrenze überschritten, so muß an Stelle dieser aktiven Immunisierung die passive mit Hilfe von Antikörpern treten, wobei zur Vermeidung von Schädigungen abwechselnde Behandlung mit Lipoidantikörperseren, Eiweißantikörperseren und gemischten (Lipoid- und Eiweiß-) Antikörperseren unter sorgfältiger ärztlicher Beobachtung empfohlen wird. — Schließlich wird obligatorische Schutzimpfung von Menschen und Rindern nach den vorgeschlagenen Verf. auf Grund zu schaffender Gesetze empfohlen. (Zentralblatt f. inn. Med. 41. 97—102. 7/2. Sächs. Tierärztl. Hochschule, Abt. f. Vaccinotherapie.) **SPIEGEL**.

**Eug. Gley und Alf. Quinquand**, *Bemerkungen über die angenommenen Beziehungen zwischen der Funktion des Nervus splanchnicus und der Nebennierensekretion.* Im Verfolg der bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 86; C. 1916. I. 1163) mitgeteilten Beobachtungen haben Vf. bzgl. der wirklichen Bedeutung der Adrenalinsekretion folgendes festgestellt: Das nach Reizung eines Splanchnicus im Blute der unteren Vena cava oberhalb der Einmündung der Nebennierenvenen auftretende Adrenalin findet sich nicht mehr im oberen Abschnitt jener Vene, noch auch im Herzen oder doch nur in einer physiologisch bedeutungslosen Menge. Es gibt demnach keine physiologische Adrenalinämie. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1919. 315—16. 1/5.) **SPIEGEL**.

## 6. Agrikulturchemie.

**Elbert C. Lathrop**, *Organische Stickstoffverbindungen in Böden und Düngemitteln.* Die Unterss. bezweckten, die Kenntnisse über die Chemie des N-haltigen Teils der organischen Bodensubstanz zu fördern; es sollte die Art der einzelnen



N-haltigen Bodenbestandteile bestimmt, ihre Verteilung in den landwirtschaftlich benutzten Böden u. ihr Ursprung u. die biochemischen Veränderungen, denen sie im Boden unterliegen, erforscht werden; endlich sollte die Wrkg. u. Eignung des N von Böden, Torf und organischen Düngern erklärt werden. — Im vorliegenden Teil erörtert Vf. nach Besprechung des hierüber bereits vorliegenden Schrifttums zunächst die Arten N-haltiger Körper, die im Boden vorkommen, u. ihre Herkunft. Die verschiedenen Stoffe, die im Boden festgestellt und daraus hergestellt worden sind, gehören zu Säuren der aliphatischen u. aromatischen Reihen, höheren Alkoholen, Aldehyden, KW-stoffen, Kohlenhydraten, Harzen, Estern, Glyceriden, Glucosiden, Aminosäuren, Nucleinsäuren, Proteosen u. Peptonen, Aminen, Purinbasen, Pyrimidinbasen, anderen N- u. S-haltigen Verbb. usw. Diese aus Böden hergestellten Verbb. sind mittels Vegetationsverss. hinsichtlich ihrer Wrkg. auf das Pflanzenwachstum geprüft worden. Dabei haben sich einige als giftig, andere als neutral und einige wenige als vorteilhaft erwiesen. Zu diesen letzteren gehören viele N-haltige Bodenbestandteile; einige von diesen scheinen von den Pflanzen so leicht verwertet zu werden, daß sie hinsichtlich ihres Nährwertes den Nitraten selbst gleichen. — Die gegenwärtige Unters. beschäftigt sich hauptsächlich mit diesen letzterwähnten Stoffen.

Herkunft der N-haltigen Bodenbestandteile. Von dem gesamten N-Gehalt eines Bodens sind gewöhnlich etwa 0,1% als  $\text{NH}_3$  und etwa 1–2% als Nitrate vorhanden; die übrigen 97–99% befinden sich in organischer Bindung. Die organische Substanz der Böden zerfällt in einen lebenden und toten Teil. Ersterer umfaßt die gesamte Fauna und Flora des Bodens; der größere tote Teil kann in 4 Klassen geteilt werden: 1. Stoffe, die von den lebenden Bodenbestandteilen abgeschieden worden sind oder durch erneute Zugabe organischer Dünger oder von Pflanzenresten usw. in den Boden gelangt sind. Diese Stoffe haben sich alle noch nicht zers. können und bewahren noch ihr Gefüge und ihre Form. — 2. Stoffe, die bereits ganz oder teilweise alle Merkmale ihrer Herkunft eingebüßt haben; sie machen den Hauptteil der im Boden enthaltenen organischen Stoffe aus. — 3. Stoffe, die sich im Boden nur sehr langsam oder gar nicht zers., wie Rückstände von Insekten, Harz usw. — 4. Die synthetischen Erzeugnisse des Lebensvorganges der Bodenlebewesen, wie der Nitrat- u. Nitritbakterien.

Die organische Substanz des Bodens ist beständig Umänderungen unterworfen; im allgemeinen gehen ab- u. aufbauende Vorgänge nebeneinander her; je nach den jeweils vorherrschenden Bedingungen werden die bei den Umsetzungen der organischen Stoffe gebildeten neuen Stoffe den Boden fruchtbar oder unfruchtbar in mannigfachen Abstufungen erscheinen lassen. Vf. erörtert hier zunächst das über die organischen Stoffe des Bodens vorliegende umfangreiche Schrifttum und anschließend die Eiweißzers. und die hieran hauptsächlich beteiligten Enzyme. Die B. von  $\text{NH}_3$  in den Böden beruht hauptsächlich auf der Zers. der bei der Eiweißzers. gebildeten Aminosäuren. Die im Boden vor sich gehenden aufbauenden Vorgänge führen unter anderem zur B. von Melaninen, von Carbaminosäuren u. a. Als Beschluß des vorliegenden Teils werden kurz die angewandten chemischen Verff. zum Nachweis der verschiedenen Stoffe des Bodens nach Art u. Menge, ihre Reindarst. u. Identifizierung u. die Art der untersuchten Böden besprochen. Über die Fortsetzung des Berichtes ist bereits referiert worden (Journ. Franklin Inst. 183. Nr. 3; Chem. News 115. 220; C. 1917. II. 560). (Journ. Franklin Inst. 183. 169 bis 206. Februar 1917.)

RÜHLE.

Das Kuratorium der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag, Bericht über vergleichende Anbauversuche mit Rübensamen, veranstaltet vom Zentralverein der tschechoslovakischen Zuckerindustrie im Jahre 1919. Es sind 7 verschiedene Samenproben auf Keimfähigkeit, sowie durch im Großen ausgeführte Vegetations-



verss. auf Rüben-ertrag auf den Hektar, auf Zuckergehalt der Rüben u. auf Zucker-ertrag auf den Hektar untersucht worden. Es schwankte bei den 7 Proben der

Rüben-ertrag auf den Hektar . . .	von 274,6 bis 301,4 q
Zuckergehalt der Rüben . . . . .	„ 17,55 „ 18,46%
Zuckerertrag auf den Hektar . . . . .	„ 49,5 „ 53,0 q.

(Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 44. 105—12. 22/1.)

RÜHLE.

**Richard Falck**, *Über die Bewertung von Holz- und Pflanzenschutzmitteln im Laboratorium und über ein neues Spritzverfahren für den Pflanzenschutz.* (Angew. Botanik 1. 177—85. Aug.-Okt. [4/8.] 1919. — C. 1920. I. 351.)

MANZ.

## F. Bibliographie.

**Krische, P.**, *Wie studiert man Chemie?* 2., umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1919. 8. IV u. 147 SS. Mark 4,50.

**Küster, F. W.**, *Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner u. Physiker.* 21., vermehrte Auflage, bearbeitet von **A. Thiel**. Leipzig 1919. kl. 8. 116 SS. Pappband. Mark 6.

**Lehrbuch für Aspiranten der Pharmazie.** Herausgegeben im Auftrage des Wiener Apotheker-Hauptgremiums, des Allgemeinen Österreichischen Apothekervereins und der Österr. Pharmazeutischen Gesellschaft. (5 Bände.) Bd. III: Botanik von **V. Schiffner**. 2. Auflage. Wien 1919. gr. 8. X u. 342 SS. mit 400 Figuren. Mark 11.

I, II, IV u. V. 1. Aufl. 1909—1911 mit Figg. Gebunden. Mark 26,50.

**Literatur-Register der Organischen Chemie**, geordnet nach **M. M. Richters** Formelsystem. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von **B. Stelzner**. Band II: 1912 und 1913. 2. Hälfte. Braunschweig 1919. Lex. 8. SS. I—XL u. 961—1672. Mark 68. (Vorzugspreis für Mitglieder der Deutschen Chem. Ges.: Mark 52.)

Band II, jetzt vollständig, 1712 SS. Mark 124. (Vorzugspreis: Mark 94.)

— Bd. I (1910 u. 1911). 1913. 1300 SS. Mark 84. (Vorzugspreis: Mark 60.)

**Mahler, J.**, *Kurzes Lehrbuch der Hygiene.* 4., neubearbeitete u. vermehrte Auflage. (2 Teile.) TL 1. Leipzig 1919. 8. VIII u. 112 SS. Mark 3,60.

**March, A.**, *Theorie der Strahlung u. der Quanten.* Leipzig 1919. gr. 8. VII u. 182 SS. mit 36 Figuren. Mark 12.

**Mieleitner, K.**, *Die technisch wichtigen Mineralstoffe. Übersicht ihres Vorkommens und ihrer Entstehung.* Mit Vorwort von **P. Groth**. München 1919. gr. 8. VIII u. 196 SS. mit 9 Figuren. Mark 13.

**Mitteilungen aus der Landesanstalt für Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem.** Herausgegeben von **M. Beninde** und **C. Günther**. Band 25. Berlin 1919. gr. 8. III u. 318 SS. mit 1 Tafel u. 38 Figuren. Mark 22.

Inhalt: **Wilhelmi, J.**, Untersuchungen über Schiffahrtskanäle u. ihr Verhalten zu Abwasser und Salzwasser, besonders in biologischer Hinsicht. —

**Kolkwitz, R.**, und **Zahn, C.**, Untersuchungen über Bekämpfung der Abwasserpilze auf Rieselfeldern. — **Pritzkow**, Beitrag zur Frage der Reinigung von Brauereiabwässern durch das künstliche biologische Verfahren. — Zur Frage der Reinigung der Kaliabwässer. 5. Folge (mit 1 Tafel).

**Müller, A.**, *Die Entwicklung der Deutschen Zuckerindustrie.* Die bevorstehende Gefahr des Zusammenbruches dieser Industrie, dessen Ursache u. Verhütung. Hannover 1919. 8. 32 SS. Mark 1,50.

**Oppenheimer, C.**, *Grundriß der Organischen Chemie.* 11., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1919. 8. VIII u. 185 SS. Pappband. Mark 5.