

# Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 17.  
(Wiss. Tell.)

28. April.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. M. Jaeger, *Über Johan Joachim Becher und seine Beziehungen zu den Niederlanden*. Das Leben (1625—1682) und die Werke des auch als Alchemist und Vorgänger von STAHL bekannten Industriellen werden kurz besprochen, ausführlicher seine geschäftlichen Beziehungen zu den Holländern, unter denen die Bemühungen, aus dem Dünsande durch Schmelzen mit Silber Gold zu gewinnen, einen breiten Platz einnehmen. (Economisch-Historisch Jaarboek 5. Sep. v. Vf. 80 S. Mai 1919. Groningen.)

HARTOGH.

Paul Pfeiffer, *Alfred Werner 1866—1919*. Nachruf und Würdigung der Arbeiten WERNERS über Strukturchemie. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 37—39. 10/2. [14/1.])

JUNG.

Ferdinand Viktor Kallab †. Nachruf. (Chem.-Ztg. 44. 157. 21/2.)

Fr. Bürki, *Ein neuer Versuch zur Demonstration der geringen Masse eines Wasserstoffatoms*. ANNHEIM gibt eine Methode zur Demonstration der geringen Masse des H-Atoms, die auf dem starken Färbevermögen von Fuchsin u. Cyanin beruht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1151). Mit Vorteil verwendet man auch die in sehr verd. Lsgg. oft noch nachweisbare Fluorescenz gewisser Stoffe. Durch Lösen von 0,4 mg. Fluorescein in 10 l W. erhält man eine Lsg., die durch eine Spur Alkali zur Ausstrahlung eines deutlich sichtbaren Fluorescenzlichtes gebracht wird.  $\frac{1}{2}$  ccm dieser Lsg. wird in ein enges, dünnwandiges Glasröhrchen gebracht und einem intensiven Lichtkegel von oben nach unten ausgesetzt. Die gelbgrüne Fluorescenz ist im verdunkelten Raume auf weite Entfernung sichtbar. In 0,5 ccm sind enthalten 0,00002 mg Fluorescein oder 0,0007 Millionstel g H. 1 At. H hat also höchstens eine M. von  $6 \cdot 10^{-11}$  g. Dieser Wert ist gegenüber dem heute angenommenen Werte von  $1,66 \cdot 10^{-24}$  g viel zu hoch. (Helv. chim. Acta 2. 703—4. 1/12. [6/10.] 1919. Basel, physikal.-chem. Anstalt der Univ.)

SCHÖNFELD.

A. Berthoud, *Das Gefüge der Atome*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 1. 473—96. Nov. [7/9.\*] 1919. — C. 1920. I. 189.)

RÜHLE.

G. Urbain, *Das Problem der Komplexe in der anorganischen Chemie*. Zusammenfassender Vortrag über die komplexen Salze mit besonderer Berücksichtigung der WERNERSchen Koordinationstheorie. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 81 bis 94. 20/1. 1920. [5/12. 1919.] Vortrag vor der Société Chimique de France.)

J. MEYER.

Arthur H. Compton, *Die nichtmolekulare Struktur der festen Stoffe*. In den festen Stoffen ist der Molekülverband aufgehoben, indem die Lage eines Atoms durch die anderen Atome so bestimmt ist, daß dieses Atom sowohl zu dem einen, wie auch zu anderen Molekülen gehören kann. Die Hypothese von dieser Anordnung der Atome wird durch die X-Strahlenanalyse bestätigt. Krystalle besitzen also keine molekulare Struktur. Jedes Atom in einem festen Stoffe oszilliert um eine Gleichgewichtslage. Dafür spricht die Abhängigkeit der Krystallform von der chemischen Zus., eine Betrachtung des DULONG-PETITSchen Gesetzes, die Natur der Kohäsion und das Verhalten der X-Strahlen in gewissen Krystallen. Aus diesen Tatsachen und aus den Beziehungen zwischen den FF. und den atomaren Bildungswärmen der Stoffe geht hervor, daß die Kräfte, welche die Atome in den Gleichgewichtslagen halten, von derselben Natur und Größenordnung sind wie die-

jenigen, welche ein chemisches Molekül zusammenhalten. Die Atome in den festen Stoffen liegen so dicht zusammen, daß sie sich oft berühren. Ein Atom kann daher nur äußerst kurze Zeit mit anderen in Berührung bleiben. Es wird dann gezeigt, daß ein Atom in festen Stoffen drei Freiheitsgrade besitzt, und daß es alle Atome in seiner Nachbarschaft gleich stark anziehen muß. Die Atome in festen Stoffen sind so durcheinander gemischt, daß von besonderen Molekülen nicht mehr gesprochen werden kann. Es ergibt sich demnach, daß feste Stoffe keine molekulare Struktur besitzen. (Journ. Franklin Inst. 185. 745—74. Juni. 1918. [25/7. 1914.] Unters.-Lab. der Westinghouse Lamp Company.) J. MEYER.

**Hawksworth Collins**, *Mathematischer Beweis, daß die Atomgewichte mit  $O = 16$  ganze Zahlen sind.* Durch Anwendung der Wahrscheinlichkeits- und Fehlerrechnung sucht Vf. zu zeigen, daß die Atomgewichte mit  $O = 16$  ganze Zahlen sein müssen. Der Grund, aus dem Cl kein ganzzahliges Atomgewicht besitzt, soll später aufgedeckt werden. In den größeren Atomgewichten müssen beträchtliche Fehler enthalten sein. (Chem. News 119. 247—48. 28/11. 1919.) J. MEYER.

**Wilder D. Bancroft**, *Grundlinien der Kolloidchemie. II. Adsorption aus Lösungen und Vereinigung.* (I. vgl. Journ. Franklin Inst. 185. 29; C. 1920. I. 601.) An der Hand der umfangreichen Literatur werden die Erscheinungen der Adsorption von Lsgg. durch feste Stoffe dargelegt. Ferner wird die Adsorptionsisotherme besprochen, die anomale und die negative Adsorption, das Adsorptionsgleichgewicht, die Adsorption verschiedener gelöster Stoffe, die Adsorption von Lsgg. durch Fil., der Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Adsorption, die BROWNSche Bewegung, die freiwillige Vereinigung von Flüssigkeitströpfchen, die Vereinigung von festen Stoffen und die Plastizität. (Journ. Franklin Inst. 185. 199—230. Februar 1918. CORNELL-University.) J. MEYER.

**Wilder D. Bancroft**, *Grundlinien der Kolloidchemie. III. Darstellung kolloidaler Lösungen.* (II. vgl. Journ. Franklin Inst. 185. 199; vorst. Ref.) Unter eingehender Berücksichtigung der Literatur werden die verschiedenen Typen der Peptisation nebst ihrer Theorie erörtert. Die Kondensations- und Dispersionsmethoden werden besprochen. Die Kondensationsmethoden werden in solche eingeteilt, bei denen die Stabilität der kolloiden Lsg. auf die Ggw. von stark adsorbierten Stoffen oder auf die geringe Konz. von agglomerierenden Substanzen zurückzuführen ist. Zu den Dispersionsmethoden werden solche gezählt, bei denen die Zerteilung durch die Entfernung eines agglomerierenden Stoffes oder durch das Hinzufügen eines peptisierenden Agens bewirkt wird, ferner die mechanischen, elektrischen und elektrochemischen Methoden. (Journ. Franklin Inst. 185. 373 bis 387. März 1918. CORNELL-University.) J. MEYER.

**D. J. Hissink**, *Über die Brownsche Bewegung im Zusammenhang mit dem Mechanismus des Ausflockungsprozesses.* Es wird auf eine unrichtige Auffassung von HENRI (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 62; C. 1908. II. 1845) der Verlangsamung der BROWNSchen Bewegung nach Zusatz einer koagulierenden Substanz hingewiesen. (Chem. Weekblad 16. 20—21. 4/1. 1919.) SCHÖNFELD.

**James William Mc Bain, Mary Evelyn Laing und Alan Francis Titley**, *Kolloidale Elektrolyte: Seifenlösungen als ein Typus.* Die früher von MC BAIN (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 179; C. 1911. I. 1460) aufgestellte Theorie kolloidaler Elektrolyte wird weiter bestätigt durch Messungen von Leitfähigkeit, Gefrierpunkt und Dampfdruck von Seifenlsgg. bei gewöhnlicher Temp. Die allgemeine Theorie gründet sich auf die Annahme, die durch mechanische Gründe gestützt wird, daß Ionen sich zur B. des Kerns eines kolloidalen Teilchens zusammenlagern können, der „ionische Micelle“ genannt wird, u. dabei ihre äquivalente elektrische Ladungen behalten. So zeigt die ionische Micelle sowohl Leitfähigkeit als auch Beweglichkeit, die sogar größer sein kann als die der in ihr enthaltenen Ionen. Bei Seifen-

lsgg., z. B. in konz. Lsgg. von Kaliumoleat zeigt die ionische Micelle eine äquivalente Leitfähigkeit, die dreimal größer ist als beim Oleation und ebenso groß wie beim K-Ion. Ihre allgemeine Formel kann als  $(\text{KO})_x \cdot (\text{O})_n^{(10)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$  angenommen werden, wobei der Betrag des Hydratwassers in konz. Lsgg. und bei höheren Tempp. am geringsten ist. Die Veränderlichkeit des Wassergehaltes erklärt den anormalen Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit. Im Falle höherer Seifen ist die Kolloidbildung bei gewöhnlicher Temp. so groß, daß in allen gewöhnlichen Lsgg. der einzige andere Konstituent das K-, Na- oder  $\text{NH}_4$ -Ion ist. In verd. Lsgg. werden die Seifen einfache krystalloide Salze, und die Hydrolyse wird merklich. Andere Gruppen derartiger Substanzen sind noch nicht genügend untersucht, aber die vorliegenden Daten für Silicate, Tellurate, Farbstoffe, Proteine, Alkaloidsalze, Gelatine, Casein etc. entsprechen den Forderungen der Theorie. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1279—1300. November. [17/9.] 1919. Bristol, Univ. Chem. Department.)

POSNER.

James William Mo Bain und Millicent Taylor, *Der Hydratationsgrad der Teilchen, welche die strukturelle Grundlage des Seifengels bilden; bestimmt durch Versuche über Adsorption und Aussalzung*. Wenn Seife durch Natriumhydroxyd in konz. Lsg. ausgesalzt wird, zeigt sich deutliche negative Adsorption von Natriumhydroxyd. Aus dem Betrag dieser Wrkg. läßt sich die Menge W. ableiten, welche in den festen Teilchen des Gels enthalten ist, und von der eingeschlossenen Lauge unterscheiden. Auf diese Weise wird gezeigt, daß Seifengel eine mechanische Mischung von Hydrat (oder Adsorptionsverb.) mit eingeschlossener Lauge ist. Der Hydratationsgrad wechselt folgendermaßen mit der Konz. der Lauge (Natriumpalmitat):

Lauge: 3,0-n. Adsorptionsverb.: Na-Palm.;	3,2 H <sub>2</sub> O. %	Fettsäure: 76,28
„ 2,5-n. „ „	4,4 „ „	71,67
„ 1,9-n. „ „	5,2 „ „	68,89
„ 1,5-n. „ „	6,5 „ „	64,81

Starker Druck erniedrigt den Hydratationsgrad beträchtlich. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1300—8. November. [17/9.] 1909. Bristol, Univ. The Chem. Department.)

POSNER.

R. A. Millikan, *Strahlung und Elektron*. Zusammenfassender Vortrag, mit besonderer Berücksichtigung der Ergebnisse von THOMSON, PLANCK u. EINSTEIN, vor der Sektion für Physik und Chemie des FRANKLIN-Institutes am 4/1. 1917. (Journ. Franklin Inst. 184. 337—51. Sept. 1917. Chicago.)

J. MEYER.

William Albert Noyes, *Die Elektronentheorie*. Elementare Darst. der Elektronentheorie und ihrer Bedeutung für die Chemie. (Journ. Franklin Inst. 185. 59—74. Januar 1918. [12/4. 1917.] Chem. Lab. d. Univ. Illinois.)

J. MEYER.

A. Boutaric, *Die Emission von Elektrizität durch weißglühende Körper*. Zweiter Teil. *Die Anwendungen* (vgl. Rev. gén. des Sciences pures et appl. 30. 171; C. 1919. III. 2.) Es werden die Grundzüge einiger App. beschrieben, bei denen die Elektrizitätsemission durch glühende Körper verwertet wird, so das FLEMMINGSche Ventil; das hieraus hervorgegangene Audion von LEE DE FOREST; Röhren, welche auf reiner Elektronenentladung beruhen; es wird dann eine mathematische Theorie der Röhren mit drei Elektroden und Füllung mit Edelgasen gegeben, woran sich eine Beschreibung einiger neuer Röhrenformen mit thermionischer Entladung schließt. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 30. 198—211. 15/4. 1919. Universität Montpellier.)

J. MEYER.

R. Ladenburg, *Die Elektronenanordnung in den Elementen der großen Perioden*. (Vgl. Naturwissenschaften [8] 5; C. 1920. I. 315.) Vf. bemerkt, daß er in seiner Arbeit bestimmte Resultate von BAERWALD über Unregelmäßigkeiten in der Atom-

volumkurve nicht berücksichtigt hat, weil sie ihm nicht rechtzeitig bekannt geworden sind. (Naturwissenschaften 8. 57. 16/1. 26/12. 1919. Breslau.) BYK.

Horace H. Custis, *Aktinometrische Untersuchungen*. (Journ. Franklin Inst. 184. 617—36, 849—84. — C. 1919. I. 208.) J. MEYER.

J. E. Lilienfeld, *Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. Röntgenspektren bei verschiedenen Entladungsbedingungen*. (Vgl. Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 105; C. 1920. II. 399.) Bei der Unters., an der F. J. KOCH mitgewirkt hat, hat Vf. die früher benutzte Absorptionsanalyse durch die Spektralanalyse ersetzt, die zuverlässigere Resultate liefert. Dabei ergab sich, was bei der älteren Methode nicht hervorgetreten war, daß unter Anwendung aller zurzeit zugänglichen Kriterien gleich erscheinender Scheitelwerte der Röhrenspannung nicht die Elektronendichte im Brennfleck allein, sondern ihre Änderung, sowie die Änderung der Röhrenspannung mit der Zeit für die Erregung der Röntgenstrahlen von Bedeutung ist. So werden die kontinuierlichen Anteile der Strahlung von *Mo* und *W* einander gleich, wenn mit Wechselstrom hoher Frequenz gearbeitet wird. Bei konstant gehaltener primärer Klemmenspannung am Transformator, aber bei zwischen 50 und 500 Perioden zunehmender Wechselzahl des benutzten Wechselstromes, ist die Grenzwellenlänge des Röntgenspektrums kontinuierlich nach dem hochfrequenten Ende zu verschoben. Auch wächst die Gesamtintensität der Strahlung ganz außerordentlich. Zum Zwecke des Vergleiches der Scheitelweite, sowie der Strom-, bzw. Spannungskurven bei verschiedenen Wechselzahlen ist ein im Hochvakuum arbeitendes Oszillographenrohr neuer Art gebaut worden. Von besonderem technischen Wert ist, daß die Röntgenröhren den für die Erregung der kürzesten Wellenlängen erforderlichen Beanspruchungen viel besser gewachsen sind bei hohen als bei niedrigen Wechselzahlen. Ein weiterer Vorzug ist, daß das Material des Antikathodenspiegels bei hohen Wechselzahlen der Erzeugung höherer Intensitäten der Röntgenstrahlung besser gewachsen ist als bei niedrigen Wechselzahlen. Der Quantenansatz ist durchaus nicht mit allen die Erregung der Röntgenstrahlen betreffenden Erfahrungen in Einklang zu bringen. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math. phys. Kl. 71. 113—44. 3/1. 1919. Dresden. Lab. d. Firma KOCH u. STERZEL.) BYK.

Richard Glocker und Willy Reusch, *Ein neues Röntgenstrahlendosimeter*. Der Rückgang des Milliamperemeterzeigers während der Bestrahlung kann durch Ursachen verschiedenster Art veranlaßt sein. Bei der üblichen Regenerierung auf gleichbleibenden Ausschlag des Milliamperemeters geht man dagegen von der unrichtigen Anschauung aus, daß die Änderung des Ausschlags einzig und allein durch eine Veränderung des Gasgehaltes der Röntgenröhre veranlaßt werde. Die Methode der Bestrahlung nach der Uhr, bzw. Regenerierung auf konstant gehaltenem Ausschlag des Milliamperemeters ist somit mit schwerwiegenden Fehlern behaftet. Vf. geben eine Methode an, die gestattet, den beschriebenen Fehler auszuschalten. Um nach der Uhr dosieren zu können, muß man die Röhre so betreiben, daß in gleichen Zeiten, z. B. in jeder Sekunde, genau die gleiche Dosis erteilt wird. Vf. beschreiben ein Instrument, das auf der Messung der Ionisation mittels Galvanometer beruht und die Sekundendosis direkt anzeigt. (Münch. med. Wchschr. 67. 181—83. 13/2. Stuttgart.) BORINSKI.

Ledoux-Lebard und Danvillier, *Über den Netzabstand des Calcits und seinen Einfluß auf die Bestimmung von  $h$* . Im Anschluß an eine vorhergehende Unters. der Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 788; C. 1920. I. 446) wird die PLANCKsche Konstante zu  $h = 6,5564 \pm 0,015 \cdot 10^{-27}$  berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 965—67. 24/11. 1919.) J. MEYER.

Erwin Freundlich, *Über die Gravitationsverschiebung der Spektrallinien bei Fixsternen. II. Mitteilung*. Vf. hatte in einer gleichbetitelten Arbeit (Physikal. Ztschr. 16. 115) gezeigt, daß es möglich ist, auf Grund einer statistischen Über-

legung den Durchschnittswert für die von der allgemeinen Relativitätstheorie geforderte Gravitationsverschiebung der Spektrallinien bei größeren Sterngruppen vom eigentlichen Dopplereffekt zu trennen. Es hatte sich dabei auch ergeben, daß gewisse Sterntypen, bei denen man im voraus einen solchen Effekt erwarten mußte, denselben in der Tat ausgesprochen zeigten, so daß dieser Effekt als systematische Verfälschung der Radialgeschwindigkeiten schon vor der Aufstellung der allgemeinen Relativitätstheorie festgestellt war. Faßt man die ruhenden Ca-Linien in den Spektren gewisser Sterne als durch eine weite Ca-Atmosphäre hervorgerufen auf, so läßt sich eine Rotverschiebung der Stern- gegenüber den Ca-Linien als Gravitationseffekt deuten. Man wird bzgl. M. und Entfernung der He-Sterne zwar durch die Annahme eines Gravitationseffektes zu überraschend großen M.-Werten, aber nicht zu Widersprüchen gegen sonstige Erfahrungen geführt. (Physikal. Ztschr. 20. 561—70. 15/12. [30/6.] 1919.)

BYK.

H. Deslandres, *Bemerkungen über die Konstitution des Atoms und die Eigenschaften der Bandenspektren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 593; C. 1920. I. 403.) In Fortsetzung der früheren Unterss. wird ausgeführt, daß die Frequenzen der Bandenmaxima Multipla einer entsprechenden infraroten Frequenz sind. Zur Erklärung dieser und ähnlicher Tatsachen wird angenommen, daß der Kern der Atome aus einem Zylinder mit kreisförmiger Basis besteht, der um seine Längsachse rotiert. Die Höhe dieses Zylinders ist bei den verschiedenen Atomen konstant, während der Durchmesser wechselt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 745—52. 3/11. [27/10.\*] 1919.)

J. MEYER.

H. Deslandres, *Bemerkungen über die Konstitution des Atoms und die Eigenschaften der Bandenspektren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 745; vgl. vorst. Ref.) Die verschiedenen Strahlen und Banden eines Spektrums lassen sich sehr gut durch die Gleichung:

$$\nu = [F(n p) \cdot m^2 + f_1 (n p) \cdot m] + \left[ \frac{B}{2} \cdot n^2 + b_1 n \right] - \left[ \frac{C}{2} \cdot p^2 + c_1 p \right] + K$$

wiedergeben, in der  $\nu$  die Schwingungszahl,  $m$ ,  $n$  u.  $p$  einfache ganze Zahlen,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  u.  $K$  aber Konstanten sind. Diese Gleichung, die bereits in den vorhergehenden Abhandlungen angewendet worden ist, wird von neuem erörtert. Dann werden die Bandenmaxima der Spektren des Stickstoffs, des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs, des Ozons daraufhin untersucht, ob ihre Frequenzen Multipla der infraroten Elementarfrequenz  $d_1 = 1062,5$  sind, was sehr angenähert zutrifft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1365—71. 29/12. 1919.)

J. MEYER.

G. Ribaud, *Beitrag zur Untersuchung der Absorption des Lichtes durch Gase*. Eine Zusammenfassung früherer Unterss. des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 900. 157. 1065; C. 1913. I. 8. 1914. I. 331, RIBAUD u. WOOD, Philos. Magazine [6] 27. 1009; C. 1914. II. 456). (Ann. de Physique [9] 12. 107—226. September-Oktober 1919.)

J. MEYER.

Wilder D. Bancroft, *Grundlinien der Kolloidchemie. I. Adsorption von Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen*. Auf Grund eines umfassenden Literaturnachweises wird ein Überblick und eine Erörterung der Adsorption von Gasen und Dämpfen durch feste Stoffe, der katalytischen Wrkg. von festen Stoffen auf Gase, der Adsorption von Gasen und Dämpfen durch Fll., von Fll. durch Fll. und durch feste Stoffe und schließlich von festen Stoffen durch fl. und durch feste Stoffe gegeben. (Journ. Franklin Inst. 185. 29—57. Januar 1918. CORNELL-Univ.)

J. MEYER.

A. M. Williams, *Die Adsorptionsisotherme bei geringen Konzentrationen*. (Vgl. Elektrochem. Ztschr. 21. 177; C. 1915. I. 342.) Nach einer eingehenden Erörterung

der Adsorptionsgleichung  $a = a_0 c^n$ , in der  $a$  die adsorbierte Menge, und  $c$  die Gleichgewichtskonz. des gel. Stoffes bedeuten,  $a_0$  u.  $n$  aber Konstanten sind, wird

an der Hand des vorliegenden Versuchsmaterials es als wahrscheinlich hingestellt, daß dieses Adsorptionsgesetz für sehr geringe Adsorptionen die Form  $a = \sigma_0 c$  annimmt, und zwar sowohl für Lsgg., als auch für Adsorptionen von Gasen durch feste Stoffe. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in Lsgg. nicht nur der gel. Stoff, sondern auch das Lösungsmittel selbst adsorbiert werden kann, und unter Benutzung der oben genannten Form der Adsorptionsgleichung für sehr kleine Adsorptionen vermag Vf. dann die allgemeine Form der Adsorptionskurven abzuleiten. Diese  $a-c$ -Isotherme stimmt mit den Ergebnissen anderer Forscher genügend überein. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 39. 48—55. 26/5. 1919. [29/10. 1918.].)

J. MEYER.

W. Mason, *Flammengeschwindigkeit in brennbaren Gasen*. Nach MORGAN (Engineering 108. 535; C. 1920. I. 193) ist die Geschwindigkeit einer Flamme in einem Gasgemische proportional dem erzeugten Drucke. Diese Annahme bezieht sich wahrscheinlich auf geschlossene Röhren und kann für diese zutreffen, wenn deren Durchmesser klein ist. Für offene Röhren trifft diese Annahme aber nicht zu, wie die zahlreichen, hierüber vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen. Nach MALLARD und LE CHATELIER ist die Geschwindigkeit einer Flamme in einem gegebenen brennbaren Gase unmittelbar der Verbrennungswärme proportional. (Engineering 108. 797—98. 12/12. [5/12.] 1919. Home Office Experimental Station, Eskmeale, Cumberland.)

RÜHLE.

## B. Anorganische Chemie.

Fritz Ephraim, *Zur Nomenklaturfrage anorganischer Verbindungen*. Vf. empfiehlt die chemische Formel als beste Bezeichnungsweise, die die Nomenklatur für anorganische Verbb. überflüssig macht. (Chem.-Ztg. 44. 165. 24/2. Bern.) JUNG.

W. P. Jorissen, *Joseph Black, Petrus Driessen und andere über Magnesia alba*. Die von den genannten Chemikern beschriebenen Herstellungsweisen der Magnesia alba, sowie ihre Verss. damit werden ausführlich besprochen und mit anderen älteren Beschreibungen verglichen. (Chem. Weekblad 16. 1579—89. 27/12. [Dez.] 1919. Leiden.)

HARTOGH.

Paul Schreiber, *Eine genaue Formel für die Sättigungsspannung des Wasserdampfes zwischen 0 und 50°*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 20. 496; C. 1920. I. 61.) Vf. führt in die früher angegebene Formel für die Sättigungsspannung des Wasserdampfes ein Korrektionsglied ein. (Physikal. Ztschr. 20. 521—23. 15/11. [26/8.] 1919. Dresden.)

BYK.

David Leonard Chapman und John Reginald Harvey Whiston, *Die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff. Der Einfluß der Masse*. Die Ergebnisse der Vf. stimmen im allgemeinen mit den inzwischen von BODENSTEIN und DUX (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 297; C. 1914. I. 9) veröffentlichten Ergebnissen überein. Nicht bestätigt fanden die Vf. in vorliegender Arbeit die Ergebnisse über den Einfluß der Chlorkonzentration auf den Betrag der Umsetzung. Sie finden, daß innerhalb weiter Konzentrationsgrenzen der reagierenden Gase der Betrag der HCl-Bildung sehr angenähert durch den Ausdruck  $\frac{K \cdot J \cdot [Cl_2]}{[O]}$  wiedergegeben wird,

oder, da  $J \cdot [Cl_2]$  der pro Sekunde absorbierten Strahlung proportional ist, daß der Betrag der HCl-Bildung nahezu direkt proportional der absorbierten Strahlung und umgekehrt proportional der Sauerstoffkonz. ist. Dies Ergebnis läßt sich leicht durch die Hypothese von CHAPMAN, BURGESS, GEE und UNDERHILL erklären. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1264—69. November. [13/10.] 1919. Oxford, Jesus College. The Sir LEOLINE JENKINS Lab.)

POSNER.

E. Moles, *Über die kritischen Konstanten (im Anschluß an eine Veröffentlichung von W. R. Fielding)*. Kritische Temperatur der Bromwasserstoffsäure. Nach einer

Bemerkung von W. R. FIELDING (Chem. News 117. 379) ist die kritische Temp.  $T_c$  der Elemente und der anorganischen Verbb.  $T_c = (T_s \cdot 1,714) + 3,3$ , wo  $T_s$  die Siedetemp. unter 760 mm Druck ist. Es wird gezeigt, daß diese Gleichung gegenüber der GULDBERG GUYESchen Formel  $T_c/T_s = 1,5$  zurücktritt. Eine Berechnung von  $T_c/T_s$  für eine Anzahl anorganischer Elemente u. Verbb. zeigt, daß alle Stoffe mit Ausnahme der Wasserstoffverbb., bei denen  $T_c/T_s$  im Mittel gleich 1,73 ist, für  $T_c/T_s$  den Wert 1,56 liefern. Sehr auffallend ist die Konstanz dieses Verhältnisses bei den halogenisierten KW-stoffen.

FIELDING hat dann noch eine Beziehung aufgestellt, nach welcher für die anorganischen Verbb.  $\frac{T_c - X}{\sqrt{P_c}} = K$  ist.  $K$  und  $X$  sind Konstanten, die für jede Gruppe von Stoffen verschieden sind. Für die Elemente z. B. ist  $\frac{T_c - 236,2}{\sqrt{P_c}} = 70,9$ . Eine Prüfung der FIELDINGSchen Beziehung beweist aber die Unhaltbarkeit dieser Formel.

Zur Best. der kritischen Temp. des HBr wurde die Methode von NATTERER in der CENTNERSZWERSchen Abänderung benutzt. Aus fünf Verss. ergab sich für die kritische Temp. des HBr der Wert  $89,80^\circ$ , eine Zahl, die um  $1,5^\circ$  von der Zahl ESTREICHERS abweicht. Diese Abweichung ist wohl auf eine Verunreinigung des ESTREICHERSchen HBr zurückzuführen. Die Regel von GULDBERG-GUYE führt mit dem absol. Kp.  $204,5^\circ$  zu dem Werte  $204,5 \cdot 1,74 = 355,8^\circ$ , während  $362,8^\circ$  gefunden wurde. Der von FIELDING berechnete Wert ist  $340^\circ$ . Der kritische Druck wird nach verschiedenen Formeln zu ungefähr 84 Atmosphären berechnet. (Journ. de Chim. physique 17. 415—24. 30/11. [20/9.] 1919. Madrid. Lab. für physik. Untersuchungen.)

J. MEYER.

Eugene Wourtzel, *Über die Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im gasförmigen Zustande.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1397; C. 1920. I. 450.) Während das chemische Verhalten eines gasförmigen Gemisches von NO und NO<sub>2</sub>, auf die Anwesenheit von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schließen läßt, geben die Dichtemessungen die es Gasgemisches bisher keinen Anhaltspunkt dafür. Vf. hat deshalb die Kontraktion gemessen, die beim Vermischen von gasförmigem NO und NO<sub>2</sub> auftritt. Obwohl die Kontraktion nur sehr gering ist, konnte sie doch mit Sicherheit festgestellt werden. Es wird auf Grund der experimentellen Daten berechnet, daß das Gasgemisch unter dem Drucke einer Viertelatmosphäre gegen 2,5% N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält. Wird diese kleine Menge Salpetrigsäureanhydrid z. B. durch Alkali entfernt, so bildet sie sich sehr rasch aus den beiden anderen Gasen nach, so daß das Gasgemisch zu reagieren scheint, als ob es vollständig aus N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestünde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 109—11. 12/1.)

J. MEYER.

William Henry Engels, *Über die Wasserstoffgewinnung aus Kohlenoxyd und Kalkhydrat und die Beschleunigung der Wassergasreaktion durch Eisen.* Die von MERZ und WEITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 720 [1880]) gefundene Umsetzung von CO über gelöschten Kalk zu Wasserstoff verläuft in der Hauptsache über das Calciumhydroxyd; daneben findet auch die Wassergasreaktion statt. Für die Verwendung dieser Rk. für die technische Herst. von Wasserstoff aus Wassergas ergibt sich: 1. Als Reaktionstemp. ist eine Temp. zu wählen, die unterhalb des von J. JOHNSTON (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 740; C. 1909. I. 1305.) bei  $547^\circ$  gefundenen Zersetzungspunktes des Ca(OH)<sub>2</sub> liegt, am besten ca.  $500^\circ$ . 2. Ein höherer Wasserdampfzusatz zu dem Wasser-Gasgemisch, als der Dampftension des Ca(OH)<sub>2</sub> bei der betreffenden Reaktionstemp. entspricht, ist zwecklos und wegen der Verdünnung der Reaktionsgase zu verwerfen. — Die B. von H aus Kalkhydrat und CO wird durch die Anwesenheit von Eisen infolge einer Beschleunigung der Wassergas-

reaktion beschleunigt. Die erreichte Beschleunigung beträgt etwa das Elffache, doch dürfte hiermit das Maximum noch nicht erreicht sein. Mit Hilfe von Eisen als Katalysator wurde weiter die Konstante des Wassergasgleichgewichtes in dem Temperaturgebiet von 400–900° bestimmt. Die gefundene Kurve schließt sich der von HABER (Thermodynamik technischer Gasreaktionen S. 294) nach den HAHNSchen Verss. berechneten sehr gut an. Die thermodynamisch unbestimmte Konstante wird nahezu Null. Es wird dargelegt, daß, da das Wassergasgleichgewicht sich über Eisen einstellt, das Gleichgewicht zusammengesetzt gedacht werden kann aus den beiden Teilgleichgewichten:  $\text{CO}-\text{CO}_2$ , u.  $\text{W.-Dampf}-\text{H}_2$  über Eisen und seinen Oxyden. Die Ergebnisse der Verss. von PREUNER (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 385; C. 1904. I. 1120) sind mit den vom Vf. angestellten nicht in Übereinstimmung zu bringen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 62. 477–83. 23/8. 493–500. 30/8. 1919.) PFLÜCKE.

**G. Tammann**, *Das Zustandsdiagramm von Kalium-Natriumchlorid und ihre Ätzfiguren*.  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  bilden bei Temp. zwischen 660 und 500° eine lückenlose Mischkristallreihe. Da weder das eine, noch das andere Salz einen Umwandlungspunkt besitzen, können die Vorgänge bei der Abkühlung ihrer Mischkristalle nur als eine Entmischung gedeutet werden. Es sollten dann mit sinkender Temp. zwischen den Molekülen des  $\text{KCl}$  oder denen als  $\text{NaCl}$  die Attraktionskräfte wachsen oder die zwischen den  $\text{KCl}$ - und  $\text{NaCl}$ -Molekülen wirkenden Kräfte stark abnehmen. Die an beiden Arten von Kristallen bei gewöhnlicher Temp. beobachteten Ätzfiguren weisen darauf hin, daß die den  $\text{KCl}$ -Kristall zusammenhaltenden Kräfte sich von denen des  $\text{NaCl}$ -Kristalles wesentlich unterscheiden, oder daß, in bestimmterer Formulierung, im  $\text{KCl}$ -Kristall gewisse Gitterbezirke fester miteinander zusammenhängen, während im  $\text{NaCl}$  solche Unterschiede nicht bestehen. Überraschend ist, daß trotz dieses Verhaltens der Ätzfiguren die Röntgenanalyse für beide Kristalle das gleiche Gitter gibt. Vf. diskutiert dann eine Möglichkeit für das Verständnis der Ätzfigur auf Grund der atomistischen Gitterstruktur. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919. 422–27. 4/7. 1919.) BYK.

**Carl Benz**, *Zur Photochemie des Thallochlorids*. Die Lichtempfindlichkeit des Thallochlorids wurde neuerdings angezweifelt (ABBEGGS Handb. der anorg. Chem. III, 422). Die Unterss. des Vfs. ergaben, daß ganz reines  $\text{TlCl}$  durch Lichtbestrahlung ein dunkelfarbiges *Photochlorid* liefert, daß aber bei Fällung des  $\text{TlCl}$  mit  $\text{HCl}$  die geringsten zurückbleibenden  $\text{HCl}$ -Spuren die Photochloridbildung unterbinden. Gewisse Metallsalze,  $\text{NH}_3$ , Äthylamin u. a. organ. Stoffe wirken als kräftige Sensibilisatoren. — Belichtung von Thallochlorid unter Wasser. Bei Verwendung von reinem  $\text{TlCl}$  verläuft die Lichttrk. analog der Photolyse des  $\text{AgCl}$ , nur etwas langsamer. Mit Metallchloriden aus l. Thalloalzen gefälltes  $\text{TlCl}$  färbte sich hierbei graubraun, dann tief graubraun, schließlich schwarzbraun. Die Art des zur Darst. des  $\text{TlCl}$  verwandten Thalloalzes ist ohne Einfluß. Manche im ersten Belichtungsstadium beobachtete Farbennuancen dürften dagegen von der Natur des mit dem  $\text{Cl}$  ursprünglich verbundenen Metalles abhängig sein. Die mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{CaCl}_2$  gefällten Thallochloride erhielten bei Belichtung eine mehr gelbe Nuance. Die mit  $\text{CsCl}$  und  $\text{RbCl}$  gefällten Präparate wurden im ersten Belichtungsstadium lilarosa, solche mit  $\text{LiCl}$  lila, gingen aber später in die n. Farbenskala über.  $\text{Cl}$  wird bei der Belichtung von  $\text{TlCl}$  nicht frei. Die mit  $\text{HCl}$  gefällten Thallochloride bilden gleichfalls Photochloride, wenn keine Säurespuren zugegen sind. Die mit überschüssiger  $\text{HCl}$  gefällten Thallochloride färben sich etwas langsamer, als die mit Metallchloriden hergestellten Präparate. Das mit der ber. Menge  $\text{HCl}$  gefällte Prod. färbte sich rascher, als das mit überschüssiger  $\text{HCl}$  hergestellte Präparat. Daß es sich bei den belichteten Präparaten um Thallophotochloride handelt, beweist das Verh. gegenüber  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$ , da nicht sofortige Lsg. des Metalles eintritt. Bei



der Behandlung der unter W. belichteten Thallophotochloride tritt eine Aufhellung zu Grau ein. In den belichteten Prodd. wird daher ein Teil des Tl durch HCl in reines TlCl zurückgeführt, während ein Teil mit TlCl eine durch HCl nicht zerstörbare Additionsrk. eingeht. Mit  $\text{HNO}_3$  erhält man gelbe Thallothallichloride u. beim Erhitzen  $\text{TlCl}_2$ . Beim Kochen der Photochloride mit W. u. Abkühlen scheiden sich über dem Photochlorid gelbe Blättchen von Thallothallichloriden ab, ein Zeichen, daß bei der Belichtung Cl frei wird, und auf TlCl oxydierend einwirkt. Trockenes TlCl wird ohne Rücksicht auf dessen Herst. bei der Belichtung grau-lila, graubraun und braun (kein Cl-Geruch), ohne schwarzbraun zu werden, wie bei der Belichtung unter W. — Unter HCl belichtet, verändert sich TlCl äußerlich nicht. Erst nach sehr langer Zeit setzen sich gelbe Krystalle von Thallothallichlorid ab. Es genügen Spuren von HCl, um die Photochloridbildung zu hindern. Vollständig war die Umsetzung des TlCl zu  $3\text{TlCl} \cdot \text{TlCl}_2$  in keinem Falle.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hemmen ebenfalls die Photochloridbildung. Mit überschüssiger HCl gefälltes, trockenes TlCl verhält sich bei der Belichtung zunächst, wie unter W.; bei fortgesetzter Bestrahlung tritt aber Photochloridbildung ein. — Bei der Belichtung von TlCl unter  $\text{NH}_3$ , Äthylamin, von organ. Fl. wie A., Glycerin, Toluol, Xylol, Pyridin tritt Schwarzfärbung ein ohne Rücksicht auf die Darstellungsweise, jedoch sind auch hierbei konstante Intensitätsunterschiede wahrnehmbar. Das mit Alkalichloriden gewonnene TlCl veränderte sich bei Belichtung unter  $\text{NH}_3$  ebenso rasch wie AgCl, unter Äthylamin noch schneller als AgCl. Bei fortgesetzter Besonnung von Tl unter  $\text{NH}_3$  oder Äthylamin hellt sich die Farbe zu Grau auf, wohl infolge vermehrter B. von Tl. Bei Konz. der Lsg. erscheinen Krystalle von Thallothallichlorid.  $\text{NH}_3$ , Äthylamin usw. wirken also als Verstärker der photochemischen Zers. von TlCl. Werden die unter  $\text{NH}_3$  usw. erhaltenen tiefschwarzen Prodd. mit HCl behandelt, so erfolgt keine Aufhellung zu Grau, die Zers. ist also durchgreifender gewesen, als bei den unter W. und trocken belichteten Thallochloriden. Mit konz.  $\text{HNO}_3$  bilden dagegen die tiefschwarzen Prodd. gelbes Thallothallichlorid, mit verd.  $\text{HNO}_3$  tritt die Aufhellung langsam ein. Die unter  $\text{NH}_3$  erhaltenen Endprodd. haben das Aussehen von Kalomel. Sensibilisierend, wenn auch nicht so stark, wirken ferner gewisse anorgan. Salze, besonders Carbonate. Auch Thallobromid wird bei der Belichtung im trockenen Zustande oder unter W. grau und schließlich schwarzbraun. Bei Thallojodid ist die Bräunung geringer. (Helv chim. Acta 2. 704—17. 1/12. [18/10.] 1919. Lugano.)

SCHÖNFELD.

Fr. Fichter und Chr. Schölly, Das Verhalten von Cercarbid gegenüber Stickstoff. Bei der Unters. des Berylliumnitrids (FICHTER, BRUNNER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 93. 84; C. 1915. II. 1281) wurde gefunden, daß vom Methan abgeleitete Carbide mit N unter B. von Nitrid und Abscheidung von Kohle reagieren. Im Gegensatz dazu geben die „Acetylde“ von Li, Ca, Sr, Ba mit N Cyanide und Cyanamide. Es wurde nun das Verhalten von Cercarbid,  $\text{CeC}_2$ , geprüft. Die Darst. des Cercarbids wurde im elektrischen Vakuumofen unter Verwendung eines Kohlenrohrs durchgeführt. Es zeigte sich, daß ein Gemisch von Cerdioxid u. Zuckerkohle, auch wenn es zu Pastillen gepreßt war, beim Anheizen infolge der Gasentw. zerstäubt. Die Reagenzien wurden deshalb in ein Graphitröhrchen gebracht, das mit einem fein durchlöcherten Deckel verschlossen war. Das Verhältnis  $\text{CeO}_2 : \text{C}$  müßte nach MOISSAN ( $\text{CeO}_2 + 4\text{C} = \text{CeC}_2 + 2\text{CO}$ ) auf 1 Mol.  $\text{CeO}_2$ , 4 At. C betragen. Nach DAMIENS (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 214; C. 1913. II. 1120):  $2\text{CeO}_2 + \text{C} = \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}$ ;  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 9\text{C} = 2\text{CeC}_2 + 3\text{CO}$ ;  $2\text{CeC}_2 = 2\text{CeC}_3 + 2\text{C}$ , sind aber 5 g-At. C auf 1 Mol.  $\text{CeO}_2$  erforderlich. Die besten Resultate erzielten Vff. mit 6C auf 1  $\text{CeO}_2$ . Um die günstigste Temp. festzustellen, wurde der Gehalt der Prodd. gasvolumetrisch bestimmt. Verss. ergaben, daß das Gasvolumen etwas abhängig ist von der Menge des W., mit dem das Carbid zusammenkommt. Das Gasvolumen

erreichte nicht den von DAMIENS angegebenen Wert von 121,01 ccm pro Gramm Carbid, sondern höchstens 85,8 ccm. Das Maximum der Carbidausbeute wird bei 1600° erzielt, wobei die Zeit nach Ablauf von 10 Min. nur noch von geringer Bedeutung ist. Das Carbid bildet gelbbraune Kryställchen, die an der Luft rasch zu einem braungrünen Pulver zerfallen. Bei etwa 1800° schm. das Carbid, und man erhält erstarrte, metallglänzende, durch Graphit grau gefärbte Tropfen. In Übereinstimmung mit DAMIENS fanden Vff., daß die Anwendung von verd. HCl statt H<sub>2</sub>O die Gasausbeute etwas vergrößerte. Das Material enthielt (nach der Gasausbeute) 70—71% Carbid; der Rest ist Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Kohle. Ein Präparat enthielt 59,54% CeC<sub>2</sub>, 29,72% Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,73% C. — Einw. von Stickstoff. Infolge der Empfindlichkeit des Carbids mußte der N direkt in dem Graphitröhrchen, in dem das Carbid hergestellt wurde, zur Einw. gebracht werden. Das Carbid wurde mit O-freiem N 45 Min. auf 1250° erhitzt, dann unter absol. A. gebracht und die KW-stoff-Entw. durchgeführt (Zers. mit HCl); die saure Lsg. wurde von der Kohle abfiltriert und mit NaOH das NH<sub>3</sub> ausgetrieben. Der Rückstand diente zur Cerbest. Aus der Analyse folgte, daß sich nur Nitrid gebildet hat und keine C u. N enthaltenden Verb.: CeC<sub>2</sub> + N = CeN + 2C. — Unter denselben Bedingungen wurde NH<sub>3</sub> mit Ceracid in Rk. gebracht. Auch bei dieser Rk. entsteht ausschließlich *Cernitrid*, der Umsatz verläuft aber unvollkommener und langsamer als mit N. Daß das Carbid nicht gleichzeitig mit H unter B. von Cerhydrid reagiert hat, wurde durch besondere Verss. erwiesen. (Helv. chim. Acta 3. 164—72. 1/2. 1920. [10/10. 1919.] Basel, Anorg. Abt. Chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.

F. P. Venable und I. W. Smitley, *Zirkonylverbindungen mit Oxyhalogensäuren*. Es sind mehrere basische *Zirkonyljodate* hergestellt. Die Zus. der erhaltenen Verb. ist aus der Tabelle ersichtlich:

Herstellung	Formeln		Mole hydrolysiert auf 1000
	mit H <sub>2</sub> O	ohne H <sub>2</sub> O	
1. Aus konz. Lsgg. ausgefällt; ungewaschen . . . . .	ZrO(OH) <sub>2</sub> · 2ZrO(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zr <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (JO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	334
2. Aus verd. Lsgg. ausgefällt; ungewaschen . . . . .	5ZrO(OH) <sub>2</sub> · 8ZrO(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zr <sub>13</sub> O <sub>18</sub> (JO <sub>3</sub> ) <sub>18</sub>	385
3. Aus verd. Lsgg. ausgefällt; mit k. W. gewaschen . . .	3ZrO(OH) <sub>2</sub> · 4ZrO(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zr <sub>7</sub> O <sub>10</sub> (JO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>	431
4. Aus verd. Lsgg. ausgefällt; mit 20 l h. W. gewaschen	2ZrO(OH) <sub>2</sub> · ZrO(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zr <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	667
5. Aus verd. Lsgg. ausgefällt; mit 30 l h. W. gewaschen	3ZrO(OH) <sub>2</sub> · ZrO(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zr <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	750

Das n. Zirkonyljodat, ZrO(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, konnte durch Einw. von Jodsäure auf Zirkonylchlorid nicht erhalten werden. — *Zirkonylperchlorat*, 4ZrO(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · ClO<sub>4</sub>H, resultiert durch Einw. einer 30%ig. Perchlorsäurelsg. auf Zirkonylhydroxyd. Die Verb. läßt sich ohne Hydrolyse umkrystallisieren. 2 Mol. der Verb. lösen beim Erwärmen 2 Mol. Zirkonylhydroxyd, unter B. der Verb. ZrO(OH)<sub>2</sub> · 9ZrO(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, die ebenfalls krystallinisch ist. Durch Lösen in W. und Umkrystallisation resultiert das Perchlorat. — *Basisches Zirkonylchlorat*, ZrO(OH)<sub>2</sub> · 3ZrO(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. durch Zugabe einer Kaliumchloratlsg. zu einer k., konz. Lsg. von Zirkonylperchlorat. Die Verb. ist sehr wenig stabil. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1722—27. Nov. [23/7.] 1919. Chapel Hill, University of North Carolina, Dept. of Chem.) STEINHORST.

Mil. Z. Jowitschitsch, *Chromichromat*, CrO<sub>3</sub> · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O. Durch Auflösen von *Chromioxyd* in HNO<sub>3</sub> (vgl. JOWITSCHITSCH, Monatshefte f. Chemie 33. 1; C. 1912. I. 1090) und Eindampfen erhält man nach Lösen in W. eine gelbe Fl., aus der NH<sub>3</sub> ein hellbraunes Prod. ausfällt. Nach Auswaschen und Trocknen zeigt

das tiefbraune Prod. einen auf  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  ziemlich gut stimmenden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt. Dieses Chromihydroxyd entwickelt indessen mit  $\text{HCl}$  gekocht Chlor. Obige Formel ist von der eines O-reicheren Chromihydroxyds  $\text{Cr}_2(\text{OH})_8 + \text{H}_2\text{O}$  nicht wesentlich verschieden. Eine Oxydation des Chromioxyds beim Auflösen in konz.  $\text{HNO}_3$  ist zweifellos. Von den beiden in Frage kommenden Formeln  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ist die zweite vorzuziehen. Das bei  $270^\circ$  getrocknete Prod. erhöht sein Gewicht beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , um diesen Zuwachs bei  $270^\circ$  wieder zu verlieren. Solche Prodd. sind tiefschwarz und färben beim Kochen mit W. dieses wie Chromsäure. Nach Entfernung der färbenden Anteile enthält der Rest noch viel O. Ein hydratisches Chromichromat ist bereits von SCHIFF (LIEBIGS Ann. 120. 207) beschrieben. — Umwandlung des Chromichromats in reinstes, normales Chromihydroxyd. Durch Zusatz von verd.  $\text{HCl}$  zu dem in W. suspendierten Chromichromat erhält man eine braune Lsg., welche beim Kochen ihre Farbe nicht ändert. Erst durch Einengen oder Zusatz von konz.  $\text{HCl}$  verwandelt sich die Farbe in Grün, und beim Kochen, schneller durch Alkoholzusatz, findet vollständige Reduktion statt. Zusatz von  $\text{NH}_3$  und Kochen bis zum Verschwinden des  $\text{NH}_3$ . Auswaschen, Trocknen unter Schutz vor Luft- $\text{CO}_2$ . — *Wasserfreies Chromichromat*,  $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Aus hydratischem Chromichromat gelangt man nicht zur wasserfreien Verb. Es wird beim Erhitzen grün und verwandelt sich größtenteils in Chromioxyd; es läßt oberhalb  $230^\circ$  das letzte Mol. W. nicht entweichen. Verdampft man dagegen die Lsg. von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{HNO}_3$  bis zum Verschwinden des  $\text{HNO}_3$ -Geruches und erhitzt die über  $\text{CaCl}_2$  getrocknete gelbbraune M. bei  $290^\circ$ , so erhält man die wasserfreie Verb. in Form einer porösen, braunen M., die 88,09—89,28 gegen 90,48%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  enthält. Das Prod. ist wohl mit dem von VAUQUELIN hergestellten Chromichromat identisch. Die Substanz wird von  $\text{NH}_3$ , Alkalicarbonaten, Alkalien und von sd. W. in Chromat und  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  verwandelt. (Helv. chim. Acta 3. 40—46. 1/2. 1920. [18/11. 1919.] Glion s/Montreux und Genf.) SCHÖNFELD.

Mil. Z. Jowitschitsch, *Zur Formel des Chromihydroxyds*. Über den Wassergehalt und die Modifikationen von hydratischem Chromioxyd bestehen sehr zahlreiche und sich widersprechende Angaben. Das normale hellblaue Hydrat hat nach Unters. des Vf. eine Kondensationsformel  $\text{Cr}_4(\text{OH})_8\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Cr}_4(\text{OH})_{10}\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$ , deren Mol. hier gerade das Doppelte von dem des bekannten Hydrats  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  ausmacht. Zu diesem Schluß ist Vf. durch 2 Rkk. geführt worden. Erstens durch die Löslichkeit des Chromihydroxyds in  $\text{NH}_3$ , wobei je nach der Natur der angewandten Chromisalze  $\text{NH}_3$  und Säurereste enthaltende Hydrate, Chromi-Ammoniak-Chlorid-, -Nitrat und -Sulfat erhalten werden. Die analytischen Daten dieser Verbb. stimmen auf die Formel eines 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltenden kondensierten Hydrates, in welchem die OH-Gruppen durch  $\text{NH}_3$  und Säurereste substituiert sind. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 34. 325; C. 1914. I. 1635.) Besser spricht zugunsten obiger Formel eine zweite Rk., die Absorption des Luft- $\text{CO}_2$  seitens des Chromihydroxyds. Trocken, hellblaues Chromihydroxyd wurde dem Luft- $\text{CO}_2$  ausgesetzt; es nahm nur so viel  $\text{CO}_2$  auf, als dem Verhältnis  $\frac{1}{2}\text{CO}_2 \cdot \text{Cr}_2(\text{OH})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  entspricht. (Helv. chim. Acta 3. 46—49. 1/2. 1920. [18/11. 1919.] Glion.) SCHÖNFELD.

C. R. Bohm, *Cer-Eisen und andere pyrophore Legierungen*. Es werden kurz die pyrophoren Eigenschaften der WELSBACHschen Cer-Eisen-Legierung, sowie ähnlicher Legierungen beschrieben. (Journ. Franklin Inst. 183. 369. März 1917. Nach Metal Record and Electroplater 3. 8. Januar 1917.) J. MEYER.

N. R. Dhar und G. Urbain, *Polarisationsspannungen und Konstitution der Kobaltkomplexe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1395; C. 1920. I. 452.) Die Polarisationsspannung eines komplexen Kobaltisalzes hängt nicht nur von der

Konstitution des Komplexes, sondern auch vom Charakter des Gegenions ab. So weist das Hexamminokobaltisulfat eine EK von 0,340 Volt auf, während beim entsprechenden Chlorid die EK 0,322 ist. Ersetzt man im Hexamminokobaltichlorid das Ammoniak durch W., so steigt die EK an. Im Dichlorotetramminokobaltichlorid hingegen fällt sie, wenn die Ammoniakmoleküle durch W. substituiert werden. Ersetzt man in den Monohalogenopentamminokobaltihalogenosalzen das nicht ionisierbare Halogen durch W., so wächst die Polarisationsspannung, während die Substitution des Cl durch Br oder durch J und die Substitution des Br durch J die Polarisationsspannung ebenfalls erhöht. In gleicher Weise wirkt der Ersatz des Cl durch die Nitrogruppe, und der Ersatz von 2 Cl durch die Carbonatgruppe. Zum Schluß werden die Polarisationsspannungen von isomeren und polymeren Kobaltisalzen gemessen. Mit zunehmendem Molekulargewichte wachsen die Spannungen leicht an, bleiben aber einander benachbart. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 106—8. 12/1.)

J. MEYER.

Stewart Byron Watkins und Henry George Denham, *Autokomplexe in Lösungen von Cuprichlorid und Cupribromid*. In gleicher Weise, wie in einer früheren Arbeit von DENHAM (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 641; C. 1909. I. 1465), wurde der Einfluß der Temp. und Konzentration auf die Überföhrungszahl wss. und alkoh. Lsgg. von Kupferbromid u. Kupferchlorid untersucht. Die Ergebnisse werden in Tabellen u. Kurven dargestellt. Steigende Temp. und Konz. bewirken ein deutliches Sinken der Überföhrungszahl des Kupferions, die in konz. Lsgg. dem Wert  $-1$  nahe kommt. In konz. Lsgg. konnte die B. l. Cupricprohaloid-salze an der Elektrode nachgewiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1269—79. November. [11/10.] 1919. Brisbane, Univ. of Queensland. Department of Chem.)

POSNER.

Paul Braesco, *Über die Ausdehnung der Kupfer-Antimon-Legierungen*. Die früheren Unterss. LE CHATELIERS (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1444) sind infolge der Entdeckung der Umwandlungspunkte einiger dieser Legierungen wiederholungsbedürftig. Die Best. des Ausdehnungskoeffizienten erfolgte in der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 343; C. 1919. I. 906) angegebenen Weise. Die Ausdehnungskoeffizienten zeigen zwischen 100 und 300° ein Maximum für eine Legierung mit 38,6% Sb, der Verb.  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  entsprechend. Zwischen dem Verhalten der abgeschreckten und der wieder angelassenen Legierung ist nur ein geringer Unterschied vorhanden. Für eine Legierung mit 50% Sb, der angeblichen Verb.  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  entsprechend, ist die Volumänderung gleich Null, so daß die Existenz dieser Verb. dadurch nicht bewiesen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 103—5. 12/1. 1920. [29/12. 1919.]

J. MEYER.

Lord Rayleigh †, *Periodische Fällungen*. In der durch den Sohn des Vfs. aus seinem Nachlaß publizierten Mitteilung gibt dieser zunächst eine Auffassung über das Wesen dieser periodischen Fällungen an, wonach sie durch die Schwierigkeit einer Fällung ohne Kondensationskern bedingt sein sollen. Verss. hat er selbst mit Fällung von Silberarseniat gemacht, sowie mit Krystallen, die er von G. HOOKHAM erhalten hat, wobei es sich um Reduktion von  $\text{CuSO}_4$  handelt. (Philos. Magazine [6] 38. 738—40. Dezember 1919.)

BYK.

Edwin F. Northrup, *Experimentelle Prüfung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes bei Änderungen des Aggregatzustands*. Es sollte geprüft werden, ob das Gesetz von WIEDEMANN und FRANZ, nach dem das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Wärme und für Elektrizität bei allen Metallen dasselbe ist, auch beim Übergang vom festen zum fl. Aggregatzustand gültig bleibt. Da die elektrische Leitfähigkeit beim F. keine Unstetigkeit aufweist, wurde die Wärmeleitfähigkeit des Zinns und des Wismuts unterhalb und oberhalb des F. bestimmt. Auch hier konnte keine Unstetigkeit beobachtet werden. Demnach gilt auch das WIEDEMANN-

FRANZsche Gesetz beim Übergang der Metalle vom festen in den fl. Zustand. (Journ. Franklin Inst. 184. 675—88. November [Mai] 1917. Princeton, N. J., Palmer Physical Laboratory.)

J. MEYER.

W. W. Coblenz und W. B. Emerson, *Das Reflexionsvermögen des Wolframs und des Stellits*. Es wurde das Reflexionsvermögen des W in dem Gebiete des Spektrums von  $0,5$  bis  $6 \mu$  mit dem des Ag nach einem neuen Verf. bestimmt, bei dem ein total reflektierendes Prisma gebraucht wurde. Dabei wurden 4 W-Proben in Form von ebenen, hochpolierten Spiegeln angewendet. Die Reflexion des W steigt von  $50\%$  bei  $0,5 \mu$  plötzlich auf  $90\%$ , bei  $2 \mu$  an. Bei  $0,8 \mu$  zeigen die Reflexionskurven des W-Proben eine Ausbuchtung. Eine ähnliche Ausbuchtung bei  $1,3 \mu$  zeigt das reine Metall, nicht aber eine unreine Probe. — Das Reflexionsvermögen des Stellits wächst von  $65\%$  im Sichtbaren auf  $88\%$  bei  $9 \mu$ . (Journ. Franklin Inst. 184. 307. August 1918. Auszug aus dem Scientific Paper Nr. 308 des U. S. Bureau of Standards.)

J. MEYER.

M. Luckiesh, *Das ultraviolette Spektrum des Wolframlichtbogens*. Eine Glasbirne, die mit einem Quarzfenster versehen war und Wolframelektroden enthielt, wurde mit Handelsargon, das  $20\%$   $N_2$  enthielt, bis zu einem Drucke von  $20$  cm Hg gefüllt. Der Lichtbogen, der mit  $0,3$  bis  $5$  Amp. erhalten wurde, wurde dann spektrographisch niedergelegt. Bei den niedrigsten Stromstärken ist die ultraviolette Energie zwischen  $200$  und  $300 \mu\mu$  verhältnismäßig schwach. Bei stärkeren Stromstärken, bis zu  $10$  Amp., kann das Spektrum zwischen  $300$  und  $400 \mu\mu$  als fast kontinuierlich betrachtet werden. Der Lichtbogen ist ziemlich beständig und für viele physikalische und chemische Zwecke brauchbar. (Journ. Franklin Inst. 185. 552—53. April 1918.)

J. MEYER.

Manne Siegbahn, *Über das Röntgenspektrum des Wolframs*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 37. 601; C. 1919. III. 467.) Zweck der Arbeit ist eine möglichst genaue und vollständige Ausmessung des W-Spektrums, das wegen der Verwendung des Metalles in den technischen Röhren als Antikathode von besonderem Interesse ist. Es wird über die Resultate an der K- und L-Reihe berichtet. Die L-Reihe wird gemeinschaftlich mit Nils Stenson untersucht. Nach SOMMERFELD läßt sich die L-Reihe in zwei Gruppen mit konstanten Frequenzdifferenzen teilen. Nach den Resultaten des Vfs. sind diese Differenzen nicht vollkommen konstant, sondern nehmen mit wachsender Wellenlänge ab. (Physikal. Ztschr. 20. 533—36. 1/12. [2/7.] 1919. Lund, Physik. Inst. der Univ.)

BYK.

Harry N. Holmes, *Die Bildung von Krystallen in Gelen*. In Übereinstimmung mit früheren Anschauungen wird angenommen, daß die Gele Zweiphasensysteme sind u. aus einem Netzwerk bestehen, dessen Kanäle mit Fl. gefüllt sind. Es wird die B. von Krystallen in derartigen Gelen untersucht, indem Wasserglas durch Versetzen mit Salzsäure in Kieselsäuregel verwandelt wird. Die Krystalle werden durch Aufeinanderwirken zweier Lsgg. erzeugt, von denen die eine der Kieselsäurelsg. vor dem Gelatinieren zugemischt ist, während die andere sich auf dem Gel befindet. Es wird angenommen, daß sich in den Kanälen des Gels zuerst ein amorpher, unlöslicher Nd. bildet, indem die obere Lsg. allmählich in das Gel hineindiffundiert. Dieser amorphe Nd. reguliert dann die Diffusionsgeschwindigkeit so, daß der sich neu bildende Nd. Zeit zur Krystallisation findet. Dieser krystallbildende Einfluß der verlangsamt Diffusion konnte festgestellt werden, indem Lsgg. von  $AgNO_3$  und  $K_2Cr_2O_7$  gegen einander durch eine Schicht Schwefelblumen diffundierten. Es entstanden so gute Silberdichromatkrystalle. Ebenso wie S wirkt Bariumsulfatpulver und Alundum. *Krystallisiertes Gold* konnte durch Diffusion von  $8\%$ iger Oxalsäurelösung in Kieselsäuregel mit  $1$  cem einer  $1\%$ igen Goldchloridlösung in  $25$  cem Gel erhalten werden. Wurde statt einer Wasserglaslsg. von der D.  $1,06$  eine solche von der D.  $1,16$  verwendet, so traten in dem Gel Gold-

schichten auf, die rot, blau und grün gefärbt waren u. kolloidales Gold enthielten. *Krystallisiertes Kupfer* wurde durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydratlg. auf verd.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. erhalten. In ähnlicher Weise wurden dann auch noch mehr oder weniger ausgebildete *Krystalle von Bleijodid, rotem Quecksilberjodid, schwarzrotem, basischem Mercurochlorid, Silbersulfat, Silberacetat und basischem Bleichromat* erhalten. In einer Trockenbatterie konnte die B. von mehrere Zentimeter langen *Krystallen aus  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$*  beobachtet werden, die infolge der langsamen Diffusion des  $\text{ZnCl}_2$  und des  $\text{NH}_3$  entstanden waren, das sich bei der Entladung der Zelle gebildet hatte. (Journ. Franklin Inst. 184. 743—73. Dezember. [26/7.] 1917. Oberlin College, Oberlin, Ohio.)

J. MEYER.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Johnsen, *Feuerschlagen*. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919. 416—21. — C. 1919. III. 1042.) BYK.

C. Viola, *Über die Gesetze von Curie und Haüy*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 167. 391; C. 1919. III. 699.) Vf. stellt den bisher nicht genügend betonten Zusammenhang der Gesetze von HAÜY u. CURIE klar. Beide sind identisch. Das Gesetz von CURIE über das Wachstum der Krystalle illustriert und bestimmt das Gesetz von HAÜY über die einfachen rationalen Indices der Flächen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. 421—28. [16/6. 1918.] BISTER.

P. Gaubert, *Übersicht über die neuen Mineralarten. — Colerainit*. (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 58; C. 1920. I. 361.) Wasserhaltiges Magnesiumsilicoaluminat von der Zus.  $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . D. 2,51. Härte 2,5—3. V. in den Drusen eines Pegmatitganges der Old Standard Mine, Black Lake Area und in der Union-Grube, Quebec, als farblose, durchsichtige, hexagonale Lamellen auf einer dichten Gangart von fast derselben Zus. (ENG. POITEVIN u. R. P. D. GRAHAM, Canada Dep. of Mines, Museum Bull. 27. 66. 28/2. 1918). — *Collbranit*. Ein sehr eisenreicher Pyroxen der Hedenbergitgruppe. Schwarze, nadelförmige, sternförmig angeordnete Krystalle, bisher für Ilvaît gehalten. V. Suan Mine, Hol Kol, Corea, in Marmor (D. F. HIGGINS, Econ. Geol. 13. 19). — *Gilpinit*. Wasserhaltiges Uran- und Kupfersulfat von der Zus.  $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . D.  $> 3,32$ . Härte 2. Blaßgrün bis kanariengelb. V. in Gilpin Co (Colorado) auf Kupfererz oder Uraninit zusammen mit Gips (E. S. LARSEN u. G. V. BROWN, Am. Min. 2. 75. [1917]). (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 224—26. [12/12. 1918.] BISTER.

P. Gaubert, *Übersicht über die neuen Mineralarten. — Cornelit*. Etwas Ashaltiges Kupfer-Kobaltphosphat, vielleicht hydroxylgruppen- oder fluorhaltig, von azurblauer Farbe. L. in  $\text{HCl}$ . V. in den Spalten eines Cu-haltigen Sandsteins von Katanga (CESÁRO, Annal. Soc. Geol. de Belgique, Anhang zu Bd. 39, und H. BUTGENBACH, Die Mineralien und Gesteine, Lüttich 1916). — *Racewinit*. Wasserhaltiges Al-, Fe- u. Ca-Silicat, ähnlich dem Chlorit, gewöhnlich in schwarzen MM. von Steinkohlenglanz, auf frischer Bruchfläche vorübergehend bläulichgrün. D. 1,94. Härte 2,5. W. wird in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temp. vollständig erst in der Hitze abgegeben, wobei das Krystallgitter sich nicht merklich verändert. Bei Behandeln mit kochender  $\text{HNO}_3$  wird das Mineral durchsichtig und braun. V. in der Grube Highland Boy in Bingham, Utah. Das Mineral stellt das letzte Prod. der hydrothermalen Umwandlung des Kalksteins dar, der in der Nähe von einem Porphyр durchbrochen ist. (A. N. WINCHELL, Economic Geology 13. 611. Dez. 1918). — *Oliverait*. Wasserhaltiges Zirkoniumtitanat von der Zus.  $3\text{Zr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Amorphe, schwarze M. Zersetzungsprod. des Euxenits von Santa Clara, in der Nähe von Tocantins (Minas Geraes). (T. H. LEE, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 47. 128). (Bull. Soc. franç. Minéral. 42. 134—36. [13/3.\* 1919.] BISTER.

**G. Ponte**, *Der Anhydrit in den von der Lava des Stromboli mitgerissenen Blöcken*. Die von der Lava des Stromboli mitgerissenen Gesteinsblöcke stellen eine blasige, doleritische M. dar, die zum Teil in ein weißliches Gestein umgewandelt ist. In den kleinen Höhlungen und Blasen sowohl des weißlichen Gesteins, wie des Dolerits, finden sich reichlich klare, glänzende, meist prismatische und häufig tafelförmige Anhydritkristalle mit stark abgerundeten Kanten. Die Spaltflächen nach der Basis zeigen perlmutterartigen, die nach der Vertikalfäche glasartigen Glanz. D. 2,981. Der Vers., durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen Luminescenz zu erregen, mißlang. Die Analyse ergab folgende Zus.: CaO 42,09, SO<sub>3</sub> 57,79, BaO 0,04, SrO 0,06, SiO<sub>2</sub> Spuren, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,02%. Der Anhydrit kann nicht durch direkte Pneumatolyse entstanden sein. Wahrscheinlicher ist, daß zunächst durch Einw. von HCl bei hoher Temp. auf Ca-Silicat CaCl<sub>2</sub> entstanden sei, und daß hierauf nachträglich Schwefelsäure eingewirkt habe. Die Frage, ob der Anhydrit und der Baryt sich in isomorpher oder in mechanischer Mischung befinden, ist noch nicht gelöst. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. 348—50. [16/12.\* 1917.] Catania, Min. Inst. d. Univ.)

BISTER.

**A. Lacroix**, *Die mineralogische und chemische Konstitution der Laven der Vulkane Tibestis*. Zunächst werden die vulkanischen Gesteine des Koussi (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1237; C. 1920. I. 7) beschrieben. Folgende Laven sind analysiert worden: 1. rhyolithischer Obsidian; 2. Syenit vom Tor von Yono; 3. Latit (Übergang zum Trachyt) von Yi Era; 4. grünlicher Trachyt; 5. porphyrischer Trachyt; 6. phonolytischer Bimsstein; 7. dichter Basanitoid von Lantal Kouroui; 8. basanitoid Schlacke. Diese Gesteine bilden eine sehr gleichförmige petrographische Reihe, in der mit einer Ausnahme der Na<sub>2</sub>O-Gehalt vor K<sub>2</sub>O vorherrscht. Typen mit viel freiem SiO<sub>2</sub> kommen nicht vor. In einigen finden sich Feldspatvertreter, und zwar sowohl in den hellen Gesteinen, wie in den sehr basischen. Trotz des Reichtums der hellen Typen an Alkali ist ihr Kalkgehalt ziemlich hoch. — Von den übrigen Gesteinen Tibestis sind untersucht und analysiert worden: 9. rhyolithischer Bimsstein von Daski; 10. rhyolithischer Obsidian von Zoumri; 11. obsidianischer Dellemite von Zoumri-Modra; 12. andesitischer Dacitoid, Oued Modra; 13. Andesit-Labradorit von Oued Modra; 14. Labradorit mit Labrador von Oyoudi, Plateau östlich von Zoumri. Diese Gesteine des größeren Tibesti nordöstlich von Koussi sind ziemlich verschieden von denen des Vulkans. Hier finden sich keine Typen mit fehlendem SiO<sub>2</sub> und keine Feldspatvertreter. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 401—7. [18/8.\* 1919.]

BISTER.

**Gustavo Cumin**, *Der Liparit des Montagnola bei Civitavecchia*. Mineralogische und chemische Beschreibung eines Liparits von dem bisher in der Literatur nur unter dem Namen „Monte Rozzo“ bekannten Hügel bei Civitavecchia. Der Liparit des Montagnola unterscheidet sich von den verwandten Gesteinen der Tolfa und des Sasso durch das Fehlen von Pyroxen und den geringen Gehalt an Kalk-Natronfeldspat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. 126—30. [20/8. 1918.] Rom, Mineral. Inst. d. Univ.)

BISTER.

**G.-B.-M. Flamand**, *Über die Entdeckung einer Steinkohlenlinse bei Port-Gueydon*. Vf. beschreibt eine schon vor ca. 10 Jahren untersuchte Steinkohlenlinse etwa 1 km nördlich von Port Gueydon, die sich über Sandsteinen u. Mergeln von Dellys findet, denen sie aber offenbar nicht angehört. Vielmehr scheint sie aus tiefer liegenden Schichten zu stammen. Analyse und Prüfungsergebnis der Kohle ist beigelegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 700—1. 20/10. [13/10.\*] 1919.)

BISTER.

**Jean Chautard**, *Das Aufsuchen der Petroleumlager*. Nach zusammenfassender Besprechung der Entstehung des Erdöls und der geologischen Verhältnisse der wichtigeren Öllager wird die Bedeutung der Kenntnis der Stratigraphie und der

Tektonik des zu durchsuchenden Terrains, sowie die praktische Ausführung der Versuchsbohrungen geschildert. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 30. 278 bis 285. 15/5. 1919.) BISTER.

J. W. Sale und W. W. Skinner, *Die vertikale Verteilung des gelösten Sauerstoffs und die Präcipitation durch Salzwasser in gewissen Flutwässern*. Es wird gezeigt, daß die unteren Schichten gewisser Flutwässer weniger gel. Sauerstoff enthalten als die oberen. Dies ist auf eine Schichtung des W. zurückzuführen, die durch die spezifische Schwere des nach unten strömenden Seewassers veranlaßt wird. Die Verarmung der unteren Schichten an O<sub>2</sub> wird durch natürliche Faktoren bewirkt und ist im September am größten. Die Fällung und Sedimentation von Stoffen unter dem Einflusse des Seewassers in Flutwässern wird graphisch dargestellt und auf die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Fischzucht hingewiesen. (Journ. Franklin Inst. 184. 837—48. Dezember [Juni] 1917. Washington, Wasserlaborat. des Bureau of Chemistry, U. S. Department of Agriculture.) J. MEYER.

Rose Stoppel, *Leitfähigkeit und Ionengehalt der Atmosphäre im geschlossenen Raum bei konstanten Licht- und Temperaturverhältnissen*. Die Beobachtungen sind durch eine Unters. der Vf. der periodischen Erscheinungen bei Pflanzen angeregt (Ztschr. f. Botanik 8. 609), bei denen sich gezeigt hatte, daß der sogenannte Pflanzenschlaf außer von dem Wechsel von Licht- und Temp.-Intensitäten von einem tagesperiodisch sich ändernden Faktor abhängt, der elektrischer Natur sein muß. Vf. vermutete in den Intensitätsschwankungen der Leitfähigkeit den Faktor, der den Schlaf der Blätter reguliert. Da die Periodizität der Leitfähigkeit in geschlossenen Räumen indes bisher noch nicht nachgewiesen war, hat Vf. sie experimentell untersucht. Der Arbeitsraum war ein Keller des Instituts für allgemeine Botanik in Hamburg, dessen nähere Lokalverhältnisse Vf. genau beschreibt. Die Leitfähigkeit wurde mittels eines ELSTER- und GEITELschen Al-Blatt-Elektroskops untersucht. Als Zerstreuungskörper diente ein 164 mm langer, 4 mm dicker geschwärzter Metallstab. Der Ionenaspirator war von dem freistehenden Elektroskop durch ein Brett getrennt, damit der durch den Aspirator erzeugte Luftstrom nicht direkt auf den Zerstreuungskörper wirkte. Es wurde nur die negative Leitfähigkeit, bezw. der negative Ionengehalt bestimmt. Die meteorologischen Bedingungen wurden mittels Thermometer, Barograph und eines selbstregistrierenden Psychrometers fixiert. Die Unterss. wurden in jedem Monat einige Tage in dauernder Dunkelheit und mehrere Tage bei konstantem Licht angestellt. Auch der Gang der durchdringenden Strahlung wurde im Versuchsraum einige Monate hindurch beobachtet. Die Intensität der Leitfähigkeit ergab bei dauernder Dunkelheit eine Tagesperiode. In den ersten Morgenstunden, meistens zwischen 2 und 4 Uhr, ist die Zerstreuung am größten, während im Laufe des Tages der niedrigste Wert erreicht wurde. Während der Lichtperiode war die Periodizität der Leitfähigkeit meist weniger ausgesprochen, die Schwankungen größer, und die Intensität besonders in den Wintermonaten eine erheblich gesteigerte. Weder die Schwankungen des Luftdruckes, noch der Temp. und Feuchtigkeit geben eine Erklärung für den rhythmischen Gang der Leitfähigkeitskurve. Die Ionenmenge zeigte in den Dunkelperioden im Winter ebenfalls einen tagperiodischen rhythmischen Wechsel in der Intensität. Im Sommer wurden die Kurven unregelmäßiger. Belichtung wirkt auf die Ionenmenge gerade umgekehrt wie auf die Leitfähigkeit. Der Elektrizitätsverlust im Ionenaspirator war während der Lichtperiode erheblich niedriger, die Schwankung geringer. Die Veränderung der Ionenbeweglichkeit durch das Licht muß sehr erheblich sein, um die gegensätzlichen Resultate bei der Best. der Leitfähigkeit und gleichzeitig des Ionengehaltes miteinander in Einklang zu bringen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919. 397—415. 28/3. [Januar] 1919. Hamburg, Inst. für allgemeine Botanik.) BYK.



A. Lacroix, *Über die Enstatitdacite der Gegend von Figeac und über eine dem Boninit analoge Enstatillava ohne Feldspat aus Madagaskar*. Das glasige, äußerlich einem glasigen Basalt sehr ähnliche Gestein der Gegend von Figeac ist schon früher, zuerst von MICHEL-LEVY (C. r. d. l'Acad. des sciences 108. 579) als Enstatitmelaphyr beschrieben worden. Es ist, in mehreren Typen, erneuten Analysen durch RAOULT unterworfen worden und muß nach dem Gehalt an freier  $\text{SiO}_2$  als Dacit angesprochen werden. Das paläozoische Gestein wird eingehend beschrieben und mit ähnlichen verglichen. Charakteristisch ist die Ggw. des rhombischen Pyroxens, das Fehlen oder die äußerste Seltenheit von monoklinen Pyroxenen. Aus der Gegend von Malepeyre ist indessen von THÉVENIN eine augitreichere Abart beschrieben worden. Auffällig ist, wie in dem ähnlichen Dacit des Ausbruchs des Pelée auf Martinique von 1902, die Existenz der freien  $\text{SiO}_2$ , neben Olivineinsprenglingen. — Die Unters. dieser Gesteine ist wieder aufgenommen worden zwecks Vergleichs mit einem Enstatitbasalt ohne Feldspat von Makobo (Madagaskar), der durch seinen Reichtum an Hypersthen große Ähnlichkeit mit dem ebenfalls feldspatfreien als Boninit beschriebenen Gestein der Bonininseln (Japan) hat. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 43—52. [14/3.\*] 1918.) BISTER.

J. Barthoux, *Cretaceische vulkanische Gesteine Ägyptens und des Sinai*. Beschreibung und Analysen einer Reihe von Gesteinen südlich Kosseir (Rotes Meer); ferner Basaltes des Sinai, der sich an die zwischen dem Sinai und der Hochfläche von Tih liegenden Sandsteine anschließt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 697 bis 699. 20/10. 1919.) BISTER.

## D. Organische Chemie.

Frédéric Reverdin, *Über die Benzoylierung einiger aromatischer Hydroxyl- und Aminoverbindungen*. Berichtigung. Auf Veranlassung von WEGSCHEIDER stellt Vf. fest (vgl. Helv. chim. acta 1. 205; C. 1919. I. 287), daß die von ihm beschriebene Benzoylierungsmethode mit Hilfe von Benzoestäuresäureanhydrid, bezw. Benzoessäure in Ggw. von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bereits von anderen Autoren angewandt wurde. (Helv. chim. Acta 2. 729. 1/12. [23/9.] 1919.) SCHÖNFELD.

Harry Hepworth, *Die Absorptionsspektren der Salpetersäureester des Glycerins*. Glycerin ist in n. wss. Lsg. bei 10 mm Schichtdicke völlig lichtdurchlässig. Die Veresterung eines OH mittels  $\text{HNO}_3$  ruft eine erhebliche allgemeine Lichtabsorption hervor, die durch weitere Veresterung nicht mehr erheblich geändert wird. In der Reihe Glycerin- $\beta$ -mononitrat, - $\alpha$ -mononitrat,  $\alpha,\gamma$ -dinitrat, - $\alpha,\beta$ -dinitrat, -trinitrat wächst die Lichtabsorption der wss. Lsg.;  $\alpha$ -Methylindinitrat absorbiert etwas stärker als das  $\alpha,\beta$ -Dinitrat. Eine zahlenmäßige Beziehung zwischen der Zahl der Estergruppen und dem Absorptionsgrad bei gleicher Verdünnung scheint nicht zu bestehen. Technisches Glycerintrinitrat absorbiert stärker als reines. Die labile, trikline Krystalle, F.  $2,0^\circ$ , und die stabile, Doppelpyramiden, F.  $13,1^\circ$ , Form des Glycerintrinitrats sind physikalische Isomere, denn in wss. Lsg. sind sie identisch. (Journ. Chem. Soc. London 115. 840—47. Juli [26/5.] 1919. Ardeer.) FRANZ.

Prafulla Chandra Rây, *Die Einwirkung von Mercuri- und Cuprichlorid auf Mercaptane und Verbindungen, die sich wie Mercaptane verhalten können*. Mercaptane liefern mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  gewöhnlich Verbb. der Zus.  $\text{R}_2\text{S}_2\text{PtCl}_4$ , in denen das Pt dreiwertig ist, da die Verdopplung der Molekel durch B. der Gruppe  $:\text{Pt}:\text{Pt}:$  sehr unwahrscheinlich ist; unter besonderen Bedingungen können Verbb. der Formel  $\text{R}_2\text{S}_2\text{Pt}$  mit zweiwertigem Pt entstehen. Aus  $\text{HgCl}_2$  und Thiocarbamid (vgl. ROSENHEIM, MEYER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 49. 13; C. 1906. I. 1605) entsteht das Derivat des  $\psi$ -Thiocarbamids,  $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{HgCl}]_2\text{HCl}$ , dessen HCl durch die basische Gruppe gebunden ist, denn die Verb. besitzt eine Dissoziation, die ungefähr so groß ist wie die des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Mit  $\text{PtCl}_4$  liefert Thiocarbamid die ent-

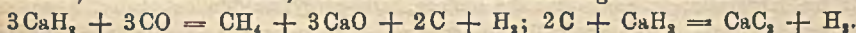
sprechende Verb.  $[(\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{S})_2\text{PtCl}_2]\text{HCl}$ , die nicht als ein Additionsprod. von Thiocarbamid und Platinchlorid (vgl. RATHKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 307) aufgefaßt werden kann, weil sonst durch die oxydierende Wrkg. des freiwerdenden Cl Formamidindisulfidhydrochlorid entstehen müßte, was jedoch nicht der Fall ist. Bei Einw. von  $\text{CuCl}_2$  auf Thiocarbamid wird unter Freiwerden von HCl Verb.  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CuCl}$  erhalten. Hiernach wird es sehr wahrscheinlich, daß aus  $\text{PtCl}_4$  und Thioacetamid (KURNAKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 25. 613) Verb.  $[(\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{S})_2\text{PtCl}_2]\text{HCl}$  entsteht. Thiosemicarbazid verliert bei der Rk. mit  $\text{PtCl}_4$  ein Mol.  $\text{NH}_3$ , wobei das Mercaptan von nebenstehender Konstitution gebildet wird, das dann Verb.  $[(\text{RS})_2\text{PtCl}]\text{HCl}$  liefert.



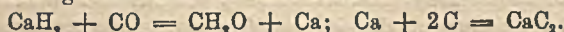
Experimentelles. Chlorplatinäthylmercaptid,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ClS}_2\text{Pt} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{PtCl}$ , aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in A. und Alkylmercaptan in A. bei stets überschüssiger  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , orangegelber Nd. — Platinöthylmercaptid,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{Pt} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Pt}$ , aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und überschüssigem Äthylmercaptan in A., gelber Stoff. — Bei Zusatz von verd. wss.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu einer konz. wss. Lsg. des K-Salzes von 2-Thiol-5-thio-4 phenyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol entsteht neben dem freien Mercaptan und dem entsprechenden Disulfid ein oranger Nd., der ein Gemisch der Verbb.  $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2)_2\text{Pt}$  und  $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2)_2\text{Pt}$  ist. — Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClS}_2\text{Pt} = \text{C}_2\text{H}_4 \langle (\text{S})_2 \rangle \text{PtCl} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SH}$ , aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und Dithioäthylenglykol in A., gelbbrauner Nd., der wahrscheinlich durch eine kleine Menge der Verb.  $\text{C}_2\text{H}_4 \langle (\text{S})_2 \rangle \text{PtCl}_2$  verunreinigt ist. — Verb.  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{Cl}_2\text{SHg} = [\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{HgCl}]\text{HCl}$ , aus Thiocarbamid und  $\text{HgCl}_2$  in W. oder A., weißer Nd. — Verb.  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Pt} = [(\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{S})_2\text{PtCl}_2]\text{HCl}$ , aus Thiocarbamid in Aceton und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , orangegelber Nd. — Verb.  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{ClSCu} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CuCl}$ , aus  $\text{CuCl}_2$  und Thiocarbamid in A., weißer Nd. — Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Pt} = [(\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{S})_2\text{PtCl}_2]\text{HCl}$ , aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und Thioacetamid in A., braungelber Nd. — Verb.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NClSCu} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CuCl}$ , aus  $\text{CuCl}_2$  und Thioacetamid in A., fast weißer Nd. — Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Pt} = [(\text{CHN}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]\text{HCl}$ , aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  u. Thiosemicarbazid in W., gelblichweißer Nd. (Journ. Soc. Chem. London 115. 871—78. Juli 1919. [21/6. 1918.] Calcutta, Univ. College of Science. Chem. Lab.) FRANZ.

A. Wohl und K. Bräunig, Die Darstellung von Glyoxal durch Einwirkung von Ozon auf Acetylen. Bei der Einw. von Ozon auf Acetylen entsteht Glyoxal. Der Vorgang läßt sich völlig gefahrlos durchführen, wenn die Gase in passender Verd. aufeinander einwirken. Besonders begünstigt wird der allmähliche Verlauf, wenn die Gase eine genügende Menge W. enthalten. (Chem. Ztg. 44. 157. 21/2. Danzig-Langfuhr und Zoplot.) JUNG.

S. Reich † und H. O. Serpek, Über einige Reaktionen des Calciumhydrids. Einw. von  $\text{CaH}_2$  auf CO. Nach MAYER und ALTMAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3074; C. 1908. II. 1243) vollzieht sich diese Rk. folgendermaßen:

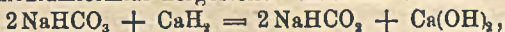


Vff. fanden, daß neben Methan u.  $\text{H}_2$  größere Mengen Formaldehyd entstehen. An die beiden Rkk. gliedert sich also als dritte an:

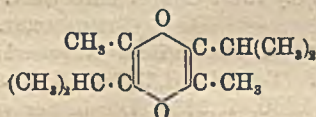


Vff. arbeiteten in der Weise, daß sie CO während 2 Stdn. über KOH, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. schließlich über  $\text{CaH}_2$  durchgeleitet haben; das  $\text{CaH}_2$  wurde auf dunkle Rotglut erhitzt.  $\text{CH}_2\text{O}$  wurde durch eine Reihe von Rkk. als solcher nachgewiesen. Mehr als 16% des CO verwandeln sich in  $\text{CH}_2\text{O}$ . — Einw. von  $\text{CaH}_2$  auf  $\text{CO}_2$  und Carbonate.  $\text{CaH}_2$  reagiert sehr leicht mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHCO}_3$  unter teilweiser B. von Formiaten (vgl. ERDMANN, v. D. SMISSEN, LIEBIGS Ann. 361. 32; C. 1908. II. 18). Ein inniges Gemisch von  $\text{CaH}_2$  u. Carbonat wird schwach erhitzt; die Rk. geht dann von selbst weiter. Nimmt man das Prod. in W. auf, so verbleibt

auf dem Filter viel  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , die Lsg. enthält das Formiat. Aus 7 g  $\text{NaHCO}_3$  wurden 0,7 g Ammoniumformiat hergestellt. Reaktionsverlauf:



bezw. zers. sich das Bicarbonat in Carbonat u.  $\text{CO}_2$ , u. eines dieser Prodd. reagiert dann mit  $\text{CaH}_2$ . Tatsächlich wurde aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fast dieselbe Ausbeute an Formiat erhalten. — *Einw. von  $\text{CaH}_2$  auf Stickstoff.* Reiner, aus  $\text{NaN}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  hergestellter N wurde über auf  $500^\circ$  erhitztes  $\text{CaH}_2$  geleitet; es bildet sich *Calciumnitrid*,  $3\text{CaH}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ . — 100 g *Aceton* wurden allmählich in 40 g  $\text{CaH}_2$  eingetragen. Lebhaftes Entw. von  $\text{H}_2$  und Erwärmung. Das Reaktionsprod. liefert zwei Hauptfraktionen: Kp.  $128-130^\circ$  und  $226-236^\circ$ . Erstere bestand aus *Mesityloxyd*. Die zweite Fraktion entspricht einer Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ , ( $4\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Die Verb. ist unl. in Bisulfitslg.; sie reagiert nicht mit Phenylhydrazin u. Semicarbazid; sie reagiert nicht mit Acetyl- u. Benzoylchlorid, mit Acetanhydrid u. Na. Addiert 4 At. Br. (in  $\text{CS}_2$ -Lsg.). Der Verb. könnte die nebenstehende Formel zukommen. — Erhitzt man während 3 Stdn. 30 g *Chinolin* mit 10 g  $\text{CaH}_2$  auf  $220^\circ$ , so bildet sich  $\beta,\beta$ -*Dichinolyl*. Beim Erhitzen von  $\text{CaH}_2$  mit *Pyridin* auf  $160$  bis  $165^\circ$  wurden kleine Mengen von Krystallen, F.  $54-56^\circ$ , erhalten. — Essigester, Bzl., Nitrobenzol, Anthrachinon reagieren nicht mit  $\text{CaH}_2$ . —  $\text{CaH}_2$  erzeugt beim Eintragen in eine äth. Lsg. von  $\text{FeCl}_3$  einen braunen Nd. unter lebhafter H-Entw. Der Nd. ist in W. mit saurer Rk. l. und hat die Formel  $\text{Ca}_2\text{FeCl}_6(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_3$ . (Helv. chim. Acta 3. 138—44. 1/2. 1920. [28/12. 1919.] Genf, Organ.-chem. Lab. der Univ.)



— Erhitzt man während 3 Stdn. 30 g *Chinolin* mit 10 g  $\text{CaH}_2$  auf  $220^\circ$ , so bildet sich  $\beta,\beta$ -*Dichinolyl*. Beim Erhitzen von  $\text{CaH}_2$  mit *Pyridin* auf  $160$  bis  $165^\circ$  wurden kleine Mengen von Krystallen, F.  $54-56^\circ$ , erhalten. — Essigester, Bzl., Nitrobenzol, Anthrachinon reagieren nicht mit  $\text{CaH}_2$ . —  $\text{CaH}_2$  erzeugt beim Eintragen in eine äth. Lsg. von  $\text{FeCl}_3$  einen braunen Nd. unter lebhafter H-Entw. Der Nd. ist in W. mit saurer Rk. l. und hat die Formel  $\text{Ca}_2\text{FeCl}_6(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_3$ . (Helv. chim. Acta 3. 138—44. 1/2. 1920. [28/12. 1919.] Genf, Organ.-chem. Lab. der Univ.)

SCHÖNFELD.

Isidor Greenwald, *Berichtigung*. Die in der früheren Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1110; C. 1919. III. 781) für *Methylguanidinglyoxylsäure* angegebene Formel wird berichtigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41 1876. Nov. 1919.) STEINH.

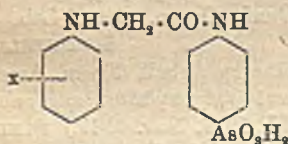
A. S. Wheeler und S. C. Smith, *Die Einwirkung alkalischer Reagenzien auf Schiffische Basen. I. Die Chloralnitranilingruppe. Schiffische Basen*, erhalten durch Kondensation von o- und p-Nitranilin mit Chloral, ergeben mit alkoh. KOH, Na-Methylat, bezw. Na Äthylat, Oxy-, Methoxy-, bezw. Äthoxyderivate. In jedem Falle ist ein Chloratom ersetzt. Das m-Nitranilinchloralprod. ist gegen die genannten alkal. Reagenzien bereits in der Kälte äußerst empfindlich, es tritt Aufspaltung in die Bestandteile ein. Die Nitrogruppe des Benzolringes desamins stabilisiert die SCHIFFSchen Basen derart, daß alkal. Reagenzien Derivate ergeben; für die m-Stellung gilt die Stabilisierung nicht.

Experimenteller Teil. *Verhalten des  $N,N'$ - $\beta,\beta,\beta$ -Trichloräthyliden-bis-o-nitranilins.*  $N,N'$ - $\beta,\beta,\beta$ -Dichloroxyäthyliden-bis-o-nitranilin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}_2 = \text{CCl}_2\text{OHCH}(\text{NHNO}_2)_2$ . Die Trichlorverb. ist nach den Angaben von WHEELER u. WELLER (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 1063; C. 1903. I. 140) hergestellt. 5 g der Trichlorverb. werden in 25 ccm Aceton suspendiert und mit 15 ccm  $10\%$  ig. alkoh. KOH versetzt. Die dunkelrote Lsg. wird bis zum Kochen erhitzt und in 5 Vol. Eiswasser gegossen. Aus A. leuchtendgelbe Prismen vom F.  $143^\circ$ , l. in 30 Tln. h. A. oder 120 Tln. k. A., sl. in Aceton und Chlf., wl. in Lg., unl. in W. Mit alkoh. KOH tritt Rotfärbung ein. Mit konz. HCl erwärmt, tritt Zers. ein. —  $N,N'$ - $\beta,\beta,\beta$ -Dichlormethoxyäthyliden-bis-o-nitranilin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}_2 = \text{CCl}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NHNO}_2)_2$ . 2 g der Trichlorverb. in 20 ccm Aceton suspendiert, werden mit 10 ccm Na-Methylatlg. (enthaltend 5 g Na in 60 ccm  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) versetzt. Die zum Sieden erwärmte Lsg. wird in 4 Vol. Eiswasser gegossen. Aus A. rechtwinklige, glänzendgelbe Platten vom F.  $147^\circ$ , l. in 25 Tln. h. A. und 100 Tln. k. A. Beim Erwärmen mit wss. KOH tritt Purpurfärbung ein. —  $N,N'$ - $\beta,\beta,\beta$ -Dichloräthoxy-

*äthyliden-bis-o-nitranilin*,  $C_{16}H_{16}O_2N_4Cl_2 = CCl_2OC_2H_5CH(NHNO_2C_6H_4)_2$ . B. in analoger Weise durch Einw. von Na-Äthylat. Aus A. leuchtendgelbe, rechtwinklige Platten vom F.  $135^\circ$ . L. in 50 Tln. h. A. und 100 Tln. k. A. — Derivate der entsprechenden m-Verb. konnten infolge eintretender Zers. nicht erhalten werden. — *Verhalten des N,N'-β,β,β-Trichloräthyliden-bis-p-nitranilins*. (Die Oxy- und Methoxyverb. der entsprechenden p-Verb. sind von WHEELER und GLENN (Review of American Chemical Research 9. 559 [1903]) beschrieben. N,N'-β,β,β-Dichloräthoxyäthyliden-bis-p-nitranilin,  $C_{16}H_{16}O_2N_4Cl_2 = CCl_2OC_2H_5CH(NHNO_2C_6H_4)_2$ . B. durch Einw. von 25 ccm Na-Äthylat (enthaltend 5 g Na in 60 ccm A.) auf eine Suspension von 5 g der Trichlorverb. in 75 ccm Aceton. Das tiefrote Gemisch wird 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann in 5 Tle. Eiswasser gegossen. Aus A. leuchtendgelbe, fächerartige Krystalle vom F.  $147^\circ$ . Mit alkoh. KOH und den Alkoholaten tritt tiefe Rotfärbung ein. Beim Erhitzen mit wss. KOH resultiert eine Grünfärbung. Mit konz. HCl erhitzt, tritt Aufspaltung ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1862—65. Nov. [23./8.] 1919. Chapel Hill. Univ. of North Carolina, Chem. Lab.)

STEINHORST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Aromatische Arsenverbindungen*. Teil V. *N-substituierte Glycylarsanilsäuren*. (Teil IV. vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1610; C. 1920. I. 373.) Die in der vorliegenden Arbeit besprochenen Verbindungen stehen in naher Beziehung zu den in der vorhergehenden Veröffentlichung beschriebenen Aniliden der Phenylglycyl-p-arsinsäure, sie unterscheiden sich von diesen dadurch, daß die Glycinseitenkette umgekehrt ist, und demnach das Arsinsäureradikal ein Substituent des Anilidkernes ist, gemäß der nebenstehenden allgemeinen Formel. Die Verbb. werden leicht erhalten durch Kochen des Na-Salzes der *Chloracetylarsanilsäure* mit den aromatischen Amino-



verb., die Kondensation erfolgt in wss. Lsg. innerhalb 15—30 Min. Die als Ausgangsmaterial

verwendete Chloracetylarsanilsäure ist nach D.R.P. 191548 (C. 1908. I. 779) hergestellt. Zur Herst. größerer Mengen wird einfach Arsanilsäure mit Chloressigsäure (im Überschuß) auf dem Wasserbade erwärmt. Die substituierten *Phenylglycylarsanilsäuren* ähneln in bezug auf die allgemeinen Eigenschaften den isomeren Aniliden der Phenylglycyl-p-arsinsäure, sie wirken als Säuren u. schwache Basen. Die Verbb. sind alle ziemlich schwer l. und haben hohe FF., bezw. Zersetzungspunkte. Die Na-Salze sind im allgemeinen ll.

Experimenteller Teil. *Chloracetylarsanilsäure*,  $C_8H_9O_4NClAs = p\text{-H}_2O_2AsC_6H_4NHCOC_2H_5Cl$ . 50 g Arsanilsäure und 150 g trockene Chloressigsäure werden 2 Stdn. in offener Flasche auf dem Wasserbade erwärmt. Man gießt das Reaktionsprod. in 1 l gesättigte NaCl-Lsg., filtriert und wäscht gut mit W. aus. Aus h. W. kleine, längliche Plättchen und gezähnte Blättchen. F. (unter Zers.) bei  $285^\circ$ ; ll. in h. A., wl. in h. W. und Eg., swl. in k. W., Eg. und Aceton. — *Glycyl-p-arsanilsäure*,  $C_8H_{11}O_4N_2As = p\text{-H}_2NCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$ . 20 g Chloracetylarsanilsäure werden zu 100 ccm konz. wss.  $NH_3$  gegeben, man erwärmt allmählich auf  $30^\circ$  u. läßt über Nacht stehen. Das überschüssige  $NH_3$  wird durch Erhitzen entfernt, das erhaltene Prod. wird durch verd. HCl gereinigt, die als Nebenprod. gebildete Imino-verb. ist in HCl unl. Die Ausfällung der Arsanilsäure erfolgt mit Na-Acetat. Die reine Verb. resultiert durch Lösen in verd. NaOH und Ausfällen mit  $CO_2$ . Kleine, gezähnte, glänzende Platten, die bis  $295^\circ$  nicht schmelzen, swl. in h. W. u.  $50\%$  ig. A. Die Verb. reagiert als eine sehr schwache Säure. — *Iminobisacetyl-p-arsanilsäure*,  $C_{16}H_{19}O_6N_3As_2 = (p\text{-H}_2O_2AsC_6H_4NHCOC_2H_5)_2 \cdot NH$ . Das als Nebenprod. bei der Herst. der Glycyl-p-arsanilsäure erhaltene, in HCl unl. Prod. wird in verd.

NaOH gelöst und mit HCl ausgefällt. Glänzende Rosetten von Mikrokrystallen aus verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  und Eg. Vor dem Filtrieren wird die abgekühlte Lsg. mit HCl gegen Kongorot angesäuert. Die Verb. ist unl. und schm. nicht bis  $285^\circ$ . — *N-Methylglycyl-p-arsanilsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\text{As} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{p-CH}_2\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$ . Eine konz. Methylaminlg., hergestellt aus 25 g Methylaminhydrochlorid u. 60 g k. 25%ig. NaOH-Lsg., wird zu 5 g Chloracetylarsanilsäure gegeben. Man läßt das Gemisch auf Zimmertemp. erwärmen u. entfernt das Methylamin nach 24 Stdn. durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Säure krystallisiert durch Zusatz von Eg. aus. Aus W. lange, seidige, glänzende Nadeln, die bis  $275^\circ$  nicht schmelzen. Unl. in h. A., swl. in h. W., l. in verd. Mineralsäuren, beim Zusatz von  $\text{NaNO}_2$  resultiert das Nitrosoderivat in Form von Scheiben oder Kugeln mkr. Nadeln. — *N-Phenylglycyl-p-arsanilsäure (N-Phenylglycinanilid p'-arsinsäure)*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\text{As} = \text{p-C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$ . Die Verb. ist isomer mit Phenylglycinanilid-p-arsinsäure (l. c.). Zus B. werden 2 g Anilin in 15 ccm A. zu einer Lsg. von 4,5 g Chloracetylarsanilsäure in 15 ccm n. NaOH gegeben. Man kocht  $\frac{1}{2}$  Stde. Aus 50%ig. A. empfindliche, filzige Nadeln; fast unl. in h. W., bis  $280^\circ$  tritt kein Schmelzen ein. Die Nitroverb. bildet perlmutterartig glänzende Platten. — *m-Oxaminophenylglycyl-p-arsanilsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3\text{As} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{m-HO}_2\text{CCONHC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$  (p'). 12 g Chloracetylarsanilsäure u. 7,2 g m-Aminooxanilsäure (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1451; C. 1918. I. 17) in 80 ccm n. NaOH werden 20 Min. gekocht. Das Hydrochlorid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3\text{As} \cdot \text{HCl}$ , bildet Aggregate mkr. Federn. Das Hydrochlorid spaltet beim Kochen mit W. HCl ab. Die freie Säure ist in W. unl. und swl. in 50%ig. A. Zersetzungspunkt  $179^\circ$ . — *p-Aminophenylglycyl-p-arsanilsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3\text{As} = \text{p-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$ . 8 g p-Acetaminophenylglycinanilid-p'-arsinsäure werden 6 Min. mit 8 Tln. HCl (1:1) gekocht, schnell abgekühlt, mit Tierkohle behandelt, filtriert und bis zum Verschwinden der Kongorotk. mit gesättigter Na-Acetatlg. behandelt. Der erhaltene Nd. wird in HCl (verd.) gelöst, und die Lsg. nach dem Filtrieren mit Na-Acetat behandelt. Mikrokrystalline Aggregate, die beim Waschen mit W. kolloidal werden. Die Verb. schm. bis  $280^\circ$  nicht. L. in verd. Mineralsäuren und Alkalien, unl. in h. W., swl. in h. 50%ig. A. Die Verb. ist leicht diazotierbar, mit R-Salz resultiert eine Rotfärbung. — *p-Acetaminophenylglycyl-p-arsanilsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{As}$ . Herst. aus p-Aminoacetanilid durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Mit w. verd. NaOH u. gesättigter Na-Acetatlg. resultiert das Na-Salz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3\text{AsNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Aus W., welches wenig  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthält, flache, glänzende Nadeln. Das Salz ist auch mit A. aus der wss. Lsg. ausfällbar. Die freie Säure wird aus dem Na Salz mit Eg. in Form glänzender hexagonaler Plättchen erhalten. Swl. in h. W. und 50%ig. A., bis  $275^\circ$  schmilzt die Verb. nicht. — *p-Oxaminophenylglycyl-p-arsanilsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_3\text{As} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . 14 g Chloracetylarsanilsäure u. 8,4 g p-Aminooxanilsäure werden mit 94 ccm n. NaOH  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Aus sehr verd. h. ammoniakal. Lsg. mit Eg. ausfällbar in Form schwach purpurfarbener Aggregate mkr. Krystalle. Fast unl. in h. W., swl. in h. 50%ig. A., bis  $275^\circ$  tritt keine Zers. ein. Beim Erwärmen mit wss. Alkalien oder HCl (1:1) tritt Spaltung ein. — *p-Oxamylaminophenylglycyl-p-arsanilsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_4\text{As} = \text{p-H}_2\text{NCOCONHC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$ . 21 g Chloracetylarsanilsäure in 70 ccm n. NaOH werden zu einer kochenden Lsg. von 12,6 g p-Aminooxanilamid in ca. 300 ccm Wasser gegeben. Man kocht, bis die gelatinöse M. krystallinisch geworden ist. Nach etwa  $\frac{1}{3}$ -stdg. Kochen wird heiß filtriert und mit h. W. gewaschen. Man suspendiert in viel h. W. und behandelt bis zur fast völligen Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Lsg. wird heiß filtriert und mit Na-Acetatlg. ausgesalzen. Durch Versetzen der sehr verd. Lsg. mit Eg. resultieren Büschel mkr. Nadeln. Unl. in h. W. und 50%ig. A., bis  $285^\circ$  schm. die Verb. nicht. — *p-Uraminophenylglycyl-p-arsanilsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_4\text{As} =$

$p\text{-H}_2\text{NCONHC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$ . 12 g Chloracetylarsanilsäure, 6,1 g *p*-Aminophenylharnstoff, 40ccm n. NaOH u. 20ccm gesättigte Na-Acetalisg. werden  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Das Na-Salz wird mit 85%ig. A. gewaschen und die Säure mittels Eg. aus der verd. Lsg. ausgefällt, es resultiert eine sphäroide M. mkr. Blättchen, die in 50%ig. A. l. u. in W. wl. eind. Bis 285° schm. die Verb. nicht. — *m*-Oxyphenylglycyl-*p*-arsanilsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{As}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O} = m\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$ . Das aus *m*-Aminophenol erhaltene Reaktionsprod. wird über das Hydrochlorid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{As}\cdot\text{HCl}$  gereinigt. Aus 10%ig. HCl schwach purpurfarbene Mikrokrystalle, die bis 285° nicht schmelzen, beim Kochen mit W. wird fast die gesamte HCl abgespalten. Das Hydrochlorid wird in W. suspendiert und mit NaOH neutralisiert. Aus verd. alkal. Lsg. mit Eg. resultiert die freie Säure in Form schwacher roter, keilförmiger, mkr. Prismen. Bei 80° im Krystallwasser l., die wasserfreie Verb. bildet bei höherem Erhitzen einen Teer; ll. in A.,  $\text{CH}_2\text{OH}$  und Aceton, wl. in Eg., aus Eg. in einer anderen Krystallform, wahrscheinlich dem Anhydrid, erhalten. l. in h. W., beim Abkühlen in Form einer käseigen M. ausfällbar. — *p*-Oxyphenylglycyl-*p*-arsanilsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{As}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Aus *p*-Aminophenol herstellbar. Das Na-Salz,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{As}\cdot\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , resultiert aus dem Hydrochlorid in Form mkr. Nadeln. l. in h. W., wl. in k. W. Die wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine schwache lila Färbung. Durch Ansäuern der h. Lsg. des Na-Salzes mit Eg. resultieren Aggregate mkr. Haare, fast unl. in h. W. und h. 50%ig. A. Die wasserfreie Verb. schm. bis 280° nicht völlig. — *m*-Carboxamidophenylglycyl-*p*-arsanilsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{As} = m\text{-H}_2\text{NCO}\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$  (p). B. aus *m*-Aminobenzamid. Das Na-Salz,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{As}\cdot\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ergibt radial angeordnete M. flacher Nadeln. Die freie Säure, aus dem Na-Salz mit Eg. erhalten, bildet mkr. Nadeln, swl. in h. W. und Eg., wl. in h. 50%ig. A. Zersetzungspunkt bei 248°. — *N*-Phenylglycinanilid-*m*-carboxureido-*p*-arsinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_4\text{As} = p\text{-H}_2\text{O}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CONHCONH}_2$  (m). B. aus *m*-Aminobenzoylharnstoff. Das Na-Salz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4\text{As}\cdot\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ergibt aus h. W. mit A. flache, mkr. Nadeln. Mit Eg. resultiert aus dem Salz die freie Säure in Form sphäroidal angeordneter, mkr. Nadeln. Fast unl. in h. W. und 50%ig. A. Zers.-Punkt bei 280°. — *p*-Carboxamidophenylglycyl-*p*-arsanilsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{As} = p\text{-H}_2\text{NCO}\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$  (p). B. aus *p*-Aminobenzamid. Das Na-Salz,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{As}\cdot\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet glänzende Plättchen, swl. in k. W., l. in h. W. Mit Eg. resultiert die freie Säure in Form mkr. Prismen, unl. in h. W. und 50%ig. A., bis 275° ist die Verb. nicht schmelzbar. — *N*-Phenylglycinanilid-*p*-acetamid-*p*-arsinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4\text{As} = \text{H}_2\text{O}_2\text{As}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{NHCOCH}_2\text{NH}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{CH}_2\text{CONH}_2$ .

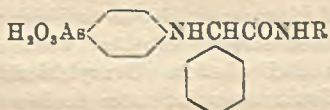
B. aus *p*-Aminophenylacetamid. Aus verd. ammoniakal. Lsg. mit Eg. sind Aggregate mkr. Plättchen vom Zersetzungspunkt 256—258° erhalten; swl. in h. W., l. in h. 50%ig. Alkohol und Eg. — *N*-Phenylglycinanilid-*p*-aceturido-*p*-arsinsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4\text{As}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CONHCONH}_2$ . B. aus *p*-Aminophenylacetylharnstoff. Die Reinigung erfolgt über das Na-Salz, dann durch Ausfällen der sehr verd. ammoniakal. Lsg. mit Eg. Rosetten mkr. Haare vom Zersetzungspunkt 270—273°. Swl. in h. W. und 50% A. — *N*-Phenylglycinanilid-*p*-oxyessigsäure-*p*-arsinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_4\text{As}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2\text{As}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{NHCOCH}_2\cdot\text{NH}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{OCH}_2\text{COOH}$ . 3 g Chloracetylarsanilsäure und 2 g *p*-Aminophenoxyessigsäure werden in 20 ccm n. NaOH  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Aus 50%ig. Eg. Kleine, schwachbraune, keilförmige Platten, fast unl. in h. W. u. 50%ig. A. Zersetzungspunkt bei ca. 275°. — *N*-Phenylglycinanilid-*p*-oxyessigsäureamid-*p*-arsinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4\text{As} = p\text{-H}_2\text{O}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CONH}_2$  (p). B. aus *p*-Aminophenoxyacetamid. Das Na-Salz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_4\text{As}\cdot\text{Na}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , gibt aus W. mit 2 Vol. A. ausgefällt,

schwachgraue Rosetten flacher, glänzender Nadeln, die mit 85%ig. A. gewaschen werden. Die freie Säure bildet eine wollige M. empfindlicher Nadeln, die in h. W. und 50%ig. A. praktisch unl. sind. Bis 265° schm. die Verb. nicht. — *N*-Phenylglycinanilid-*p*-oxyessigsäureureid-*p*'-arsinsäure,  $C_{17}H_{18}O_5N_4As = p-H_2O_2AsC_6H_4 \cdot NHCOCH_2NHC_6H_4OCH_2CONHCONH_2$ . B. aus *p*-Aminophenoxyacetylarnstoff. Das *Na*-Salz,  $C_{17}H_{18}O_5N_4AsNa \cdot 4H_2O$ , bildet Rosetten kleiner Blättchen. Mit Eg. resultiert die freie Säure in Form federartiger Aggregate kleiner Plättchen, die in heißem W. und 50%ig. Alkohol fast unlöslich sind. Zersetzungspunkt 257 bis 258°. — *N*-Phenylglycinanilid-*p*-glycinamid-*p*'-arsinsäure,  $C_{18}H_{19}O_5N_4As \cdot 1,5H_2O = H_2O_2As \left[ \text{C}_6\text{H}_4 \right] NHCOCH_2N - \left[ \text{C}_6\text{H}_4 \right] NHCH_2CONH_2$ . B. aus *p*-Aminophenyl-

glycinamid. Aus verd. ammoniakal. Lsg. mit Eg. resultieren sphäroidal angeordnete Aggregate von Mikrokrystallen, die an der Luft ockerfarbig werden. Wl. in h. W. und 50%ig. A., bis 285° schm. die Verb. nicht. — *N*-Phenylglycinanilid-4,4'-di-arsinsäure,  $C_{14}H_{16}O_7N_2As_2 \cdot 0,5H_2O = H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4AsO_2H_2$ . 4,4 g Arsanilsäure und 6 g Chloracetylarsanilsäure in 40 ccm n. NaOH (2 Mol.) werden  $\frac{1}{3}$  Stde. gekocht. Aus verd. alkal. Lsg. mit HCl in Form von Scheiben mkr. Nadeln ausfällbar. Unl. in h. W. und swl. in h. 50%ig. A. Bei 290° schmilzt die Verb. nicht. — *p*-Acetophenylglycyl-*p*-arsanilsäure,  $C_{16}H_{17}O_5N_2As = p-CH_3COC_6H_4 \cdot NHCH_2CONHC_6H_4AsO_2H_2$  (p). Bildung aus *p*-Aminoacetophenon. Das *Na*-Salz,  $C_{16}H_{16}O_5N_2AsNa \cdot 3H_2O$ , bildet aus W. kleine, schmale, schwachgelbe, glänzende Plättchen. Die freie Säure bildet radial angeordnete, schwach gelb gefärbte mkr. Nadeln, die bis 290° nicht schmelzen. Unl. in h. W. und swl. in h. 50%ig. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1809—21. Nov. [2.7.] 1919. New York, Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

STEINHOEST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Aromatische Arsenverbindungen*. Teil VI. *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)- $\alpha$ -phenylglycin und dessen Amide. (Teil V.: Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1809; vgl. vorst. Ref.) In Erweiterung des allgemeinen Typs von Substanzen, dargestellt durch die substituierten Amide, Ureide u. Anilide der Phenylglycinarsinsäuren (vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, Journ. Americ.



Chem. Soc. 41. 1585; C. 1920. I. 367) sind *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)- $\alpha$ -phenylglycin (s. nebenstehende Formel), sowie dessen Amide, Ureide und substituierten Anilide hergestellt und eingehend untersucht. Mit Ausnahme des Glycins,

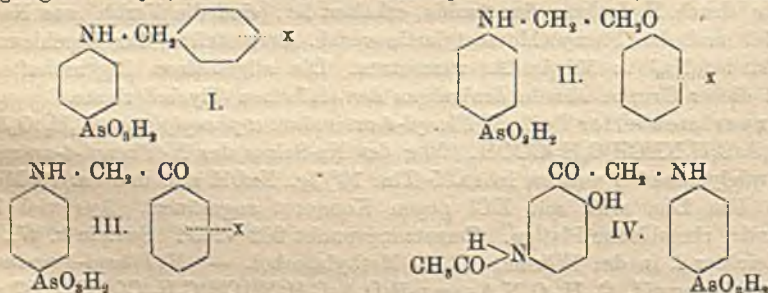
welches durch Hydrolyse des Amids erhalten ist, sind die Verbb. aus Natriumarsanilat und den Phenylchloracetylaminoverbb. hergestellt. Zur Beschleunigung der Rk. ist NaJ in 50%ig. A. zuzusetzen. Die allgemeinen Eigenschaften der Verbb. dieser Gruppe ähneln denjenigen der einfachen Glycinderivate.

Experimenteller Teil. *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)- $\alpha$ -phenylglycin,  $C_{14}H_{15}O_5NAs = p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH(C_6H_5)COOH$ . 30 g des Na-Salzes des *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)- $\alpha$ -phenylglycinamids werden in ca. 5 Tln. 10%ig. NaOH gel. und ca. 15 Min. gekocht. Die Lsg. wird mit HCl gegen Kongorot angesäuert. Aus viel h. W. glänzende, rhombische Platten. Zersetzungspunkt 202—203°. Swl. in k. W., A. u. Eg., leichter l. in der Wärme. Ll. in Methylalkohol. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)- $\alpha$ -phenylglycinamid,  $C_{14}H_{15}O_4N_2As = p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH(C_6H_5)CONH_2$ . 87 g Arsanilsäure in 400 ccm n. NaOH werden mit 80 g NaJ, 68 g (1 Mol.) Phenylchloracetamid und 500 ccm A. 4 Stdn. gekocht. Man verrührt die feste M. mit HCl (gegen Kongorot) und reinigt dann über das Na-Salz. Aus diesem mit Eg. mkr. Nadeln, die bis 280° nicht schm. Swl. in h. W. und 50%ig. A., unl. in der Kälte. — *Natriumsalz*,  $C_{14}H_{14}O_4N_2AsNa \cdot 3,5H_2O$ . Aus A. körnige Aggregate von Platten.

Der Kristallwassergehalt schwankt zwischen 3,5 und 5 Mol. Ll. in W. u. h. A. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure) $\alpha$ -phenylglycinureid,  $C_{15}H_{10}O_8N_2As \cdot H_2O = p-H_2O_3AsC_6H_4 \cdot NHCH(C_6H_5)CONHCONH_2$ . 4,4 g Arsanilsäure, 5,3 g (1,25 Mol.) Phenylchloracetylarnstoff, 4 g NaJ, 21 ccm n. NaOH u. 22 ccm A. werden 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit HCl gegen Kongorot angesäuert. Aus dem Na-Salz mit Eg. radial angeordnete M. mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 195–197°. L. in h. W. und 50%ig. A., swl. in der Kälte. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure) $\alpha$ -phenylglycin- $\beta$ -oxyanilid,  $C_{20}H_{10}O_8N_2As \cdot 1,5H_2O = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH(C_6H_5)CONHC_6H_4OH$ -(m). B. in analoger Weise aus 10,5 g m-Phenylchloracetylaminophenol. Mehrfach aus 50%ig. A. purpurfarbene, längliche, mkr. Plättchen. Zersetzungspunkt 155–160°, der der wasserfreien Verb. 200–210°. L. in Methylalkohol und A. (auch verd.). Unl. in h. Aceton. In h. W. tritt Schmelzen ein, beim Abkühlen wird eine Emulsion gebildet. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure) $\alpha$ -phenylglycin-4'-uraminoanilid,  $C_{21}H_{11}O_8N_4As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH(C_6H_5)CONHC_6H_4NHCONH_2$ -(p). B. in analoger Weise aus 12,2 g Phenylchloracetylaminophenylarnstoff. Die Verb. wird über das Na-Salz gereinigt. Zersetzungspunkt ca. 255°. L. in h., 50%ig. A., swl. in h. W. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure) $\alpha$ -phenylglycin- $\beta$ -carbaminoanilid,  $C_{21}H_{10}O_8N_3As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH(C_6H_5)CONHC_6H_4CONH_2$ -(m). B. in analoger Weise aus 5,9 g m-Phenylchloracetylaminobenzamid. Die Reinigung erfolgt über das Na-Salz. Mikrokrystalle vom Zersetzungspunkt 261–262°. Unl. in h. W. u. 50%ig. A. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure) $\alpha$ -phenylglycyl-4-aminophenylacetamid,  $C_{21}H_{22}O_8N_3As \cdot 0,5H_2O = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH(C_6H_5)CONHC_6H_4CH_2CONH_2$ -(p). B. in analoger Weise aus 6,1 g  $\alpha$ -Phenylchloracetyl-p-aminophenylacetamid durch 3-stdg. Kochen. Über das Ammoniumsalz gereinigt, aus 50%ig. A. kleine Platten und flache Nadeln. Die gelbe, wasserfreie Verb. schm. (unter Zers.) bei 222–223°. Swl. in h. W., wl. in h., 50%ig. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1822–25. Nov. [2/7.] 1919. New York, Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

STEINHORST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Aromatische Arsenverbindungen*. Teil VII. *Substituierte Benzyl-, Phenoxyäthyl- und Phenacylarsanilsäuren*. (Teil VI.: Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1822; vgl. vorst. Ref.) Aus den vorhergehenden Arbeiten hat sich die Reaktivität der Aminogruppe der Arsanilsäure gegen Chloracetylaminoverbb. ergeben. Andere Reihen können erhalten werden durch Verwendung aromatischer Verb. mit Alkylhalidseitenketten. Benzylchlorid und die substituierten Benzylchloride ergeben mit Natriumarsanilat unter gewissen Bedingungen *Benzyl-, bzw. substituierte Benzylarsanilsäuren* (I). Am leichtesten



verläuft die Rk. bei negativ substituierten Benzylhaliden wie p-Nitrobenzylchlorid, 3-Nitro-4-oxybenzylchlorid, p-Carboxybenzylchlorid und p-Carboxyaminobenzylchlorid. Eine andere Gruppe von Verb. ist erhalten durch Einw. von Natriumarsanilat auf *Phenoxyäthylbromid* und dessen Derivate Salicylamidbromäthyläther und p-Acetaminophenoxyäthylbromid, gemäß der allgemeinen Formel II. Die Rk. zwischen



Natriumarsanilat und Halogenacetylverbb., wie *Phenacylhaliden*, ergibt *Phenacylarsanilsäuren* der allgemeinen Formel III. Diese Verbb. sind gelb u. geben gelbe Lsgg. Alle Verbb. dieser Gruppen wirken als Säuren u. schwache Basen, indem mit Alkalien u. starken Mineralsäuren Salze gebildet werden. Mit Ausnahme der negativ substituierten Benzylderivate sind die Verbb. aus ihren Alkalisalzen leicht durch Eg. regenerierbar.

Experimenteller Teil. I. *Benzyl-p-arsanilsäuren*. *Benzylarsanilsäure*,  $C_{13}H_{14}O_6NaAs = p-C_6H_5CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$ . 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH werden 4 Stdn. mit 2,7 g Benzylchlorid, 1,5 g NaJ und 20 ccm A. gekocht. Die rohe Säure wird mit 50%ig. A. und Ä. gewaschen. Aus dem Na-Salz mit Eg. flache, glänzende, mkr. Nadeln. Aus h., 50%ig. A. baumartig verzweigte M. von Mikrokrystallen u. größeren Prismen. Zersetzungspunkt bei 255°. Swl. in h. W., ll. in h. A. und Eg., wl. in der Kälte. Ll. in Methylalkohol und unl. in 10%ig. HCl, l. in konz. HCl. Die *Nitrosoverbb.* bildet aus h., essigsaurer Lsg. gelbe Sphäroide mkr. Krystalle. Das *Na-Salz* bildet glänzende, ll. Plättchen. — *p-Nitrobenzylarsanilsäure*,  $C_{13}H_{13}O_6N_2As = p-O_2NC_6H_4CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$ . 8,8 g Arsanilsäure in 40 ccm n. NaOH, 7 g p-Nitrobenzylchlorid und 40 ccm A. werden 3 Stdn. gekocht. Die gelben Krystalle wäscht man mit 50%ig. A. und Aceton. Die h., verd., alkal. Lsg. ergibt mit Eg. die Säure. Aus 85%ig. A. flache, gelbe, mkr. Nadeln, die bis 280° nicht schm. Unl. in h. W., swl. in h. Methylalkohol u. Eg. — *p-Aminobenzylarsanilsäure*,  $C_{13}H_{15}O_6N_2As = p-H_2NC_6H_4CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$ . 40 g  $FeSO_4$  in 150 ccm W. werden bis zur stark alkal. Rk. mit 25%ig. NaOH versetzt. Nach Zugabe von Eis schüttelt man 5 Min. mit 7 g p-Nitrobenzylarsanilsäure in verd. NaOH. Zur Reinigung wird in verd. Ammoniak gel. und dann angesäuert. Farblose Aggregate mkr. Blättchen vom Zersetzungspunkt 202°. Unl. in h. W. u. 50%ig. A., l. in Alkalien und Säuren, in letzteren leicht diazotierbar, mit R-Salz tritt Kupplung zu einem tiefroten Farbstoff ein. — *3-Nitro-4-oxybenzylarsanilsäure*,  $C_{13}H_{13}O_8N_2As \cdot H_2O = 3,4(O_2N)(HO)C_6H_3CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2 \cdot (p)$ . Eine h. Lsg. von 11 g Arsanilsäure in 50 ccm n. NaOH wird mit einer Lsg. von 9,5 g 3-Nitro-4-oxybenzylchlorid in 50 ccm h. A. 30 Min. gekocht. Nach dem Abdestillieren des A. werden die gelben Krystalle mit 50%ig. A. u. Aceton gewaschen. Die Reinigung erfolgt über das *Natriumsalz*, welches lange, dünne, gelbe, mkr. Nadeln bildet. Die freie Säure bildet durch Ausfällen mit Eg. Aggregate mkr. Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Aus 85%ig. A. umkrystallisiert, erhält man Krusten kleiner, gelber Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 245–250°. Unl. in h. W., swl. in k. A., Methylalkohol u. Eg., ll. beim Erwärmen. — *3-Amino-4-oxybenzylarsanilsäure*,  $C_{13}H_{15}O_8N_2As \cdot 0,5H_2O$ . B. durch Reduktion von 9 g 3-Nitro-4-oxybenzylarsanilsäure in verd. NaOH mit einer Ferrohydroxydls. hergestellt aus 50 g  $FeSO_4$  und verd. NaOH. Fast farblose, mkr. Plättchen, die bis 235° nicht schm. Swl. in h. W. u. 50%ig. A. Eine alkal. Lsg. dunkelt bei längerem Stehen stark nach. Mit  $FeCl_2$  resultiert in wss. Suspension eine tiefbraune Farbe. — *p-Carboxybenzylarsanilsäure*,  $C_{14}H_{14}O_6NaAs = p-HO_2CC_6H_4CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$ . Man erwärmt 3,5 g p-Carboxybenzylchlorid in 20 ccm normaler NaOH und 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm normaler NaOH gelinde. Das *Na-Salz*,  $C_{14}H_{13}O_6NaAsNa \cdot 0,5H_2O$ , bildet ein fast farbloses, mikrokrystallines Krystallpulver. Mit Eg. resultiert die freie Säure in Form empfindlicher, mkr. Nadeln, die bis 280° nicht schm. Swl. in h., 50%ig. A. u. Eg. Unl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — *p-Carboxaminobenzylarsanilsäure*,  $C_{14}H_{15}O_6N_2As = p-H_2NCOC_6H_4CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$ . 33 g Arsanilsäure in 150 ccm n. NaOH werden 2 Stdn. mit 25,5 g p-( $\omega$ -Chlormethyl)benzamid in 150 ccm A. gekocht. Die Reinigung erfolgt über das Na-Salz. Es sind Scheiben und Federn mkr. Nadeln erhalten. Bis 280° tritt kein Schmelzen ein. Fast unl.

in h. W., 50%ig. A. und Methylalkohol. Das Na-Salz,  $C_{14}H_{14}O_4N_2AsNa \cdot 2,5H_2O$ , bildet aus 50%ig. A. Aggregate dünner Platten. Ll. in W.

II. *Phenoxyäthyl p-arsanilsäuren*. *Phenoxyäthylarsanilsäure*,  $C_{14}H_{16}O_4NAs \cdot H_2O = p-C_6H_5OCH_2CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$ . Man kocht eine Lsg. von 4,4 g Arsänilsäure in 20 ccm n. NaOH mit 4 g NaJ und 4 g Phenoxyäthylbromid in 20 ccm A. 24 Stdn. Durch Ausfällen mit W. resultieren glänzende Blättchen, die mit Ä. gewaschen u. über das Na-Salz gereinigt werden. Glänzende Schuppen, die sich bis 280° nicht zers. Swl. in h. W. und Eg., l. in h. Methylalkohol, A. und 50%ig. A. Das Na-Salz,  $C_{14}H_{15}O_4NAsNa \cdot 3,5H_2O$ , gibt aus 85%ig. A. flache, mkr. Nadeln. — *p-Acetaminophenoxyäthylarsanilsäure*,  $C_{18}H_{19}O_5N_2As = p-CH_3CONHC_6H_4OCH_2CH_2NH \cdot C_6H_4AsO_3H_2$ . B. in analoger Weise durch Kondensation von p-Acetaminophenoxyäthylbromid mit Arsänilsäure. Das Na-Salz gibt mit Eg. in h. Lsg. empfindliche, glänzende Nadeln und Plättchen, die aus 50%ig. A. lange, dünne, schmale Platten ergeben. Bis 275° tritt kein Schmelzen ein. Unl. in h. W., swl. in h. A. und Methylalkohol, l. in h., 50%ig. A. und Eg. Das Na-Salz,  $C_{18}H_{18}O_5N_2AsNa \cdot 3H_2O$ , gibt aus wenig W., mit A. ausgefällt, farblose, mkr. Plättchen. — *p-Carboxaminophenoxyäthylarsanilsäure*,  $C_{15}H_{17}O_5N_2As = o-H_2NCOC_6H_4OCH_2CH_2NHC_6H_4AsO_3H_2$ . B. in analoger Weise aus Salicylamidbromäthyläther (2-Bromäthoxybenzamid). Aus wenig h., 50%ig. A. keilförmige, mkr. Prismen. Längere Zeit auf 280° erwärmt, tritt Schmelzen unter Zers. ein. Swl. in h. W., l. in h., 50%ig. A. und Eg. Aus der alkal. Lsg. mit Eg. in Form breiter, mkr. Nadeln ausfällbar.

III. *Phenacylarsanilsäuren*. *Phenacylarsanilsäure*,  $C_{14}H_{14}O_4NAs = C_6H_5COCH_2 \cdot NHC_6H_4AsO_3H_2$ . Zur B. werden 4,4 g Arsänilsäure in 20 ccm n. NaOH und 4 g  $\omega$ -Bromacetophenon in 20 ccm A. 1 Stde. gekocht. Aus h., verd., alkal. Lsg. durch Säure in Form schwach gelber, verzweigter Aggregate empfindlicher, mkr. Nadeln ausfällbar. Zersetzungspunkt bei 185–187°. Swl. in den üblichen Lösungsmitteln. Die alkal. Lsg. dunkelt beim Stehen stark nach. In konz.  $H_2SO_4$  ist die Säure mit leuchtend gelber Farbe l. — *2-Oxy-5-acetaminophenacylarsanilsäure*,  $C_{10}H_{17}O_5N_2As =$  IV. Eine h. Lsg. von 4,4 g Arsänilsäure in 10 ccm 2-n. NaOH u. 10 ccm A. wird mit 5,5 g 3-Acetamino-6-oxypheacylbromid versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reinigung erfolgt durch Versetzen der Suspension in HCl (1:1) mit konz. HCl bis zur fast völligen Lsg. Die schnell filtrierte Lsg. versetzt man mit dem mehrfachen Vol. h. W. Es fallen dunkelgelbe Aggregate mkr. Plättchen aus, die sich bei 228° zers. Unl. in h. W. und 50%ig. A. In konz.  $H_2SO_4$  mit rötlichbrauner Färbung l. — *3-Acetamino-6-oxypheacylbromid*,  $C_{10}H_{16}O_2NBr$ . B. aus Acetophenetidin, Bromacetylchlorid und  $AlCl_3$  unter Ausschluß von Feuchtigkeit entsprechend der Chlorverb. (vgl. KUNCKELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 128; C. 1901. I. 523.) Das rohe Bromid ergibt, mit Chlf. gekocht und Ausfällen des Filtrats mit Lg., einen braungelben Nd. vom F. 133–135°. Ll. in Aceton u. A., wl. in h. Chlf. Die gelbe, alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  eine tief olivgrüne Färbung, mit wss. NaOH eine orangenrote Färbung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1826 bis 1833. Nov. [2/7.] 1919. New York. Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

STEINHORST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Aromatische Arsenverbindungen*. Teil VIII. *Die Amide der (4-Arsinsäure)phenoxyessigsäure und die isomeren Phenoxyacetarsanilsäuren*. (Teil VII: Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1826; vgl. vorst. Ref.) *o-Phenylglykolsäure-p-arsinsäure* [(4-Arsinsäure)phenoxyessigsäure] wird durch Einw. von Natriumchloracetat auf Natrium-p-oxypheacylarsinat (D.R.P. 216270; C. 1909. II. 2105) erhalten. Aus den angestellten Verss. folgt, daß Chloracetylaminoverbb. mit Natrium-p-oxypheacylarsinat substituierte Amide der Phenylglykolsäure-p-arsinsäure der allgemeinen Formel I. ergeben. Die Kondensationen werden in Ggw. eines überschüssigen Mol. NaOH ausgeführt. Die erhaltenen



mkr. Krystalle dar, die sich bei 238–240° zersetzen. Swl. in h. W., A. u. Methylalkohol, ll. in h. 50%ig. A. Die Nitroverb. stellt sphäroidale, gelbe Krystalle dar. — (4-Arsinsäure)-phenoxyacetyl-4 aminophenylharnstoff,  $C_{15}H_{16}O_6N_2As = p-H_2O_2As \cdot C_6H_4OCH_2CONHC_6H_4NHCONH_2$ -(p). 8,8 g p-Oxyphenylarsinsäure in 40 ccm 2-n. NaOH, 8 g NaJ und 9,2 g p-Chloracetylaminophenylharnstoff in 40 ccm A. werden 2 Stdn. gekocht. Aus dem Ammoniumsalz resultieren Aggregate mkr. Nadeln. Bis 265° nicht völlig schmelzbar. Unl. in h. W. und 50%ig. A.

*Derivate der Phenoxyacetyl-p-arsanilsäure. Phenoxyacetylarsanilsäure*,  $C_{14}H_{14}O_5NAs = C_6H_5OCH_2CONH \cdot C_6H_4AsO_3H_2$ -(p). 4,4 g Arsanilsäure werden in 50 ccm 20%ig. Natriumacetatlg. gelöst und unter Kühlung und Schütteln mit 4 g Phenoxyacetylchlorid versetzt. Aus h. 50%ig. A. farblose, mkr. Krystalle. L. in h. Methylalkohol und Eg., swl. in h. W., wl. in h. 50%ig. A. Bei 280° nicht schmelzend. Die gleiche Säure resultiert in geringer Ausbeute durch Kochen von 3 g Chloracetylarsanilsäure in 20 ccm n. NaOH mit 1 g Phenol für 1/2 Stde. — *p-Oxaminophenoxyacetylarsanilsäure*,  $C_{16}H_{16}O_6N_2As \cdot H_2O = p-HO_2CCONH \cdot C_6H_4OCH_2CONH \cdot C_6H_4AsO_3H_2$ -(p). Äquivalente Mengen von Chloracetylarsanilsäure u. p-Oxyoxanilamid werden für sich in den theoretischen Mengen n. NaOH gelöst und dann 20 Minuten gekocht. Über das Ammoniumsalz kremefarbene, mkr. Krystalle, die bis 280° nicht schmelzen. L. in h. W. u. 50%ig. A. — *p-Uraminophenoxyacetylarsanilsäure*,  $C_{15}H_{16}O_6N_2As = p-H_2NCONHC_6H_4OCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$ -(p). 11,8 g Chloracetylarsanilsäure und 6,5 g p-Oxyphenylharnstoff werden mit 40 ccm 2-n. NaOH 1/2 Stde. gekocht. Die h. Lsg. des Na-Salzes ergibt mit Eg. Aggregate mkr. Spindeln. Zersetzungspunkt 280–283°. Unl. in h. W. und 50%ig. A. Das Natriumsalz,  $C_{15}H_{16}O_6N_2AsNa \cdot 3H_2O$ , bildet radial angeordnete Massen kleiner Nadeln. — *o-Carboxamidophenoxyacetylarsanilsäure*,  $C_{15}H_{14}O_6N_2As = o-H_2NCO \cdot C_6H_4OCH_2CONHC_6H_4AsO_3H_2$ -(p). B. aus 11,2 g Salicylamid. Aus dem Na-Salz resultieren empfindliche Nadeln, die bis 280° nicht schmelzen. L. in 50%ig. A. und Eg. Das Natriumsalz,  $C_{15}H_{14}O_6N_2AsNa$ . 5,5 H<sub>2</sub>O bildet aus 50%ig. A. prismatische Nadeln. — *p-Carboxamidophenoxyacetylarsanilsäure*,  $C_{15}H_{15}O_6N_2As$ . B. aus 2,8 g p-Oxybenzamid. Aus dem Na-Salz lauge, glänzende Nadeln, die bis 280° nicht schmelzen u. in den üblichen Lösungsmitteln unl. sind. Das Natriumsalz,  $C_{15}H_{14}O_6N_2AsNa$ . 7,5 g HO<sub>2</sub> bildet aus wenig h. W. Rosetten langer, flacher empfindlicher Nadeln. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1834–40. November. [2/7.] 1919. New York, Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) STEINHORT.

H. Standinger und Jules Meyer, *Über neue organische Phosphorverbindungen.*

III. *Phosphinmethylenderivate und Phosphinimine.* (II. s. Helv. chim. Acta 2. 619; C. 1920. I. 651.) *Phenylazid* u. Derivate reagieren viel lebhafter mit Phosphinen, als Diphenyldiazomethan. Bei Triäthylphosphin ist die Rk. explosionsartig. Das primäre Additionsprod. des Phosphins und Phenylazids ist nicht zu fassen, man erhält unter N-Abspaltung *Triphenylphosphinphenylimin*. Derartige Prodd. lassen sich aus verschiedenen aromatischen Aziden und Phosphinen gewinnen. Auch Benzoylazid reagiert analog mit Phosphin. PCl<sub>3</sub> u. Phenylphosphorchlorid reagieren nicht. Von den P-Verbb. sind (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P : O, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P : S farblos, das Phosphiniminderivat fast farblos und das Diphenylmethylenderivat, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> rot. Das Phosphinmethylenderivat ist sehr reaktionsfähig. Es lagert W., A., Säure leicht an unter B. von quaternären Phosphoniumverbb.: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P : C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + HCl → (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P[CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Cl. Das Phenylmethylenderivat ist im Gegensatz zu den Ketonen gegen O recht beständig. Mit S bildet sich Triphenylphosphinsulfid u. Thiobenzophenon. — Mit ungesättigten Verbb., wie Thiobenzophenon, Azobenzol, Dimethylamidobenzaldehyd reagiert Triphenylphosphindiphenylmethylen nicht. Diphenylketen ist ohne Einw., Phenylisocyanat setzt sich dagegen um unter B. von *Diphenylketenphenylimin*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C : C : N · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. — Die Phosphinimine sollten mit den

Isocyanaten vergleichbar sein. Das Triphenylphosphinphenylimin ist gegen W. u. Säuren beständiger, wird aber beim Kochen mit verd. Säuren zum Phosphinoxyd hydrolysiert. Es reagiert leicht mit Körpern mit Zwillingsbildung. Mit  $\text{CO}_2$  liefert es Triphenylphosphinoxyd, mit  $\text{CS}_2$  Phenylsenföf und Triphenylphosphinsulfid. Phenylisocyanat wirkt lebhaft ein unter B. von Phosphinoxyd u.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die Umsetzung mit Diphenylketen führt wiederum zu Diphenylketenphenylimin. — *Triphenylarsin* und *Triphenylstibin* reagieren weder mit Diazoverbb., noch mit Aziden. Auch bei den Sulfiden war keine Umsetzung zu erreichen. Auch Jodbenzol setzt sich mit Diazokörpern und Aziden nicht um.

Versuchsteil. *Triphenylphosphindiphenylmethylen*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , erhalten durch Erhitzen von *Triphenylphosphinbenzophenonazin* über den F. Daneben bildet sich *Benzophenonketazin*. Die Zers. wird bei 185—195° im Vakuum vorgenommen. Das Phosphinmethylenderivat ist ziemlich empfindlich. Es wird durch W., A. und alkoholhaltige Lösungsmittel sofort zersetzt. Rote Blättchen aus Bzl. (mit 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), bezw. aus Chlf. mit  $\bar{\text{A}}$ , F. 170—172°. Farblos l. in h. verd. HCl; beim Erkalten fällt das salzsaure Salz des *Triphenylbenzhydrylphosphoniumhydroxyds* aus (weiße Nadeln, F. 240—242°).

Beim Erhitzen mit S in  $\text{CS}_2$  bildet sich eine blaue Lsg., die *Thiobenzophenon* u. *Triphenylphosphinsulfid* enthält. Mit  $\text{CS}_2$  allein keine Umsetzung. Mit Benzalanilin, Dimethylamidobenzaldehyd und mit Thiobenzophenon keine Rk. Reagiert nicht mit Diphenylketen. — *Triphenylphosphinphenylimin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus 26,2 g. Triphenylphosphin u. 11,9 g Phenylazid in absol.  $\bar{\text{A}}$ . Gelbliche Krystalle aus  $\bar{\text{A}}$ ; F. 131—132°; ll. in Bzl.; swl. in PAe. Ist schwach basisch; etwas l. in verd. HCl u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beim Kochen Spaltung in Phosphinoxyd u. Anilin. L. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beim Verdünnen fällt *Triphenylphosphinoxyd* aus. Wird an Verbb. mit Doppelbindung, wie Benzaldehyd, Benzalanilin u. a. nicht angelagert. Reagiert leicht mit Verbb. mit Zwillingsbindung: Beim Durchleiten von  $\text{CO}_2$  bei 130—140° bildet sich *Triphenylphosphinoxyd* und *Phenylisocyanat*. Beim Kochen mit  $\text{CS}_2$  bildet sich *Triphenylphosphinsulfid* und *Phenylsenföf*, das in Diphenylthioharnstoff übergeführt wurde. Mit Phenylisocyanat erhält man Triphenylphosphinoxyd; mit Phenylsenföf Triphenylphosphinsulfid. — *Triphenylphosphin-p-tolylimin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , B. analog. Gelbliche Krystalle aus  $\bar{\text{A}}$ ; F. 134—135°. Beim Einleiten von  $\text{CO}_2$ , B. von Triphenylphosphinoxyd und p-Tolylisocyanat. Mit  $\text{CS}_2$  entsteht Triphenylphosphinsulfid u. Tolylsenföf. — *Triphenylphosphin-m-xylylimin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ , aus m-Xylylazid und Triphenylphosphin; F. 130—131° aus  $\bar{\text{A}}$ . Setzt sich in gleicher Weise wie das vorige Prod. mit  $\text{CO}_2$  u.  $\text{CS}_2$  um. —  $\text{PCl}_2$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  reagieren nicht mit Phenylazid. — *Phenyldiäthylphosphin*, hauptsächlich *Triäthylphosphin* reagieren im verd. Zustand explosionsartig mit Phenylazid. Letztere Umsetzung wurde in absol.  $\bar{\text{A}}$ . bei  $-18^\circ$  in  $\text{CO}_2$ -Atm. durchgeführt. Es schiedene sich orange Blättchen aus; F. 68,5—69,5°. Außerordentlich empfindlich. Nach der Analyse liegt kein primäres Phosphazid, sondern ein sekundäres, N-reicheres vor. Zers. sich beim Stehen. Beim Kochen mit Bzl. N-Entw., beim Erhitzen im Rohr Verpuffung. Die äth. Mutterlauge enthält *Triäthylphosphinoxyd*. (Helv. chim. Acta 2. 635—46. 1/12. [10.9.] 1919. Zürich. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

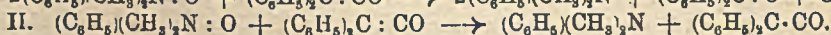
Frank C. Whitmore, *Organische Quecksilberverbindungen, die sich vom p-Bromdimethylanilin ableiten*. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Einführung von Hg in die o-Stellung zu verschiedenen substituierten Aminogruppen. — *Quecksilberacetat* reagiert mit *p-Bromdimethylanilin* unter Einführung der Mercuriacetatgruppe,  $-\text{Hg}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , in die o-Stellung. Aus dem *Quecksilber-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)acetat* sind das Chlorid, das Bromid, das Jodid und das Thiocyanat erhalten. Die organischen Quecksilberoxyde dieser Serien sind hergestellt; durch Behandlung mit Äthylformiat resultiert das entsprechende Formiat.

Durch Einw. von Estern resultieren neue organische Quecksilbersalze, die auf anderem Wege nicht herstellbar sind. Das Quecksilberdiphenylderivat ist hergestellt. Der Wechsel des Typus R—Hg—X zu dem Quecksilberdiphenyltyp R<sub>2</sub>—Hg wird durch alkal. Reduktionsmittel u. Jodide, Sulfide u. Thiosulfate erreicht. Es ist anzunehmen, daß die Rk. auf der Fähigkeit dieser Substanzen, äußerst stabile komplexe Ionen des Hg zu bilden, beruht. Von den Haliden wird diese Rk. am wirksamsten von den Jodiden erzielt.

Experimenteller Teil. *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)acetat*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBrHg. 80 g 85% ig. Mercuriacetat werden in 150 ccm h. W., welches 5 ccm Eg. enthält, gelöst. Es wird von gebildetem Mercurioacetat abfiltriert. Die 30° warme Lsg. gibt man zu einer gleich warmen Lsg. von 40 g p-Bromdimethylanilin in 700 ccm 95% ig. A. Die gut verkorkte Flasche läßt man 6 Tage bei Zimmertemp. stehen. Nach der Filtration wird der Rückstand 15 Minuten mit 250 ccm Bzl. gekocht und wiederum h. filtriert. Der in Bzl. unl. Teil (ca. 10%) stellt Mercurioacetat dar. Die Bzl.-Lsg. ergibt beim Abkühlen feine, reinweiße, nadelartige Krystalle vom F. 144°. Die Ausbeute beträgt 74%. Fast unl. in W. und PAe. (Kp. 35—45°). Swl. in Toluol, Ä. u. Chlf. (auch in der Wärme). Wl. in h. Essigäther, Bzl. u. CCl<sub>4</sub>. Sll. in h. CH<sub>3</sub>OH, A. u. Aceton, sowie in k. CS<sub>2</sub>. L. in k. konz. NH<sub>4</sub>OH. Das Quecksilber ist sehr fest in dem Atom gebunden, da mit H<sub>2</sub>S keine B. von HgS resultiert. — *Salze*. Es sind Salze erhalten durch Einw. alkoh. Lsgg. von CaCl<sub>2</sub>, NaBr, KJ u. Kaliumthiocyanat auf die alkoh. Lsg. des Acetats. — *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)chlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NCIBrHg. Aus A. oder Bzl. filzige M. sehr feiner Nadeln vom F. 183°. Die Löslichkeit entspricht dem Acetat. — *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)bromid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NBr<sub>2</sub>Hg. Nadeln vom F. 182°. Leichter l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln als das Chlorid. — *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)jodid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NBr<sub>2</sub>JHg. Nadeln vom F. 169°. Sll. in den organischen Lösungsmitteln. — *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)thiocyanat*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>BrSHg. Feine, weiße, sandige Krystalle vom F. 135°, die sich bei 140° zers. Unl. in W. u. PAe., swl. in CCl<sub>4</sub>, wl. in Ä, l. in Eg. u. CS<sub>2</sub>, ell. in h. CH<sub>3</sub>OII, A., Essigäther, Bzl., Toluol u. Chlf., sowie k. Aceton. Aus Essigäther umkrystallisierbar. — *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)oxyd*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ONBrHg. B. durch Einw. der berechneten Menge NaOH in A. auf eine alkoh. Lsg. des Acetats. Harte, warzenartige Krystalle vom F. 162°. Praktisch unl. in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eg. und Essigäther. — *Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)formiat*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBrHg. B. durch Erhitzen von 5 g des vorstehenden Oxyds mit 150 ccm Äthylformiat für ½ Stunde. Feine, filzige Nadeln vom F. 145°. Leichter l. in W., Chlf. und CCl<sub>4</sub> als das Acetat, in den anderen Lösungsmitteln sind die Löslichkeiten gleich. — *Mercuridi-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Hg. Zur B. werden 27,6 g Mercuri-(2-dimethylamino-5-bromphenyl)acetat mit 23 g pulverisiertem KJ vermischt und mit 200 ccm A. 8 Stdn. erhitzt. Feine, weiße Nadeln, mehrfach aus h. Bzl. + Lg. (Kp. 35—45°) umkrystallisiert, F. 123°. Auf 30 ccm Bzl. sind 50 ccm Lg. zu verwenden. Leichter l. als das Acetat. Ll. in k. Bzl., Toluol, Ä., CS<sub>2</sub> u. Aceton. Ausbeute 86%. — Es ist eine Reihe von Reagenzien untersucht, die die gleiche Rk., wenn auch in geringerer Ausbeute, zuwege bringen. In 63% ig. Ausbeute resultiert die Verb. durch Einw. alkal. Natriumstannitlsg. — Es sind folgende Salze mit Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid und -thiocyanat erhalten: Das *Chlorid* vom F. 181°, das *Bromid* vom F. 179°, das *Jodid* vom F. 160° u. das *Thiocyanat* vom F. 130°. Mit Quecksilbersulfat resultiert eine gelbe M., die wahrscheinlich basisches Mercurisulfat, gemischt mit p-Bromdimethylanilin, darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1841—54. Nov. [28/7.] 1919. Minneapolis [Minn.], Univ. of Minnesota, School of Chemistry.)

**Nellie A. Wakeman**, *Reduktion von Dioxythymochinon mittels Palladium-wasserstoff*. Es wird die Reduktion von *Dioxythymochinon* bei Verwendung von Palladiumchlorid als Katalysator beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1873—75. Nov. [5/9.] 1919. Madison, Univ. of Wisconsin, Lab. of Pharmaceutical Chem.) STEINHORST.

**H. Staudinger und Jules Meyer**, *Versuche zur Herstellung neuer Stickstoffverbindungen*. Nach WERNER hat N die Koordinationszahl 4; die fünfte Valenz ist prinzipiell von den anderen verschieden. Es war deshalb interessant, ob man nicht N Verbb. herstellen kann, bei denen 5 Atome oder Atomgruppen gleichartig an N gebunden sind. An Nitrene lassen sich bekanntlich 2 Mol. Diphenylketen nicht anlagern. Es wurde versucht, das Ziel durch Anlagerung von Diphenylketen an Aminomethylenderivate zu erreichen, aber vergeblich. Weiter wurde versucht, Dimethylanilinoxyd mit Diphenylketen in Rk. zu bringen. Das Aminoxyd wirkt aber als Oxydationsmittel, und die Umsetzung verläuft bei Anwendung von 2 Mol. Aminoxyd auf 1 Mol. Keten nach Gleichung I., bei Einw. von 1 Mol. Aminoxyd auf 1 Mol. Diphenylketen nach Gleichung II.; es bildet sich ein Ketenoxyd. Auch auf *Phenylisocyanat* wirkt *Dimethylanilin* oxydierend ein; es entstehen CO<sub>2</sub> u. hochmolekulare, eventuell dem Anilinschwarz ähnliche Verbb. Tert. Amine treten mit Diphenyldiazomethan nicht in Rk. Wohl aber reagieren mit Diazoverbb. tertiäre Phosphine (s. Helv. chim. Acta **2**. 612; nachst. Ref.), dort sind die neuen Verbb. zu erhalten:



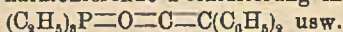
Experimentelles. *Diphenylketenoxyd*, erhalten durch Versetzen von 1 Mol. *Dimethylanilinoxyd* in Chlf. und Ä. mit 1 Mol. *Diphenylketen* in Ä. — Behandelt man in gleicher Weise 1 Mol. *Diphenylketen* mit 2 Mol. *Dimethylanilinoxyd*, so erhält man neben *Dimethylanilin* und *Diphenylessigsäure Benzophenon*. (Helv. chim. Acta **2**. 608—11. 1/12. [10/11.] 1919. Chem. Lab. Techn. Hochschule. Zürich.) SCHÖNF.

**H. Staudinger und Jules Meyer**, *Über neue organische Phosphorverbindungen*. (Vgl. Helv. chim. Acta **2**. 608; vorst. Ref.) 1. Mitt. Vff. versuchten, Pentaäthylphosphor aus Tetraäthylphosphoniumjodid und Zinkdiäthyl zu gewinnen. Bei tiefer Temperatur erfolgt jedoch keine Anlagerung, über 150° entstehen Butan, ZnJ<sub>2</sub> und Triäthylphosphin. Auch durch Einw. von Zinkäthyl und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf Triäthylphosphin konnten keine Verbindungen mit fünfwertigem P erhalten werden; es trat keine Reaktion ein. Triäthylphosphin reagiert sehr leicht mit Diphenylketen unter B. der Verb. I. Bei Triphenylphosphin fand keine Rk. statt. Die Verbb. vom Typus I. sind als *Phosphinketeniumverbindungen* anzusehen. In der nachstehenden Tabelle sind Additionsprodd. von Triäthylphosphin mit Körpern mit Zwillingsbildung zusammengestellt.

I.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \begin{cases} \text{O} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{cases}$	unbeständig	hellgelb
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \begin{cases} \text{O} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	unbekannt	—
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \begin{cases} \text{S} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	ziemlich beständig	gelb
II.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \begin{cases} \text{S} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{S} \end{cases}$	ziemlich beständig	rot
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \begin{cases} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	unbekannt	—

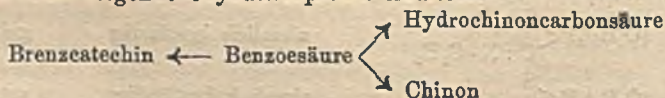
Nach dieser Auffassung wären diese Körper Verbb. von fünfwertigem P, bei

denen das P-Atom mit fünf verschiedenen Gruppen gebunden ist, ohne daß eine dieser Gruppen ionisiert wäre. Alle diese Verbb. dissoziieren leicht und sind in ihrem Verh. mit  $\text{PCl}_5$  zu vergleichen. Es käme allerdings noch eine mit WERNERS Auffassung des P besser harmonisierende Formulierung in Frage:



Experimentelles. *Diphenylketen* + *Triäthylphosphin* = I., aus 11,9 g Diphenylketen, 7,3 g. Triäthylphosphin in absol. Ä.; Krystalle, beständig unter Ä.; verschmieren beim Abgießen des Ä. Wird durch W. in Triäthylphosphin und Diphenylessigsäure gespalten; das Prod. sintert bei  $80^\circ$ , bei  $100^\circ$  ist es zersetzt. Beim Erhitzen im Reagensglas entweicht Triäthylphosphin. Unl. in Ä. und PAe., l. in Bzl. mit oranger Farbe und Dissoziation, auf Zusatz von Anilin entsteht Diphenylacetanilid. — Das rote Additionsprod. *Schwefelkohlenstoff* + *Triäthylphosphin* (II.) sublimiert beim Erhitzen unter Dissoziation; der Dampf ist farblos. Bei sehr hoher Temp. entsteht etwas *Triäthylphosphinsulfid*. Das durch Erhitzen des Prod. II. erhaltene Gemisch von Triäthylphosphin- und  $\text{CS}_2$ -Dampf wurde unter Evakuieren durch ein heißes Quarzrohr geleitet. In der Vorlage befand sich hauptsächlich das rote Additionsprod. — Das Additionsprod. *Phenylsenfö* + *Triäthylphosphin* zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten. (Helv. chim. Acta 2. 612—18. 1/12. [10/9.] 1919. Zürich, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Fr. Fichter und Eldor Uhl, *Die elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds und der Benzoesäure*. Elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds. Als Anode diente Pt. Um die leicht eintretende elektrochemische Reduktion des Benzaldehyds zu Hydrobenzoin zu verhindern, ist ein Tondiaphragma unentbehrlich. Die Zelle wurde luftdicht abgeschlossen und vor Versuchsbeginn der Anodenraum mit  $\text{CO}_2$  gefüllt. Als Katholyt und als Anolyt diente 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Anodische Stromdichte 0,1 Amp./qcm. Als Kathode diente ein Bleiblechzylinder. Die Verss. wurden mit 10,6 g Benzaldehyd angesetzt. Nach Durchsenden von 400 Amp./min. war noch sehr viel Benzaldehyd unverändert. Nach Ansäuern wurde mit Wasserdampf destilliert und dadurch 1,3 g *Benzoesäure* erhalten. Die Anolyt-Lsg. gab mit  $\text{FeCl}_3$  Blaufärbung, es war also ein Phenolderivat vorhanden. Unter allen Umständen blieb eine Lücke zwischen der Menge des angewandten Benzaldehyds u derjenigen der gebildeten Prodd. bestehen, so daß angenommen werden muß, die Benzoesäure werde weiter angegriffen und zerstört. — Elektrochemische Oxydation der Benzoesäure. Es gelang nachzuweisen, daß auch in schwefelsaurer Lsg. die Benzoesäure stark angegriffen wird, was aus der  $\text{CO}_2$ -Entw. hervorgeht. Die Verss. (s. im Original) bieten ein ganz n. Bild einer elektrochemischen Oxydation mit anfänglich zunehmender, später bei abnehmender Konz. des Depolarisators abnehmender  $\text{CO}_2$ -Entw. Die Ausbeute an  $\text{CO}_2$  beträgt kaum  $\frac{1}{12}$  der nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 15\text{O} + 30 \text{ Farad} = 7\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  ber. Menge von 0,3828 g  $\text{CO}_2$ /Amp.-Std.  $\text{CO}_2$  ist auch nicht das einzige Oxydationsprod. Bei Verss. in größerem Maßstab konnten folgende Umsetzungsprodd. gefaßt werden: *Brenzcatechin*, *Hydrochinon*, *Oxyhydrochinoncarbonsäure* (?), *Hydrochinoncarbonsäure* F.  $199^\circ$  (nachgewiesen durch Überführung in 5-Methylätherhydrochinoncarbonsäure). Es wurden somit folgende Oxydationsprodd. erhalten:

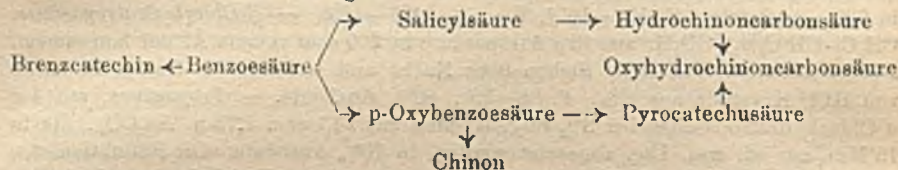


Es ist anzunehmen, daß die Hydroxylierung der Benzoesäure stufenweise erfolgt, und daß obiges Schema zu ergänzen ist durch Einschlebung von Salicylsäure und p Oxybenzoesäure. — *Die elektrochemische Oxydation der Salicylsäure* in schwefelsaurer Lsg. ergab dieselbe *Hydrochinoncarbonsäure*. Daneben fand sich



eine höher oxydierte Säure, wahrscheinlich Oxyhydrochinoncarbonsäure. Brenzcatechin und Hydrochinon konnten nicht aufgefunden werden. — Die *Oxydation* von *p*-Oxybenzoesäure lieferte *Protocatechusäure* (nachgewiesen als *Veratrum*säure), ferner *Hydrochinon*.

Auf Grund der Verss. mit Salicylsäure und *p*-Oxybenzoesäure läßt sich das Oxydationsschema vervollständigen:



Die Säure, in der Vff. die Oxyhydrochinoncarbonsäure vermuten, wurde auch durch elektrochemische Oxydation von Hydrochinoncarbonsäure erhalten. — Benzaldehyd wurde in 0,2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem mit Stopfen und gasdichter Stopfbüchse versehenen, vorher mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Pulverglase mit Pt-Anode, Tonzelle und Cu-Kathode unter Rühren elektrolysiert. Nach Abtrennung der Benzaldehydschicht wurde die wss. Lsg. mit Ä. extrahiert und mittels Bzl. von Benzaldehyd u. Benzoesäure befreit. Der unl. Teil enthielt braune Stoffe, die durch Fällung mit Pb-Acetat entfernt wurden. So wurde eine kleine Menge Hydrochinoncarbonsäure isoliert. Auch durch *Elektrolyse von Toluol* kann man so Hydrochinoncarbonsäure erhalten. Durch die Verss. ist nachgewiesen, daß man, vom Benzaldehyd ausgehend, nicht die volle Ausbeute an Benzoesäure, u. vom Toluol ausgehend überhaupt keine Benzoesäure erhält, weil sie zu Phenol- und Polyphenolcarbonsäure weiter oxydiert wird. — Es wurden vergleichende Messungen über die Veränderung des Potentials einer in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  arbeitenden Pt-Anode durch die Ggw. der in Frage stehenden Stoffe ausgeführt. Benzaldehyd: Nachdem er frisch nach der Zugabe das Potential der O-beladenen Pt-Anode etwas herabgesetzt hat, tritt nach 10 Min. eine Steigerung der anodischen Polarisation ein, die schließlich mehr als 0,5 Volt über dem Polarisationswert in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liegt. Es ist daraus zu schließen, der Benzaldehyd gehe an der Anode in ein *Peroxyd* über. Ähnlich, aber schwächer ist das Bild beim *Benzylalkohol*, was wohl auf die B. von Benzaldehyd zurückzuführen sein wird. Noch schwächer zeigt sich die allmähliche Potentialsteigerung bei *Toluol*. Die *Benzoesäure* veranlaßt nur eine ganz unwesentliche anodische Polarisierung, die unter der mit Toluol erreichten liegt; d. h., auch bei Ggw. von überschüssigem Toluol kann Benzoesäure an einer Pt-Anode weiter oxydiert werden. — Vff. haben das *Dibenzalperoxyhydrat* und *Dibenzaldiperoxyd* (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 298. 292) darauf geprüft, ob sie imstande sind, ihren O an überschüssigen Benzaldehyd abzugeben; dies ist tatsächlich der Fall. 1 g Dibenzalperoxyhydrat, 4 g Benzaldehyd und 5 g W. wurden im mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Einschmelzrohr auf 95° im Schüttelofen erhitzt; es resultierten 0,5 g Benzoesäure. Ohne überschüssigen Benzaldehyd wurde keine Benzoesäure erhalten. Dibenzaldiperoxyd liefert unter denselben Bedingungen mit überschüssigem Benzaldehyd Benzoesäure. Daraus ergibt sich folgender Oxydationsverlauf des Benzaldehyds. Der Aldehyd wird an der Pt-Anode zu einem Peroxyd oxydiert, das mit dem Aldehyd unter B. von Benzoesäure reagiert. Die intermediäre B. des Peroxyds ist durch die starke anodische Polarisation erwiesen, und diese Erscheinung erklärt, warum die Benzoesäure sofort weiter oxydiert wird. (Helv. chim. Acta 3. 22—39. 1/2. 1920. [18/10. 1919.] Basel, Anorg. Abt. Chem. Anstalt.)

SCHÖNFELD.

Alex Mc Kenzie und John Kerfoot Wood, *Die isomeren Tropasäuren*. Das beste Verf. zur Darst. der Tropasäure geht von der Atrolactinsäure (MC KENZIE,

CLOUGH, Journ. Chem. Soc. London 101. 393; C. 1912. I. 1660) aus, die bei der Dest. unter vermindertem Druck Atropasäure liefert; letztere vereinigt sich in Ä. mit HCl zu  $\beta$ -Chlorhydratropasäure, die beim Kochen mit wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Tropasäure übergeht. Die Konstanten der aktiven Tropasäuren stimmen gut mit den von KING (Journ. Chem. Soc. London 115. 476; C. 1920. I. 80) angegebenen überein. — *Atropasäure*, aus 20 g *Atrolactinsäure* beim Dest. unter 10–15 mm Druck in 15 Min. in 72% Ausbeute, F. 106–107°,  $K_{p_{10-15}}$  177–179°. —  $\beta$ -*Chlorhydratropasäure*,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus 10 g Atropasäure in 200 ccm reinem Ä. bei langsamem, 2-stdg. Einleiten von HCl, Stehen über Nacht und weiterem 4–5-stdg. Einleiten von HCl, Krystalle aus  $\text{CS}_2$ , F. 88–89°, 80% Ausbeute. — *Tropasäure*, aus 4 g  $\beta$ -Chlorhydratropasäure bei 3½-stdg. Kochen mit 24,1 ccm 1,73-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , die in 15 Min. zur sd. wss. Lsg. zugesetzt werden, in 70% Ausbeute. Die Reduktion von *Formylphenylessigsäureäthylester* liefert mit verschiedenen Reduktionsmitteln 16 bis 30% Ausbeute an Tropasäure; *Chlortropasäure* konnte nicht zu Tropasäure reduziert werden. — Bei der fraktionierten Krystallisation von tropasäurem Chinin aus absol. A. erhält man *Chinin-d-tropat*, Blättchen aus A., F. 190–191°, 100 ccm der alkoh. Lsg. enthalten bei 13° etwa 0,55 g. — *d-Tropasäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$ , Nadeln aus Bzl., F. 128–129°,  $[\alpha]_D^{18} = +72,2^\circ$  ( $c = 2,695$  in A.), =  $+80,2^\circ$  ( $c = 1,515$  in W.). — *l-Tropasäure*, mittels Morphin gewonnen, F. 128–129°,  $[\alpha]_D^{18} = -72,5^\circ$  ( $c = 2,578$  in A.), =  $-79,0^\circ$  ( $c = 1,538$  in W.). (Journ. Chem. Soc. London 115. 828–40. Juli [4/6] 1919. St. Andrews Univ., Dundee. Univ. College.) FRANZ.

H. Rivier und Ch. Schneider, *Über einige Derivate der p-Dimethylaminobenzoesäure*. *p-Dimethylaminobenzoesäureäthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$ . B. aus der Säure in A. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Krystalle aus wss. A.; F. 67–68°. — *p-Dimethylaminobenzanilid*; Krystalle aus A.; F. 181–182°. — *Chlorhydrat des p-Dimethylaminobenzanilidchlorimids*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$ , erhalten durch Erhitzen des Anilids mit  $\text{PCl}_5$ . Amorphe M., empfindlich gegen Feuchtigkeit, färbt sich an der Luft rot. Unl. in PAc. und Bzl.; sl. in Chlf. — *p-Dimethylaminothiobenzanilid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ , aus dem Anilid und  $\text{P}_2\text{S}_5$  in Xylol oder Solventnaphtha. Gelbe Nadeln aus A.; F. 170–171°; l. in HCl u. NaOH, unl. in Essigsäure. (Helv. chim. Acta 2. 717–19. 1/12. [31/10.] 1919. Neuchâtel, Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

P. E. Verkade und N. L. Söhngen, *Der Nachweis von cis-trans-isomeren ungesättigten Säuren mit Hilfe von Schimmelpilzen*. Vf. untersuchten das Verhalten von isomeren (insbesondere von cis-trans-isomeren) organ. Säuren gegenüber Schimmelpilzen. Auch auf diesem Wege konnte keine absolute Sicherheit in bezug auf die Konfiguration dieser Säuren gewonnen werden (vgl. BÖESEKEN, VAN LOON, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 5; C. 1918. I. 994). Die Kulturf. bestand aus Leitungswasser, worin aufgelöst war 1/20%  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1/20%  $\text{MgSO}_4$ , 1/100%  $\text{FeCl}_3$ , 1/100%  $\text{MnSO}_4$ , 1/20%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder 1/20%  $\text{KNO}_3$ . Die Fl. wurde mit 1/4% der zu untersuchenden Säure und überschüssigem  $\text{CaCO}_3$  versetzt. Dann wurde 10 Min. bei 110° destilliert. Die Säuren wurden als Ca-Salze untersucht. Die Verss. mit *Aspergillus niger* (A) wurden bei 30°, die Proben mit *Penicillium glaucum* (P) bei 22° durchgeführt. Die Ergebnisse waren folgende: *Maleinsäure*: A.—, P.—. *Fumarsäure*: A. gut, P. gut. *Citraconsäure*, *Mesaconsäure*, *Itaconsäure*, *Phenylitaconsäure*: kein Angriff. *Allozimtsäure* —. *Zimtsäure*: A. gut, P. gut. *Glutaconsäure*: A. schwach, P. schwach. *Aconitsäure*: A. gut, P. gut. *Isocrotonsäure*, *Crotonsäure*,  $\beta,\beta$ -*Dimethylacrylsäure*, *Angelicensäure*, *Tiglinensäure*, *Undecylensäure*: kein Angriff. *Ölsäure*: A. gut, P. gut. *Elaidinsäure*: kein Angriff. *Erucasäure*: A. gut, P. gut. *Brassidinsäure*: kein Angriff. Das Verhalten beider Pilzarten war demnach dasselbe. Typisch ist das verschiedene Verhalten von Öl- und Elaidinsäure, von Eruca- und Brassidinsäure. Der Angriff der Schimmelpilze kann also als biochemische Unterscheidungsmethode zwischen cis-

trans-Isomeren nicht angewandt werden. Auch in bezug auf Sporenbildung waren die Resultate wenig einheitlich. Bei Zimtsäure keine Sporenbildung, gute Sporenbildung bei Mesaconsäure usw. Ganz übereinstimmende Resultate wurden mit beiden Pilzen erhalten, wenn man statt der Ca-Salze die freien Säuren in derselben Weise behandelt. Es trat im allgemeinen kein Wachstum ein. Es wurde die Löslichkeit der untersuchten Säuren in W. und in Olivenöl bestimmt (s. nachstehende Tabelle). Die Ergebnisse zeigen folgendes: Von den beiden Isomeren wird das

	in 100 g W.	in 100 g Olivenöl	Verteilungszahl 25°
Maleinsäure . . . . .	80,8	0,089	0,0011
Fumarsäure . . . . .	0,63	prakt. unl.	sehr klein
Citraconsäure . . . . .	360	0,49	0,0014
Mesaconsäure . . . . .	—	0,058	—
Allozimtsäure . . . . .	0,845	—	—
Zimtsäure . . . . .	0,0546	1,17	21,4
Aconitsäure . . . . .	40,0	0,008	0,0002
Isocrotonsäure . . . . .	∞	∞	—
Crotonsäure . . . . .	9,40	9,3	1
Undecylensäure . . . . .	swl.	∞	∞
Ölsäure . . . . .	unl.	∞	∞
Elaidinsäure . . . . .	„	7,87 <sup>1)</sup>	sehr groß
Erucasäure . . . . .	„	sehr groß	„
Brassidinsäure . . . . .	„	0,75	„

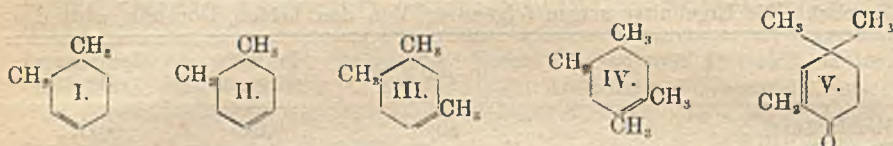
<sup>1)</sup> In Olivenöl gelöste Elaidinsäure krystallisiert beim Abkühlen leicht aus.

jenige, das in Wasser löslicher ist, auch von Olivenöl besser gelöst. Für eine Anzahl dieser Säuren läßt sich das Verhalten gegenüber Schimmelpilzen aus den Verteilungszahlen (= g Substanz in 100 g Öl : g Substanz in 100 g W.) erklären: Fumarsäure und Aconitsäure haben sehr kleine Verteilungszahlen; sie dringen langsam in die Zellen und werden gut assimiliert. Bei Öl- und Erucasäure ist die Verteilungszahl zwar sehr groß, die absol. Löslichkeit in W. ist aber sehr gering. Zimtsäure, Isocrotonsäure und Crotonsäure zeigen kein Wachstum, in Übereinstimmung mit ihrer großen Verteilungszahl bei bedeutender Löslichkeit in Wasser. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 359—60. 25/10. 1919. Rotterdam-Wageningen.)

SCHÖNFELD.

**K. v. Auwers, Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften hydroaromatischer Stoffe.** Die vorliegende Arbeit bringt Ergänzungen zu den früheren Beobachtungen (LIEBIGS Ann. 410. 287; C. 1916. I. 101), namentlich bzgl. der Cyclohexane, um diese mit den inzwischen (LIEBIGS Ann. 419. 92; C. 1919. III. 862) genauer untersuchten Benzolderivaten zu vergleichen. Als Ausgangsmaterialien dienten im allgemeinen die nach dem SABATIERSchen Verf. dargestellten Hexahydroderivate der Phenole, nur aus dem durch Hydrierung von *vic. m*-Xylenol erhaltenen Präparat ließ sich keine reine Verb. isolieren. Außer diesen sekundären Carbinolen wurden einige tertiäre Alkohole untersucht, die aus Cyclohexanon und Magnesiummethyljodid dargestellt wurden. Die sekundären Carbinole wurden durch Stehenlassen über gelindes Erwärmen mit stärkster Jodwasserstoffsäure und Reduktion der entstehenden Jodide mit Zinkstaub u. Eg.-Jodwasserstoff in die zugehörigen KW-stoffe verwandelt. Zu dem gleichen Zweck wurden die tertiären Cyclohexanole mit PCl<sub>5</sub> behandelt und die entstehenden Chloride mit Natrium und feuchtem Ä. reduziert. Das Gesamtergebnis dieser erglänzenden Unters. faßt Vf. in folgende Sätze zusammen: An einer Reihe weiterer Beispiele ist die Gültigkeit der früher aufgestellten Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften hydroaromatischer Verb.

bestätigt worden. Einige scheinbare Ausnahmen von diesen Regeln sind beseitigt worden. Die Verss. zur Aufklärung dieser Ausnahmen haben gelehrt, daß bei der Hydrierung von Benzolderivaten je nach der angewandten Methode verschiedene raumisomere Formen der entsprechenden hydroaromatischen Verb. entstehen. Auch bei einfachen Cyclohexanderivaten können die physikalischen Konstanten der stereoisomeren Modifikationen merklich verschieden sein.



Experimentelles. *1,2-Dimethylcyclohexanol-2*,  $C_8H_{16}O$ . Aus 1-Methylcyclohexanon-2 mit Magnesiummethyljodid. Kp.  $169^\circ$ . Kp.<sub>10</sub>  $63-65^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,920.  $n_D^{20} = 1,4596$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = -0,27$ , für  $\gamma - \alpha = -2\%$ . — *1,2-Dimethylcyclohexylchlorid-2*,  $C_8H_{15}Cl$ . Aus vorstehender Verb. mit  $PCl_5$ . Farbloses Öl. Kp.<sub>10</sub>  $53-54^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,965.  $n_D^{20} = 1,4642$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,08$ , für  $\beta - \alpha = +8\%$ . — *1,2-Dimethylcyclohexan*,  $C_8H_{16}$ . Aus vorstehender Verb. mit Natrium u. feuchtem Ä. Kp.  $122,5$  bis  $123,5^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,779.  $n_D^{20} = 1,4292$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,16$ , für  $\gamma - \alpha = +1\%$ . — *1,4-Dimethylcyclohexylchlorid-4*,  $C_8H_{15}Cl$ . Aus 1,4-Dimethylcyclohexanol-4 und  $PCl_5$ . Kp.<sub>14</sub>  $50,5-52^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,943.  $n_D^{20} = 1,4530$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,13$ , für  $\gamma - \alpha = +5\%$ . — *1,4-Dimethylcyclohexan*,  $C_8H_{16}$ . Aus vorstehender Verb. mit Natrium und feuchtem Ä. Kp.  $119,5-120,5^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,769.  $n_D^{20} = 1,4240$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,25$ , für  $\gamma - \alpha = +2\%$ . — *1,2-Dimethylcyclohexanol-4*,  $C_8H_{16}O$ . Aus asym. o-Xylenol durch Hydrierung. Farbloses, dickes Öl von mentholartigem Geruch. Kp.  $188-188,5^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,906.  $n_D^{20} = 1,4570$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,05$ , für  $\gamma - \alpha = \pm 0\%$ . — *1,2-Dimethylcyclohexanon-4*,  $C_8H_{14}O$ . Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit BECKMANN'scher Mischung. Wasserhelles Öl. Kp.  $187^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,906.  $n_D^{20} = 1,4473$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,22$ , für  $\gamma - \alpha = +2\%$ . — *Semicarbazon*. Warzenförmig verwachsene Nadelchen. F.  $189^\circ$ . — *1,2-Dimethylcyclohexen-3* (I) u. *1,2-Dimethylcyclohexen-4* (II) konnten nicht in reinem Zustande isoliert werden; ein Gemisch beider entsteht wahrscheinlich aus 1,2-Dimethylcyclohexanol-4 beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure. — *1,3,5-Trimethylcyclohexylchlorid-5*,  $C_9H_{17}Cl$ . Aus 1,3,5-Trimethylcyclohexanol-5 u.  $PCl_5$ . Kp.<sub>10</sub>  $53-53,5^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,929.  $n_D^{20} = 1,4550$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,30$ , für  $\gamma - \alpha = +3\%$ . — *1,3,5-Trimethylcyclohexan*,  $C_9H_{18}$ . Aus vorstehender Verb. mit Natrium und feuchtem Ä. Kp.  $137,5^\circ$ . Kp.<sub>10</sub>  $25-26^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,772.  $n_D^{20} = 1,4286$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,40$ , für  $\gamma - \alpha = +4\%$ . — *1,2,5-Trimethylcyclohexanol-4*,  $C_9H_{18}O$ . Aus Pseudocumenol durch Hydrierung. Kp.  $195-197^\circ$ . Kp.<sub>10</sub>  $79-79,5^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,898.  $n_D^{20} = 1,4582$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,08$ , für  $\gamma - \alpha = +2\%$ . — *1,2,5-Trimethylcyclohexanon-4*,  $C_9H_{16}O$ . Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit BECKMANN'scher Mischung. Kp.  $194-195^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,895.  $n_D^{20} = 1,4479$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,24$ , für  $\gamma - \alpha = -1\%$ . — *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{19}ON_3$ . Nadelchen aus Methylalkohol. F.  $175,5-176,5^\circ$ . — *1,2,5-Trimethylcyclohexan*,  $C_9H_{18}$ . Aus 1,2,5-Trimethylcyclohexanol-4 durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure u. dann mit Zinkstaub und Eg. + HJ. Kp.  $140-141^\circ$ . Kp.<sub>11</sub>  $44-45^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,778.  $n_D^{20} = 1,4292$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,22$ , für  $\gamma - \alpha = +3\%$ . — *1,2,5-Trimethylcyclohexen-4*,  $C_9H_{16}$  (III). Aus Hexahydropseudocumenol mit Phosphorpentoxyd. Kp.  $144-146^\circ$ . War vielleicht nicht ganz einheitlich. D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,895.  $n_D^{20} = 1,4482$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,17$ ; für  $\gamma - \alpha = +3\%$ . — *1,2,4,5-Tetramethylcyclohexanol-4*,  $C_{10}H_{20}O$ . Aus 1,2,5-Trimethylcyclohexanon-4 u. Magnesiummethyljodid. Kp.<sub>13</sub>  $53,8-81,5^\circ$ . Kp.  $195-196^\circ$ . Riecht schimmelartig. D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,897.  $n_D^{20} = 1,4584$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = -0,09$ ; für  $\gamma - \alpha = \pm 0\%$ . — *1,2,4,5-Tetramethylcyclohexylchlorid-4*,  $C_{10}H_{19}Cl$ .

Aus vorstehender Verb. mit  $\text{PCl}_5$ . Kp.<sub>10</sub> 69—71°.  $D_4^{20}$  0,936.  $n_D^{20} = 1,4624$ .  $E \Sigma$  für  $\alpha = 0,17$ ; für  $\gamma - \alpha = +1\%$ . — 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ . Aus vorstehender Verb. mit Natrium u. feuchtem Ä. Kp. 160,5—161,5°.  $D_4^{20} = 0,785$ .  $n_D^{20} = 1,4341$ .  $E \Sigma$  für  $\alpha = +0,19$ ; für  $\gamma - \alpha = +2\%$ . — 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan-4,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  (IV.). Aus 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexanol-4 mit Phosphor-pentoxyd. Süßlich riechendes, farbloses Öl. Kp. 165—167°. Gelblich l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei Zusatz von A. goldgelb.  $D_4^{20}$  0,817.  $n_D^{20} = 1,4572$ .  $E \Sigma$  für  $\alpha = +0,25$ , für  $\gamma - \alpha = +5\%$ . — 1,1,3-Trimethylcyclohexan,  $\text{C}_9\text{H}_{18}$ . Aus 1,1,3-Trimethylcyclohexanol-3 durch Überführung in das Chlorid und Reduktion mit Natrium und feuchtem Ä. Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp. 137—133°.  $D_4^{20}$  0,790.  $n_D^{20} = 1,4362$ .  $E \Sigma$  für  $\alpha = +0,16$ ; für  $\gamma - \alpha = +3\%$ . — 1,1,3-Trimethylcyclohexan 2-on-4,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  (V.). Aus Cyclogeraniolen über das Nitrosat und Oxim. Kp. 194—196°.  $D_4^{20}$  0,930.  $n_D^{20} = 1,4779$ .  $E \Sigma$  für  $\alpha = +0,63$ , für  $\gamma - \alpha = +27\%$ . — 1,1,3-Trimethylcyclohexanon-4,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ . Aus vorstehender Verb. mit Wasserstoff bei Ggw. von Palladium. Kp. 190—191°.  $D_4^{20}$  0,902.  $n_D^{20} = 1,4497$ .  $E \Sigma$  für  $\alpha = +0,11$ ; für  $\gamma - \alpha = +1\%$ . (LIEBIGS Ann. 420. 84—111. 27/1. 1920. [24/6. 1919]. Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Charles Edward Fawsitt. *Der Gefrierpunkt von Lösungen, mit besonderer Berücksichtigung von Lösungen mit mehreren gelösten Stoffen.* Die Unters. der Abhängigkeit der molekularen Gefrierpunkterniedrigung eines Lösemittels durch einen gel. Stoff von der Konz. des letzteren ergab, daß es vorteilhaft ist, die Masse des Lösemittels,  $W$ , durch  $W + bw$  zu ersetzen, wenn  $w$  die M. des gel. Stoffes, u.  $b$  eine Konstante ist, die von der Natur des Lösemittels und des gel. Stoffes abhängt und bisher nur experimentell bestimmt werden kann. Der Wert von  $b$  beträgt für: Cineol in Ä. 1,53, 1- $\alpha$ -Phellandren in Bzl. 0,87, Äthylalkohol in W. —0,5, Rohrzucker in W. —0,26. Sind mehrere Stoffe in demselben Lösemittel gleichzeitig gel., so ist die Summe der einzelnen Gefrierpunkterniedrigungen bei positiven  $b$ -Werten größer, bei negativen  $b$ -Werten kleiner als die beobachtete Erniedrigung. Der Fehler wird aber nur klein, wenn man die M. des Lösemittels zu  $W + w_1 b_1 + w_2 b_2 + w_3 b_3 + \dots$  setzt, wobei sich die Indices auf die einzelnen gel. Stoffe beziehen. (Journ. Chem. Soc. London 115. 790—801. Juli [14/4.] 1919. Sydney, Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

H. Rupe, *Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.* XI. *Normale und anomale Rotationsdispersion und deren Berechnungen.* (Bearbeitet von Arthur Akermann.) (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 414. 99; C. 1917. II. 463.) Es ist früher gezeigt worden, daß in homologen Reihen die „charakteristische Wellenlänge“ annähernd konstant bleibt. Dieselbe scheint also lediglich vom Bau und von den Veränderungen des asymmetrischen Komplexes abhängig zu sein. Bedingen neu eintretende Gruppen keinen starken Unterschied, so nennt man das Verhalten des aktiven Körpers in bezug auf die Dispersion normal. Wird die charakteristische Wellenlänge durch Einfügen einer Gruppe oder durch Änderung der Wirkungsverhältnisse um mehr als 10—15  $\mu\mu$  verschoben, so vermutet man relativ oder total anomale Dispersion. Anomale Dispersion kann nach den bisherigen Unterss. zurückgeführt werden auf Häufung negativer Gruppen, ferner auf störende Einflüsse mehrfacher Bindungen, wobei die Nachbarschaft bestimmter Gruppen von wesentlichem Einfluß ist. Die aus mehreren Gliedern einer homologen Reihe ermittelte charakteristische Wellenlänge gestattet, normale Verhältnisse vorausgesetzt, den Verlauf der Dispersion für sämtliche Glieder dieser Reihe festzulegen. In vielen Fällen ergab das Beobachtungsmaterial der letzten Jahre gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung u. Theorie. In anderen Fällen zeigten sich aber auffallende Abweichungen, deren Ursache

nicht aufgeklärt werden konnte. Die Vff. haben deshalb versucht, ein auf alle normal dispersierenden Körper passendes Dispersionsgesetz zu finden. Ein solches Gesetz müßte neben der veränderlichen Wellenlänge und der Ablenkung eine oder mehrere für jeden einzelnen und nur diesem Körper eigene Konstanten enthalten. Die so gewonnenen Konstanten könnten vermutlich als Unterlage dienen zur Beurteilung wichtiger Fragen, wie z. B. Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von Entfernung, Größe, Bindungsart, Sättigung, Konstitution usw. der angegliederten Gruppe, ev. auch Veränderungen des asymmetrischen Komplexes. Eine an über 50 Dispersionskurven durchgeführten Rechnung führt zu dem Schluß, daß sich im Bereich des sichtbaren Spektrums die normale Rotationsdispersion organischer Stoffe

ausdrücken läßt durch die Formel  $\alpha_n = \frac{K_0}{\lambda_n^2 - \lambda_0^2}$ , zu der früher schon LOWRY und DICKSON (Journ. Chem. Soc. London 107. 1173; C. 1915. II. 1130) gelangt sind. Die Vff. zeigen dann in ausführlichen Überlegungen, wie man unabhängig von bestehenden Formeln zu demselben Dispersionsgesetz gelangen kann. Es erweist sich ferner, daß sowohl die Dispersion der fl. in Substanz geprüften Stoffe, wie auch die von Lsgg. der gleichen Gesetzmäßigkeit unterworfen ist. Wenn ein Stoff in Substanz normale Dispersion zeigt, dispergiert er in indifferenten Lösungsmitteln in der Regel ebenfalls normal und umgekehrt. Dieser Satz gilt zunächst nur für fl. optisch aktive Stoffe, wird aber voraussichtlich auch auf solche feste Körper angewandt werden können, die in bezug auf Krystallform keine Asymmetrie aufweisen. Vermutlich darf die Dispersionsformel auch außerhalb des sichtbaren Spektrums angewandt werden. Auf jeden Fall wird sie genügen, wenn es sich darum handelt, ein ungefähres Bild vom weiteren Verlauf der Dispersionskurve (Hyperbel) zu erhalten. In Fällen, wo es nicht auf große Genauigkeit ankommt, empfiehlt sich ein graphisches Darstellungsverf. Schreibt man die Dispersionsformel in der Form  $K_0 = [\alpha]_n (\lambda_n^2 - \lambda_0^2) = \text{ctg } \varphi$ , so wird  $K_0$  als Winkelfunktion definiert. Da  $K_0$  von der Wellenlänge unabhängig ist, muß man beim Auftragen von  $1/[\alpha]_n$  auf  $\lambda_n^2$  eine Gerade erhalten. Die Gerade bildet mit der X-Achse einen Winkel  $\varphi$  ( $K_0 = \text{ctg } \varphi$ ) u. schneidet die Abszissenachse in einem Punkte, dessen Abstand vom Koordinatenanfangspunkt  $\lambda_0^2$  entspricht. Für eine größere Anzahl von Verb. sind die Kurven im Original wiedergegeben.

Für die Beurteilung des Zusammenhanges zwischen Drehungsvermögen und Konstitution organischer Verb. ist es von Wichtigkeit, zu wissen, wann ein Stoff normale oder anomale Rotationsdispersion zeigt, und wenn eine Anomalie vorliegt, zu erfahren, ob es sich um relativ oder total anomale Dispersion handelt. Bei den Vers., die Begriffe durch die Verschiebung der charakteristischen Wellenlänge ( $\lambda_n$ ) genauer zu präzisieren, zeigte sich, daß ein Stoff oft auch dann noch normal dispergiert, wenn seine charakteristische Wellenlänge um 30—40  $\mu\mu$  verschoben ist. Dies scheint im Widerspruch zu stehen mit der früheren Definition. Die Vff. zeigen, ausführlich daß 2 Stoffe mit verschiedener charakteristischer Wellenlänge, auch wenn sie derselben Reihe angehören, durchaus normale Rotationsdispersion zeigen können. Besitzt aber ein Körper innerhalb des Maßbereiches eine anomale Dispersion, so wird auch die charakteristische Wellenlänge verschieden sein vom Mittel der betreffenden Körperklasse. Für anomale Dispersionserscheinungen sind starke Verschiebungen der charakteristischen Wellenlänge notwendig, aber nicht hinreichend. Die Vff. gehen dann noch näher auf die Ermittlung der mittleren Fehler u. auf die Berechnung der die Hyperbel eindeutig bestimmenden Werte  $K_0$ , bezw.  $K_m$  u.  $\lambda_0^2$  ein. Im Original werden umfangreiche Tabellen der optischen Eigenschaften verschiedener Körperklassen gegeben, die auch die daraus abgeleiteten Konstanten  $K_0$  und die sich auf die Molekularrotation beziehenden Werte  $K_m$  und  $\lambda_0^2$  enthalten. Es ergibt sich, daß das Lösungsmittel

bei der Best. der Rotationsdispersion eine wichtige Rolle spielt, ohne daß sich eine einheitliche Wrkg. des Lösungsmittel feststellen läßt.

Bezüglich der Bedeutung der neuen Konstanten für die Beurteilung des Zusammenhanges zwischen optischer Aktivität und Konstitution ergibt sich folgendes. Werden durch irgendwelchen chemischen Eingriff weder der Verlauf der Dispersionskurve, noch ihre Lage im Koordinatensystem verändert, d. h. kann die Dispersionskurve des ursprünglichen Körpers mit der des veränderten Derivates durch Ausziehen oder Zusammendrücken in der Richtung der y-Achse ( $[\alpha]_D$ ) zur Deckung gebracht werden, so muß das Derivat die gleiche Konstante  $\lambda_0^2$  besitzen wie der ursprüngliche Körper. Vermutlich steht  $\lambda_0^2$  in bestimmtem Verhältnis zu den Eigenschwingungen der aktiven Ionen. Werden durch chemische Eingriffe die Eigenschaften des „asymmetrischen Komplexes“ nicht verändert, so werden in der Regel Grundsubstanz und Derivate aktive Ionen mit gleichartigen Eigenschwingungen besitzen, oder mit anderen Worten: Ist der „asymmetrische Komplex“ nicht in Mitleidenschaft gezogen worden, so wird  $\lambda_0^2$  konstant sein. Der Einfluß, den neu eintretende Gruppen auf  $\lambda_0^2$  ausüben, soll in einer späteren Arbeit behandelt werden. Für  $K_m$  ergibt sich folgende Regel: Ist der eingeführte Rest ein aliphatischer gesättigter KW-stoff, und wurden durch den chemischen Eingriff die optischen Erscheinungen des asymmetrischen Komplexes nicht wesentlich verändert, so bleibt  $K_m$  in homologen Reihen annähernd konstant. Diese Regel bestätigt sich auch dann, wenn der eingeführte Rest ein aromatischer KW-stoff ist, vorausgesetzt, daß durch Zwischenschalten einer oder mehrerer Methylengruppen der aromatische Kern außerhalb der direkten Wirkungssphäre des asymmetrischen Komplexes gerückt wird. Vergrößerungen von  $K_m$  werden bewirkt durch: 1. eine oder mehrere Äthylenbindungen; 2. eine dreifache Bindung; 3. Einrücken eines aromatischen Kerns in die direkte Wirkungssphäre des asymmetrischen Komplexes; 4. Einführung von sauerstoffhaltigen Gruppen. Die Regel zeigt, daß der Aktivitätskoeffizient  $K_m$  nicht verändert wird durch die Zahl der zum Aufbau des Moleküls notwendigen Gruppen, sondern abhängig ist von der Lagerung der Atome im Raum u. von ihren gegenseitigen Abständen. Besitzt ein Körper mit normaler Rotationsdispersion einen normalen Aktivitätskoeffizienten, so bestehen zwischen den Abständen der einzelnen Atomgruppen u. dem Moleküldurchmesser, bzw. Molvolumen bestimmte Verhältnisse. Werden durch irgendwelche Veränderungen des Moleküls diese Verhältnisse gestört, so läßt sich das daran erkennen, daß der Aktivitätskoeffizient verändert wird. Solche Veränderungen im Molekül können durch Einfügen mehrfacher Bindungen, durch Ringschluß u. auch durch Eintritt von Keton- und Aldehydgruppen erzeugt werden. Der Einfluß einer oder mehrerer Äthylenbindungen, sowie des Ringschlusses können auf Grund theoretischer Überlegungen schon heute mit großer Annäherung a priori festgestellt werden.

XII. Die Rotationsdispersion der Menthylester einiger Ketosäuren. (Bearbeitet von H. Kägi.) Da sich in den letzten Jahren die Bedeutung der Rotationsdispersion für die Beurteilung der optischen Verhältnisse ergeben hat, haben die Vff. die früher nur mit einer Lichtart ausgeführten Messungen an optisch aktiven Menthylestern von Ketosäuren wiederholt. Es ergab sich, daß, abgesehen von einigen wenigen Ausnahmen, das fast ausschließlich als Lösungsmittel verwandte Bzl. keinen Einfluß auf die Form der Dispersionskurven, sondern nur auf die Größe der spez. Drehung hat; die „charakteristische Wellenlänge“  $\lambda_m$ , sowie die Zahl  $\lambda_0^2$  bleiben innerhalb der erlaubten Grenzen gleich. Bei den bis jetzt untersuchten Körpern der Acetyl- u. Benzoylessigsäurementhylesterreihe scheint demnach durch Lösen in Bzl. das Verhältnis der Keto- zur Enolform nicht bedeutend gestört zu werden. Einzig und allein beim Acetessigester (und wahrscheinlich auch bei den Benzalverbb.) findet eine Änderung des Gleichgewichtes statt, was auch da-

durch zum Ausdruck kommt, daß der Ester in Bzl. eine kleine Mutarotation zeigt. Die charakteristische Wellenlänge  $\lambda_a$  dürfte für ganz gesättigte Acetessigsäurementhylester bei etwa  $690 \mu\mu$ , für Körper, welche sich im Gleichgewicht von Keto- und Enolform befinden, bei etwa  $681 \mu\mu$  liegen. Die Größe der spez. Drehung wird jedoch von Bzl. ziemlich stark beeinflußt. Die Einführung von Alkylgruppen in die Acetessigsäurementhylester hat nur geringen Einfluß; das Drehungsvermögen wird gewöhnlich etwas herabgesetzt, die Molekularrotation  $[M]_D$  ändert sich nur wenig. Von der *Acetbernsteinsäure* ließen sich drei Menthylester darstellen; ihr Drehungsvermögen steht gut im Einklang mit den Konstitutionsformeln. Die Einführung des Diphenylmethanrestes in Acetessigsäurementhylester bewirkt die Entstehung zweier optischer Formen, weil Menthol hier eine sterische Spaltung der racemischen *Diphenylmethylacetessigsäure* hervorruft. Beide Formen, die  $(d+l)$ - u. die  $(l+l)$ -Form drehen nach links; die aktive Säure hat nur geringe Eigendrehung. Die Kurven der Rotationsdispersion der beiden Verb. verlaufen ganz verschieden;  $\lambda_a$  u.  $\lambda_0^2$  weichen stark ab von den n. für Menthylester geltenden Zahlen. Die  $(d+l)$ -Form zeigt keine totale, aber eine komplexe Anomalie. Die stark drehende  $(l+l)$ -Form dispergiert n., ebenso die inaktive Säure. Bei der Synthese des *Benzylacetessigesters* konnte eine stark linksdrehende  $(l+l)$ -Form erhalten werden, daneben eine niedriger schmelzende, welche die Vff. für das Gemisch von gleich viel  $(l+l)$ - u.  $(d+l)$ -Form halten. Die optisch aktiven *Benzylacetessigsäuren* müssen starke Eigendrehung besitzen. Beide Formen dispergieren n. Unter obiger Annahme für die Mischform würde sich für die nicht bekannte  $(d+l)$ -Form eine stark komplexe anomale Dispersionskurve berechnen. Der schon bekannte *Phenylmethylmethylacetessigester* ist eine durch sterische Spaltung entstandene stark drehende Linksform; die Rotationsdispersion ist n., aber die Kurve ist stark verschoben. Auch der *Diacetyllessigester*, bei dem weitgehende Enolisierung zu erwarten ist, besitzt eine stark verschobene Kurve und in Bzl.-Lsg. beginnende komplexe Anomalie der Rotationsdispersion. Während *Benzoylessigester* in jeder Beziehung n. ist, besitzt der *Dibenzoylessigester* eine stark verschobene Kurve. Beim *Phenylbenzoylessigester* konnte polarimetrisch das Vorhandensein der Keto- u. der Enolform nachgewiesen werden; beide haben in Bzl.-Lsg. starke komplexe Anomalie der Rotationsdispersion. *Brenztraubensäureester* dispergiert n., starke spez. Drehung, direkter Einfluß der  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ -Gruppe; relative Anomalie. *Benzalverb.* zeigen beträchtliche Unregelmäßigkeiten, in Bzl.-Lsg. komplexe Anomalie der Rotationsdispersion, doch liegt möglicherweise in erster Linie ein Einfluß des Lösungsmittels vor.

Die Ester der  $\beta$ -Ketonsäuren mit Menthol besitzen eine Konstitution, welche ihre Rotationsdispersion nahe an die Grenzen des n. Verhaltens rückt (Einfluß der Gruppe  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ). Daher bewirkt der Eintritt irgendeiner ungesättigten Gruppe oft recht bedeutende Störungen der Rotationsdispersion von einer Größe, wie sie bisher noch nicht beobachtet worden sind. Auf Grund der letzten Abhandlungen unterscheiden die Vff. jetzt vier Klassen von anomaler Rotationsdispersion bei optisch aktiven, organischen Stoffen: 1. Totale Anomalie eines Gemisches zweier mit verschiedenen Vorzeichen drehenden Substanzen (*extramolekulare Dispersionsanomalie* nach TSCHUGAEFF). 2. Totale Anomalie einer Verb., welche zwei verschiedene asymmetrische Komplexe enthält, von denen der eine rechts, der andere linksdrehend ist (*intramolekulare Dispersionsanomalie* nach TSCHUGAEFF). 3. Die Kurve der Rotationsdispersion verläuft weder über ein Maximum, noch über ein Minimum, noch nähert sie sich einer Horizontalen, aber  $\lambda_a$  und  $\lambda_0^2$  sind stark von den Normalzahlen verschoben, beim Auftragen von  $1/[\alpha]$  über  $\lambda^2$  (vgl. oben!) entstehen keine geraden, sondern gekrümmte oder Zickzacklinien (*komplexe Rotationsdispersion* nach LOWRY u. DIXON). 4. Auscheinend



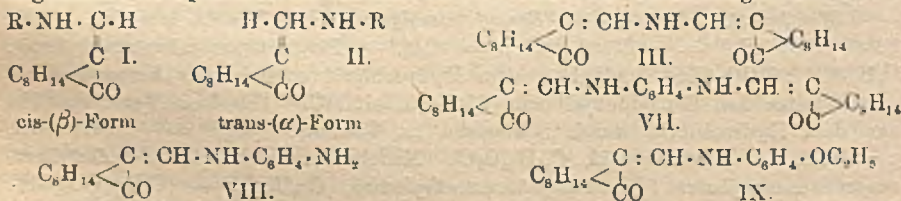
n. Verlauf der Kurve,  $1/[\alpha]$  über  $\lambda^2$  gibt gerade Linien, aber  $\lambda_a$  u.  $\lambda_0^*$  weichen stark von den Normalzahlen ab (*relative Anomalie*). Während die Gründe für die komplexe Anomalie stets leicht zu übersehen sind (meist starke Häufung ungesättigter Gruppen), sind sie bei relativer Anomalie der Rotationsdispersion häufig von feinerer Art, und es soll in der nächsten Zeit versucht werden, hierüber Aufklärung zu schaffen. Zum Schluß besprechen die Vff. noch kurz eine ganz kürzlich erschienene Arbeit von LOWRY u. ABRAM (Journ. Chem. Soc. London 115. 300; C. 1919. III. 821.)

Experimentelles. Im Original sind für alle Verbb. die Werte von  $[\alpha]$  u.  $[M]$  für die Spektrallinien C, D, Hg ( $\lambda = 546,3$ ) u. F, angegeben und die Werte für  $[\alpha]_F^{20}/[\alpha]_C^{20}$ , für  $\lambda_a$  u. für  $\lambda_0^*$  in einer Tabelle zusammengestellt. *Cyanessigsäurementhylester*,  $C_{13}H_{21}O_2N = CN \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$ . Aus Chloressigsäurementhylester und Cyankalium in sd. Methylalkohol. Kp.<sub>10</sub> 155—160°, weiße Nadeln aus A., F. 83,5°, ll. in Bzl., zll. in A.  $[\alpha]_D^{20} = -80,92^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ ). — *Phenylpropiolessigsäurementhylester*,  $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ . Weiße Nadeln, F. 63—64°.  $[\alpha]_D^{20} = -72,56^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ ). — *Äthylacetessigsäurementhylester*,  $D_4^{20} 0,9650$ .  $[\alpha]_D^{20} = -63,85^\circ$ . — *Diäthylacetessigsäurementhylester*,  $C_{16}H_{33}O_3$ . Aus Äthylacetessigsäurementhylester mit Natriumalkoholat und Äthylbromid in A. Zähle, farblose Fl. Kp.<sub>0,5</sub> 161°,  $D_4^{20} 0,9638$ .  $[\alpha]_D^{20} = -55,68^\circ$ ; in Bzl.:  $-50,77^\circ$  ( $p = 10,0$ ). — *Iso-propylacetessigsäurementhylester*,  $C_{17}H_{30}O_3$ . Aus dem trockenen Na-Salz des Acetessigsäurementhylesters mit Isopropylbromid in Toluol bei 120—125°. Farblose Fl., Kp.<sub>0</sub> 158—159°,  $D_4^{20} 0,9603$ .  $[\alpha]_D^{20} = -61,53^\circ$ ; in Bzl.:  $-59,74^\circ$  ( $p = 10,0$ ). — *Diphenylmethylacetessigsäureäthylester*,  $C_{16}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ . Aus Acetessigester, Natriumalkoholat und Diphenylbrommethan in h. A. Säulchen aus A., F. 89—90°. Als Nebenprod. entsteht *asymm. Diphenyläthan*. Farblose, blau fluoreszierende Fl., Kp.<sub>0</sub> 147,5—148,5°. — *Diphenylmethylacetessigsäurementhylester*,  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ . Entsteht in zwei optisch isomeren Formen aus Acetessigsäurementhylester in h. Bzl. mit Natrium u. dann mit Diphenylbrommethan. Die beiden Formen lassen sich durch fraktionierte Krystallisation aus A. schwierig trennen. — *d-Form (l-Menthylester der d-Diphenylmethylacetessigsäure)*,  $C_{27}H_{34}O_3$ . Krystallfitter aus A., F. 118°.  $[\alpha]_D^{20} = -41,14^\circ$  (Bzl.  $p = 10,31$ ). — *l-Form (l-Menthylester der l-Diphenylmethylacetessigsäure)*,  $C_{27}H_{34}O_3$ . Nadeln aus A., F. 90°.  $[\alpha]_D^{20} = -65,15^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ ). — *d + l-Form (l-Menthylester der d + l-Diphenylmethylacetessigsäure)*,  $[\alpha]_D^{20} = -53,69^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ ). — *Benzylacetessigsäurementhylester*,  $CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ . Der nach der Vorschrift von RUPE u. LENZINGER dargestellte Ester läßt sich durch fraktionierte Krystallisation in zwei Anteile zerlegen, von denen der eine der Ester der l-Säure, der andere wahrscheinlich der Ester der d + l-Säure ist: *l-Menthylester der l-Benzylacetessigsäure*. Krystalle aus PAe., F. 68°,  $[\alpha]_D^{20} = -121,21^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ ). — *l-Menthylester der (d + l)-Benzylacetessigsäure (?)*. Nadeln aus Eg. + A., F. 48—51°,  $[\alpha]_D^{20} = -55,10^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ ). — *Benzalacetessigsäurementhylester*,  $C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ . Das Hydrochlorid entsteht aus Acetessigsäurementhylester und Benzaldehyd beim Sättigen mit HCl. Die freie Verb. entsteht aus dem Hydrochlorid durch Schmelzen im Vakuum.  $[\alpha]_D^{20} = -10,97^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ ). — Hydrochlorid,  $C_{21}H_{26}O_2Cl$ . Nadeln aus A., F. 118°. — *Acetylacetessigsäurementhylester (Diacetessigsäurementhylester)*,  $C_{16}H_{26}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ . Aus Diacetessigsäureäthylester und Menthol bei 145—150°, farb- und geruchloses Öl, Kp.<sub>11</sub> 172—173°. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  sofort tief gelbrote Lsg. Gibt beim Schütteln mit Kupferacetatlg. ein hellblaues, krystallinisches Cu-Salz.  $D_4^{20} 1,0239$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -79,56^\circ$ ; in Bzl.:  $-66,88^\circ$  ( $p = 10,0$ ). — *Benzoylacetessigsäurementhylester*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ .  $[\alpha]_D^{20}$  nach 12 Stdn. =  $-64,39^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ ). — *Benzalbenzoylessigsäurementhylester*,  $C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot$

$\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ .  $[\alpha]_D^{20} = -78,62^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ ). — *Styrylbenzoylessigsäurementhyl-ester*.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ . (*l-Form*), F. 102—103°.  $[\alpha]_D^{20} = -86,08^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ ). — *Phenylbenzoylessigsäurementhyl-ester*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ .  $[\alpha]_D^{20} = +21,10^\circ$  (Bzl.  $p = 10,0$ );  $= -58,91^\circ$  (A. mit 1 Tropfen Piperidin,  $p = 1,0345$ ). — *Dibenzoylessigsäurementhyl-ester* (*Benzoylbenzoylessigsäurementhyl-ester*),  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ . Aus Benzoylessigsäurementhyl-ester in Ä. mit Natrium u. dann mit Benzoylchlorid. Weiße Nüdelchen aus Ä., F. 138,5—139°, zwl. in Ä., Bzl. u. A.  $[\alpha]_D^{20} = -64,07^\circ$  (Bzl.  $p = 1,00$ ). — *Acetbernsteinsäure- $\alpha$ -menthyläthyl-ester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Aus Acetessigsäurementhyl-ester mit Natrium in A. u. Chloressigsäureäthyl-ester. Kp.<sub>9</sub> 192—195°, Kp.<sub>0,1</sub> 111—112°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0295,  $[\alpha]_D^{20} = -56,67^\circ$ ; in Bzl.:  $-57,80^\circ$  ( $p = 10,0$ ). — *Acetbernsteinsäure- $\beta$ -menthyläthyl-ester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus Acetessigsäureäthyl-ester in Bzl. mit Natrium u. dann mit Chloressigsäurementhyl-ester. Farbloses, dickes Öl. Kp.<sub>19</sub> 200—202°. Kp.<sub>0,1</sub> 116—117°. D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0207.  $[\alpha]_D^{20} = -48,80^\circ$ ; in Bzl.:  $-51,59^\circ$  ( $p = 10,0$ ). Bei der Einw. von Menthol auf Acetbernsteinsäurediäthyl-ester entsteht ein Gemisch der beiden vortehenden Ester. Schließlich wurde für einige der untersuchten Ester durch Bromtitration das Verhältnis von Enolform zu Ketonform bestimmt: *Acetessigsäurementhyl-ester*, 17,37% Enol. — *Äthylacetessigsäurementhyl-ester*, 1,69% Enol. — *Acetylacetessigsäurementhyl-ester*, 72,72% Enol. — *Acetbernsteinsäurementhyl-ester*, 0,65% Enol. — *Benzoylacetessigsäurementhyl-ester* und *Phenylbenzoylessigsäurementhyl-ester* addieren kein Brom. (LIEBIGS Ann. 420. 1—84. 27/1. 1920. [9/4. 1919.] Basel, Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Hans Rupe, Max Seiberth und Walter Kussmanl, *Stereoisomere Abkömmlinge des Aminomethylencamphers*. Vff. fanden, daß Aminomethylencampher u. die meisten seiner Derivate in 2 Formen auftreten, in einer niedriger schmelzenden, leichter l., und in einer höher schmelzenden, meist schwerer l. Form (vgl. RUPE, Helv. chim. Acta 2. 221; C. 1919. III. 490). In Anlehnung an BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR (LIEBIGS Ann. 281. 314) werden erstere als die  $\beta$ -, die letztere als die  $\alpha$ -Form bezeichnet. Mit wenigen Ausnahmen lassen sie sich ineinander umwandeln, von 12 dargestellten Aminomethylencampherderivaten ließen sich fünf in einer Form erhalten, bei den übrigen waren entweder beide Formen gleich stabil, oder wenn die eine labiler war, so war das fast immer die  $\beta$ -Form. Bei den beiden Derivaten der *Anthranilsäure* (vgl. RUPE, SEIBERTH, Helv. chim. Acta 2. 71; nachfolgendes Referat) genügen zur gegenseitigen Umlagerung ganz geringe Temperaturunterschiede. Die Umlagerungen der isomeren Derivate des Aminomethylencamphers ergeben sich aus der Tabelle I. Es handelt sich wohl um cis-trans-Isomerie. In Betracht kommen die Konfigurationen I. [cis-( $\beta$ )-Form] u. II. [trans-( $\alpha$ )-Form]. Die Ergebnisse der optischen Unters. sind in der Tabelle II. zusammengestellt.



Die Darst. des *Oxymethylencamphers* konnte verbessert werden: die B. des *Natriumcamphers* geschah nicht mehr mit Na in Ä., sondern mittels Natriumamid in Bzl. Dabei entsteht kein Borneol, der größte Teil des Camphers wird in die Na-Verb. verwandelt, der Rest kann zurückgewonnen werden. — Darst. von *Natriumamid*. In einen Kupfertiegel bringt man 100 g blankes Na u. erhitzt nach

Tabelle I.  
Umlagerungen der isomeren Derivate des Aminomethylencamphers.

	Hochschmelzende trans- $\alpha$ -Form	Niedrig schmelzende cis- $\beta$ -Form
$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix}$	stabiler	labil
	← Licht, Erwärmen in A. → Dest. unter vermindertem Druck →	
$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$		
	← Ultraviolettes Licht → Kochen mit Pyridin →	
$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2 \\ \text{CO} \end{matrix}$ VI.		
	← Sonnenlicht → Erhitzen über den F. →	
$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$	stabil	labil
	← Kochen in A. →	
$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$	stabil	wahrscheinlich sehr labil
$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH} \\ \text{CO} \end{matrix}$		
	← Kochen in Toluol → Kochen in Bzl. →	
$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$	stabiler	labiler
	← HBr, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub> , Sonnenlicht → Kochen in Eg. →	

<sup>1)</sup> In nur einer Form: Derivat mit Harnstoff, Acetyl-p-phenylendiamin, Diäthylamin, Atoxyl (vgl. Helv. chim. Acta 2. 71; nachfolgendes Referat).

Tabelle II.

		$[\alpha]_{\text{C}}^{20}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20}$	$[\text{M}]_{\text{D}}^{20}$	$\frac{[\alpha]_{\text{F}}^{20}}{[\alpha]_{\text{C}}^{20}}$	
$\text{C}_8\text{H}_{14}$	$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix}$ IV.	$\beta$ -Form $\alpha$ -Form	191,37° 236,57	257,32° 313,76	321,41° 388,23	477,19° 553,99	461,5° 562,3	2,48 2,34
$\text{C}_8\text{H}_{14}$	$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$	$\beta$ -Form $\alpha$ -Form	145,75 149,23	197,17 198,52	247,24 244,72	367,66 348,53	558,5 562,5	2,51 2,32
$\text{C}_8\text{H}_{14}$	$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$ V.	$\beta$ -Form	166,24	228,29	292,27	454,07	576,1	2,72
$\text{C}_8\text{H}_{14}$	$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$	$\beta$ -Form $\alpha$ -Form		160,59 139,70				

		$\lambda_a$	$\lambda_o^*$	$K_o$	$K_M$		
$\text{C}_8\text{H}_{14}$	$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix}$ IV.	$\beta$ -Form $\alpha$ -Form	574,2 593,5	0,106 49 0,091 66	62,01 80,21	111,13 143,74	A. A.
$\text{C}_8\text{H}_{14}$	$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$	$\beta$ -Form $\alpha$ -Form	570,2 593,7	0,108 14 0,090 31	47,08 50,90	118,30 127,9	Pyridin Pyridin
$\text{C}_8\text{H}_{14}$	$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$ V.	$\beta$ -Form	549,6	0,124 03	50,97	144,41	Pyridin
$\text{C}_8\text{H}_{14}$	$\begin{matrix} \text{C: CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$	$\beta$ -Form $\alpha$ -Form					

<sup>1)</sup> Nach BISHOP, CLAISEN etc. l. c.

Vertreiben der Luft durch  $\text{NH}_3$  auf  $350^\circ$ . Das  $\text{NH}_3$  (aus der Flasche) wird durch eine Sicherheitsflasche, eine Waschflasche mit konz.  $\text{NH}_3$  u. über  $\text{KOH}$  u. Natronkalk geleitet. Die Zufuhr wird so geleitet, daß gerade alles  $\text{NH}_3$  sich mit  $\text{Na}$  zu  $\text{NaNH}_2$  umsetzt; nach 8 Stdn. ist die Rk. beendet. Abkühlen auf  $180^\circ$ ; man gießt das Natriumamid in eine Reibschale aus, wo es zu einer weißen, spröden M. erstarrt; es wird rasch zerschlagen und unter Bzl. aufbewahrt. — Darst. von Oxymethylencampher: Man bringt 80 g pulverisiertes  $\text{NaNH}_2$  unter 250 ccm Benzol in einen mit Rührer versehenen Kolben u. gibt 100 g Campher in Bzl. hinzu. Wenn die Hauptrk. vorbei ist, erhitzt man noch 8 Stdn. unter Turburieren. Man gießt die Natriumcampherlsg. in eine Enghalsflasche und spült mit Bzl. nach. In diese gibt man dann unter Eiskühlung portionsweise 110 ccm Amylformiat unter starkem Rühren hinzu. Nach 12 Stdn. wird der Flascheninhalt vollständig fest und wird mit 700 ccm Eiswasser in Lsg. gebracht und im Scheidetrichter vom Amylalkohol-Benzolgemisch getrennt. Die weitere Verarbeitung ist wie früher (MARTIN-ISELIN, Diss., Basel 1916) angegeben. — *Aminomethylencampher* (IV.),  $\alpha$ -Form. Die Vorschrift von BISHOP, CLAISEN und SINCLAIR wurde modifiziert: Kalt gesättigtes Ammoniakwasser wird in einen Autoklaven (Champagnerflasche mit Patentbügelverschluss, Porzellanstopfen-Kautschukdichtung) gegossen, der 20 g Oxymethylencampher enthielt, und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; weiße Blättchen (aus Chlf. mit Lg.); F.  $156^\circ$  (aus A.); ll. in Chlf., Bzl., A., Methylalkohol; kaum l. in sd. Lg. Mäßig l. in sd. W. unter teilweiser Zers.  $\text{NH}_3$ -Abspaltung tritt bereits beim Krystallisieren aus A. oder beim Pulverisieren ein. Die alkoh. Lsg. wird durch  $\text{FeCl}_3$  braungrün gefärbt; bald geht die Farbe in die violettrote des Oxymethylencamphers über. Beim Behandeln des Amids mit  $\text{Br}$  in Chlf. oder mit  $\text{NaNO}_2$  in Ggw. von verd.  $\text{HCl}$  wurde bloß das Imid III. erhalten. 1 Tl. Amid ist in 110 Tln. k. Bzl. l. Optische Konstanten s. Tabelle.  $K_{p,10,5}$  153—154°. Das Destillat besteht aus langen Nadeln der  $\beta$ -Form; F. 103—104°. Die Umlagerung verläuft quantitativ. Die  $\beta$ -Form ist in 10 Tln. k. Bzl. l. Auch in Chlf. ist sie leichter l. Mit  $\text{FeCl}_3$  zuerst grüne, dann violette Farbe, wie die  $\alpha$ -Form. Optische Konstanten s. Tabelle. Die  $\beta$ -Form ist sehr labil. In Substanz ist sie haltbar. Teilweise Umlagerung erfolgt beim Lösen in A. oder Bzl. Rascher lagert sich die  $\beta$ -Form um durch Belichtung in Lsg. Quantitativ entsteht die  $\alpha$ -Form durch Kochen in A. — *Benzoylaminomethylencampher* (V.), B. bei der Behandlung von Aminomethylencampher mit Benzoylchlorid und Pyridin entstehen beide Formen nebeneinander, die  $\alpha$ -Form wird allein erhalten, wenn man Oxymethylencampher mit Benzamid kondensiert. Zur Trennung der Isomeren wird das Rohprod. mit Lg. geschüttelt. ( $\beta$ -Form leichter l.)  $\beta$ -Form: F.  $112^\circ$ ; ll. in organischen Mitteln; in Methylalkohol etwas schwerer l. als in A.; swl. in W. —  $\alpha$ -Form: Nadeln aus A.; F.  $208^\circ$ ; schwer l. in A., Eg., Chlf., Pyridin, sonst so gut wie unl. Zwecks Darst. der  $\alpha$ -Form mittels Benzamid werden 5 g Oxymethylencampher und 3,4 g Benzamid in 15 g Eg. 24 Stdn. stehen gelassen. Polarisation s. Tabelle. Die  $\beta$ -Verb. krystallisiert nach TSCHOPP monoklin prismatisch oder pinakoidal. Nach 5-stdg. Einw. von ultravioletterm Licht war die in Lg. gel.  $\beta$ -Form vollständig in die  $\alpha$ -Form umgelagert.  $\text{HCl}$  bewirkt die Umlagerung nicht. Bei der Darst. des Benzoylaminomethylencamphers aus Aminomethylencampher und Benzoylchlorid wurde beobachtet, daß das Mengenverhältnis der beiden Isomeren von der Dauer des Erhitzens abhängig ist, bei längerem Erhitzen bildet sich mehr  $\beta$  Form. Beim Kochen mit Pyridin geht die  $\alpha$ -Form quantitativ in die  $\beta$ -Form über. — *Methylencampher-p-nitranilid* (VI.) ( $\alpha$ -Form, F. 180—181°;  $\beta$ -Form, F. 151—152°). Das Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form erhält man durch Vereinigung von 30 g Oxymethylencampher in 30 ccm Eg. mit 23,5 g p-Nitranilin in 200 ccm Eg. Trennung:  $\beta$ -Form viel leichter l. in k. Bzl. als die  $\alpha$ -Form. Die  $\beta$ -Form liefert orange Nadeln aus

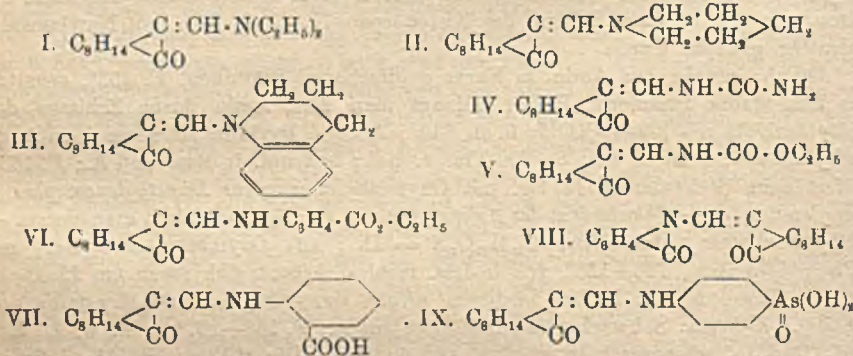
A. Die  $\alpha$ -Form bildet gelbe Blättchen (aus Bzl.). Die  $\alpha$ -Form verwandelt sich mit der Zeit von selbst in die  $\beta$ -Form, die Umlagerung der  $\beta$ -Form in die  $\alpha$ -Form verläuft schwierig.  $\alpha \rightarrow \beta$ : Die  $\alpha$ -Form wird 1 Stde. auf  $200^\circ$  erhitzt.  $\beta \rightarrow \alpha$ :  $\beta$ -Form wird in A. im Sonnenlicht gekocht; beim Erkalten krystallisiert ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form aus. Aus dem h. Filtrat wird durch Zusatz von W.  $\alpha$ -Form gewonnen.

*Di(methylencampher)-p-phenylendiamin* (VII.), erhalten durch Vereinigung von 1 g p-Phenylendiamin in Eg. mit 1,8 g Oxymethylencampher in Eg. Die Kondensation kann auch ausgeführt werden durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten, auch durch Kochen in A., wobei sich stets p-Phenylendiamin mit 2 Mol. Oxymethylencampher vereinigt. Die Verb. ist zll. in sd. Eg., swl. in h. A. (in etwa 15 Tln. A.), fast unl. in den übrigen organischen Mitteln. Gelbgrüne Nadelchen aus A.; F.  $276-277^\circ$ . Eine zweite Form der Verb. wurde nicht aufgefunden. — *Methylencampher-(N-acetyl)-p-phenylendiamin*,  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , erhalten durch Stehenlassen von 18 g Oxymethylencampher mit 15 g p-Aminoacetanilid in Eg.; gelbgrüne Blättchen aus A.; F.  $226-227^\circ$ : zll. in Pyridin und h. A.; schwerer l. in Bzl., fast unl. in Ä. u. Bzn. Eine zweite Form wurde nicht gefunden. — *Methylencampher-p-phenylendiamin* = VIII. Beim Vers., Methylencampher-p-nitranilid mit Eisenspänen und Essigsäure zu reduzieren, wurde statt der gesuchten Verb. Dimethylencampher-p-phenylendiamin erhalten. Mit schlechter Ausbeute wurde das Amin erhalten, als die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form des Nitrokörpers in alkoh. Lsg. mit Natriumsulfhydratlg. gekocht wurde.

Aus A. wurde das Amin in Form goldfarbener Blättchen, F.  $153^\circ$ , erhalten (aus Bzl. braune Prismen). Besser gelangt man zum Amin durch Erhitzen des Acetylderivats mit alkoh. KOH; ll. in Chlf., Aceton, Pyridin; schwerer l. in A. u. Methylalkohol; l. in 70 Tln. h., 300 Tln. k. Bzl.; fast unl. in Bzn. und Ä.; F.  $163^\circ$ . Liefert beim Stehenlassen in Eg. mit Oxymethylencampher *Dimethylencampher-p-phenylendiamin*. — *Chlorhydrat desamins*: Swl. in W.; läßt sich nicht diazotieren. — *Methylencampher-p-phenetidin*,  $C_{10}H_{15}O_2N$  = IX., aus Oxymethylencampher und p-Phenetidin (Kp.<sub>8</sub>  $126-128^\circ$ , frisch dest. farblos, bräunt sich rasch am Licht) in A. Die Trennung der beiden Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl.  $\alpha$ -Form: Schwachgrüne Blättchen aus A., F.  $166-167^\circ$ ; l. in w. A., Eg., Chlf., Pyridin, schwerer l. in w. Bzl., swl. in Bzn. Die  $\beta$  Form (F.  $111-112^\circ$ ) ist sehr labil; sie lagert sich beim Unkrystallisieren aus A. in die  $\alpha$ -Form um. Die  $\alpha$ -Form konnte nicht in die  $\beta$ -Form verwandelt werden. (Helv. chim. Acta 3. 50—70. 1/2. 1920. [19/11. 1919.] Basel, Organ. Abt. Chem. Anst.) SCHÖNFELD.

Hans Rupe, Max Seiberth und Walter Knusmaul, *Stereoisomere Abkömmlinge des Aminomethylencamphers*. II. Abhandlung (I. s. Helv. chim. Acta 3. 50; vorst. Ref.). *Methylencampherdiäthylamin*,  $C_{16}H_{25}ON$  = I., wurde nur in einer Form erhalten. B. durch Kondensation von Methylencampherchlorid mit 2 Mol. Diäthylamin, viel einfacher durch Kondensation von Oxymethylencampher mit Diäthylamin. 1. 14 g Methylencampherchlorid werden in einer kleinen Druckflasche mit 14 g Diäthylamin 12 Stdn. im Wasserbade erhitzt; das Reduktionsprod. wird mit Ä. gel. und vom Diäthylaminchlorhydrat abgesogen. 2. Durch 3 stdg. Erhitzen von 18 g pulverisiertem Oxymethylencampher mit 15 g Diäthylamin in einer Druckflasche auf  $100^\circ$ . Die Base bildet eine gelbe Fl.; Kp.<sub>11</sub>  $175-175,5^\circ$ , erstarrt im Eisschrank zu Tafeln, F.  $20-22^\circ$ ; riecht widerlich; unl. in W.; ll. in organ. Lösungsmitteln, auch in PAe. In verd. HCl zuerst klar l., dann Trübung. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  zuerst eine gelbgrüne Färbung, die bald in Blaugrün umschlägt; bei längerem Stehen, rascher beim Kochen erscheint die violette Farbe des Fe-Salzes des Oxymethylencamphers. — Das *Chlorhydrat* wird hergestellt durch Einleiten von HCl in die absol. äth. Lsg. der Base. Salzlg., dann brennend

schneckende Krystalle. Scheidet nach Lösen in W. Schmierens aus, die auf Säurezusatz wieder in Lsg. gehen. Erwärmt man das Chlorhydrat mit salzsaurem W. und löst die Schmierens in Ä., so krystallisiert nach Erkalten aus der wss. Lsg. Diäthylaminchlorhydrat. Die äth. Lsg. wird mit NaOH durchgeschüttelt und angesäuert; es scheidet sich Oxymethylencampher aus. — *Methylencampherpiperidin* = II., erhalten durch Erhitzen von 18 g Oxymethylencampher mit 9,5 g Piperidin im Druckfläschchen im Kochsalzbade; piperidinartig riechendes, viscoses Öl; Kp.<sub>11</sub> 203—204°. Erstarrt beim Stehen krystallinisch, F. 60°. FeCl<sub>3</sub> bewirkt Grünfärbung, die beim Kochen in Violett umschlägt; unl. in W.; l. in organ. Lösungsmitteln und in verd. HCl. — *Chlorhydrat*: Nadelchen, sehr hygroskopisch. Verb. in wss. Lsg. wie beim Methylencampherdiäthylaminchlorhydrat: zuerst Dissoziation, dann Hydrolyse zu Oxymethylencampher. — *Methylencamphertetrahydrochinolin*, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>ON = III. (Die *Acetylverb. des Tetrahydrochinolins*, erhalten durch Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit Essigsäureanhydrid, hat den Kp. 295°), B. durch 5-stdg. Erhitzen von 14,8 g Oxymethylencampher mit 11 g Tetrahydrochinolin auf dem Wasserbade. Prismen aus verd. A.; F. 109°. — *Methylencampherharnstoff* = IV., B. 1. durch Verschmelzen von 6 g Oxymethylencampher mit 2 g Harnstoff bei 115°; Nadeln aus Bzl. + A.; F. 197°; sl. in A., Methylalkohol, Eg. und Aceton; swl. in Bzl., Chlf., Ä.; unl. in Lg. — 2. Die Verb. kann ferner erhalten werden durch Stehenlassen von Oxymethylencampher und Harnstoff in Eg. Auf diesem



Wege wurde neben der bei 157° schmelz. Verb. eine geringe Menge einer Verb. erhalten, die sich bei etwa 280° zersetzt; nach Umkrystallisieren aus A. sank der F. auf 197°, vielleicht liegt die isomere Form des Harnstoffderivats vor. — *Methylencampheräthylurethan* = V. Erhitzt man 3 g Oxymethylencampher mit 1,5 g Äthylurethan im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 110°, so erhält man nur die ölige  $\beta$ -Form der Verb., Kp.<sub>10</sub> 178—179° (Die Herst. muß unter Lichtabschluß erfolgen). Die  $\beta$ -Form ist ein geruchloses Öl; färbt sich beim Aufbewahren rötlich und lagert sich teilweise in die stereoisomere Form um. Polarisation in Pyridin  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 145,93^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 197,17^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{Hg}}^{20} = 247,62^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{F}}^{20} = 366,69^\circ$ . Läßt man Oxymethylencampher und Urethan in Eg. kalt lange Zeit stehen, so erhält man vorwiegend  $\alpha$ -Form. In der Wärme war die Umsetzung quantitativ, es entstand aber etwas mehr  $\beta$ -Form. Beim Abkühlen des vom Eg. befreiten Reaktionsgemisches krystallisiert die  $\alpha$ -Form aus und wird von der  $\beta$ -Form abgesogen.  $\alpha$ -Form: Krystalle aus Bzl.; F. 162°; zll. in A., Chlf., Pyridin und Aceton; swl. oder unl. in Eg. und Bzl., Ä. und Lg. Polarisation in Pyridin:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 149,42^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 198,52^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{Hg}}^{20} = 245,11^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{F}}^{20} = 347,35^\circ$ . Die Umlagerung der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Form erfolgt: 1. durch Einleiten von trockenem HBr unter Kühlung, langsamer durch Einleiten von HCl (vollständig); 2. durch Versetzen der öligen  $\beta$ -Form mit 1 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Verrühren (zu 50%); 3. durch Einleiten von Salpétrig-

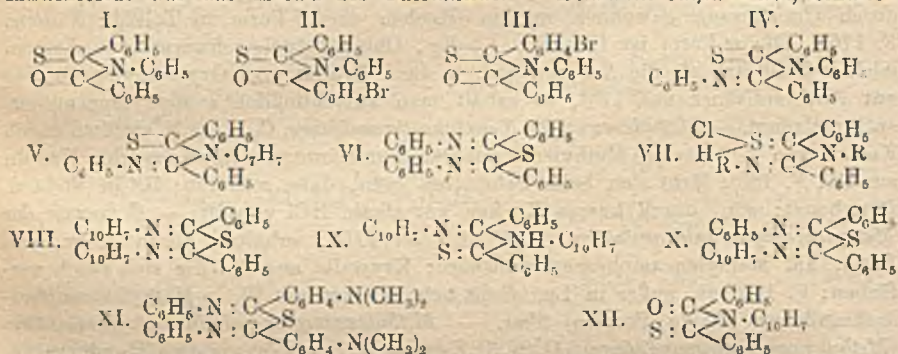
säuregas in die äth. Lsg. des  $\beta$ -Urethans; 4. durch Versetzen der äth. Lsg. der  $\beta$ -Form mit etwa Jod; 5. durch direktes Sonnenlicht. Auch im Dunkeln lagert sich die  $\beta$ -Form langsam in die  $\alpha$ -Form an. — *Methylencampher-p-aminobenzoesäureester* (*Methylencampheranästhesin*),  $C_{20}H_{25}O_5N = VI$ . B. Durch Stehenlassen von 10 g Oxymethylencampher mit 9,1 g Anästhesin in Eg. Das Reaktionsprod. liefert aus A. Nadelchen und große Krystalle. Letztere hatten den F.  $105^\circ$ , die Nadeln  $176^\circ$ . Zur Reindarst. behandelt man das Gemisch mit Lg.  $\alpha$ -Form. Der Rückstand liefert aus A. Krystalle vom F.  $176^\circ$ ; ll. in Chlf., Aceton; schwerer l. in Ä., A., Bzl., Eg., unl. in Lg.  $\beta$ -Form: F.  $105^\circ$  (aus A.); ll. in allen Solvenzien. Beim Erwärmen von Oxymethylencampher mit Anästhesin auf  $30-50^\circ$  erhält man ausschließlich  $\alpha$ -*Methylencampheranästhesin*. Die  $\alpha$ -Form erwies sich als sehr stabil. Einzig bei eintägigem Kochen in ameisensaurer Lsg. im Sonnenlicht in Ggw. von etwas Jod zeigten die Krystalle eine Schmelzpunktsdepression bis  $127^\circ$ . — *Methylencampheranthranilsäure* = VII. B. analog aus 10 g Oxymethylencampher und 7,6 g Anthranilsäure in Eg. Aus der konz. Lsg. scheiden sich Nadeln, F.  $112^\circ$  und Krystallbrocken, F.  $170^\circ$ , aus. Erhitzt man die Krystalle vom F.  $112^\circ$  kurze Zeit auf seinen F., so wird er fest und schmilzt bei  $176^\circ$ . Beim Umkrystallisieren des Körpers, F.  $176^\circ$ , aus Bzl. sinkt der F. auf  $112^\circ$ . Die niedriger schmelzende  $\beta$ -Form ist ll. in Ä., A., Eg., Aceton, Chlf., schwerer in Bzl., unl. in Lg. Bräunliche Nadeln aus Eg.; F.  $112^\circ$ . Weiße Krystalle aus Bzl., färbt sich rasch bräunlich. Die hochschmelzende  $\alpha$ -Form konnte rein nur aus der  $\beta$ -Form durch Umlagerung gewonnen werden (Kochen der  $\beta$ -Form in Toluol); Nadeln; F.  $176^\circ$ . Die  $\alpha$ -Form ist l. in A., Ä., Eg., Chlf., Toluol; schwerer l. in Aceton, leichter l. in Bzl. als die  $\beta$ -Form; unl. in Lg. Erhitzt man Oxymethylencampher mit Anthranilsäure auf  $110^\circ$ , so erhält man ausschließlich  $\alpha$ -*Methylencampheranthranilsäure*. — *Methylencampher-N-acetyl-anthranilsäure*,  $C_{20}H_{25}O_4N$ , erhalten durch Kochen von  $\beta$ - (oder  $\alpha$ -) *Methylencampheranthranilsäure* mit Acetanhydrid; Nadeln aus A.; F.  $185^\circ$ ; färbt sich beim Schmelzen grün, dann rotbraun; ll. in Soda u. Bicarbonat; wird durch kurzes Kochen mit alkoh. HCl verseift. —  $\beta$ -*Lactam der Methylencampheranthranilsäure*,  $C_{15}H_{19}O_2N = VIII$ , erhalten durch Einw. von  $POCl_3$  auf *Methylencampheranthranilsäure*; Krystalle aus A., die sich rasch verfärben; F.  $165^\circ$ ; ll., außer in Lg. Geht beim Kochen mit W. in *Methylencampheranthranilsäure* (beide Formen) über. — *Methylencampher-p-aminophenylarsinsäure* (*Methylencampherarsanilsäure*),  $C_{17}H_{21}O_4NAs = IX$ , erhalten durch Kondensation von Oxymethylencampher mit Atoxyl bei  $110^\circ$  (man erhält so das Mononatriumsalz, weißes Krystallpulver); zers. sich bei  $220^\circ$ , schmilzt unscharf bei  $250^\circ$ ; Nadeln aus A.; ll. in Alkalien. Wird aus der Lg. der Salze durch  $CO_2$  gefällt. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit  $FeCl_3$  rot; ll. in Methyl- und Äthylalkohol, Eg., Pyridin, swl. in Aceton; unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. Kann aus der alkoh. Lg. mit Ä. gefällt werden. Unl. in W. Bei obiger Kondensation entsteht neben der Verb. IX. *Methylencampheranilid* (F.  $168-170^\circ$  aus Lg.) und eine Verb.  $C_{27}H_{43}O_2$ , Krystalle aus Lg., F.  $185^\circ$ . (Helv. chim. Acta 3. 71-89. 1/2. 1920. [19/11. 1919.] Basel, Organ. Abt. Chem. Anstalt.)

SCHÖNFELD.

H. Rivier und Ch. Schneider, *Über einige totalsubstituierte aromatische Iminosulfide*. Als *Iminosulfide* bezeichnen Vff. Verbb.  $C-S-C=N$ . Sie sind mit Verbb.  $C-N-C=S$  isomer. Für die von JAMIESON (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 177; C. 1909. I. 1002.) hergestellten Verbb., für die er die Formeln I. bis V. vorschlug, gilt folgendes: Die gelb gefärbten Verbb. enthalten die Gruppe  $C-S-C$ , die roten die Gruppe  $C=N$ . Es gelang nämlich in einem Falle, beide Isomeren zu fassen. Die von JAMIESON angenommene Umwandlung (IV. u. V.) können Vff. für die roten Acylthioanilide anerkennen, während für die gelben Anilidsulfide die s. Konstitution (VI.) vorzuziehen ist. Vff. haben die Verss. von JAMIESON wieder aufgenommen,

d. h. die Darst. von totalsubstituierten Anilidsulfiden und von Acylthioaniliden. Es wurde beobachtet, daß die Anilidimidchloride mit Thioaniliden rote Lsgg. bilden von labilen Körpern, die sich dann in gelbe Körper verwandeln. Es wurden 2 Reihen von Körpern erhalten, gelbe und rote. Erstere enthalten die Gruppe C—S—C, letztere die Gruppe C:S. In einem Falle wurden beide Isomeren hergestellt, und sie konnten ineinander umgewandelt werden. Hergestellt wurden: A. Gelbe Körper: 1. *Benzanilidsulfid*. 2.  $\alpha$ -*Benznaphthalidsulfid*. 3. *Benzanilid- $\alpha$ -benznaphthalidsulfid*. 4. *Dimethyl-p-aminobenzanilidsulfid*. B. Rote Körper: 5. *Thiobenzoyldi- $\alpha$ -naphthylbenzenylamidin* (durch Umwandlung aus  $\alpha$ -Benznaphthalidsulfid). 6. *Benzoylthiobenzanilid*. 7. *Benzoyl- $\alpha$ -thiobenznaphthalid*. 8. *Benzoyl- $\beta$ -thiobenznaphthalid*. Diese Verb. werden mit Ausnahme von 4. durch überschüssige HCl zersetzt. Mit 1 Mol. HCl liefern die Verb. 1., 2., 3. in Ä. rote, unbeständige Chlorhydrate. 4. gibt mit 2 Mol. HCl ein gelbes beständiges Chlorhydrat. 5. bis 8. werden durch 1 Mol. HCl bereits zersetzt. Für 1. bis 3. ist anzunehmen, daß HCl an S addiert wird (VII.).

Versuchsteil. Zur Darstellung der Anilidsulfide wurden 3 Methoden geprüft. 1. Einw. des Imidechlorids auf Kaliumsulfid; die äth. Lsg. des Imidechlorids wird allmählich in die alkoh. Lsg. des K<sub>2</sub>S eingetragen. Ausbeute unbefriedigend, es bildet sich stets viel Thioanilid. 2. Einw. des Imidechlorids auf Thioanilide. Ausbeute unbefriedigend. 3. Die besten Resultate erzielten Vff. bei Einw. des Imidechlorids auf das K-Salz des Thioanilids. — *Benzanilidsulfid* = IV., erhalten



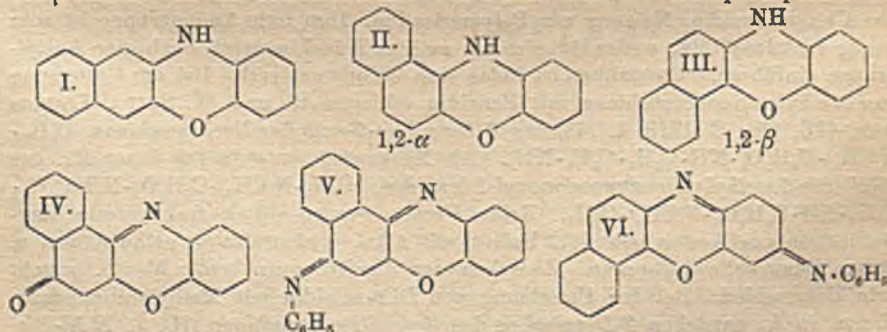
nach der Methode 3. Gelbe Prismen aus Bzl.; wl. in A., besser l. in Bzl., F. 211 bis 212°. L. in k. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit oranger Farbe und wird durch W. unverändert abgeschieden. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lsg. tritt Zers. ein. Einleiten von trockenem HCl in die äth. Lsg. des Sulfids erzeugt zunächst Orangefärbung, dann Zers. in Benzanilid und Thiobenzanilid. Versetzt man aber das Sulfid mit 1 Mol. 2-n. HCl in Ä., so erhält man das *Chlorhydrat*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>HCl; rot, amorph. Zers. sich an feuchter Luft in Benzanilidsulfid und HCl. —  $\alpha$ -*Thiobenznaphthalid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CS·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, erhalten durch Einw. von 1 Tl. P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> auf 2 Tle.  $\alpha$ -Benznaphthalid in Solventnaphtha; gelbe Krystalle aus A.; F. 149—150°; l. in Alkalien und fällt beim Ansäuern wieder aus. —  $\beta$ -*Thiobenznaphthalid*, B. analog; gelbe Krystalle; F. 160—162°; l. in Alkali. —  $\alpha$ -*Benznaphthalidsulfid* = VIII., erhalten durch Einw. von  $\alpha$ -Benznaphthalidimidchlorid auf das K-Salz des  $\alpha$ -Thiobenznaphthalids unter Kühlung; gelbes Krystallpulver; swl. in A. Kann beim raschen Arbeiten aus Essigester unkrystallisiert werden; erwärmt man die Lsg., so erhält man rote Krystalle. F. 130—131° zu einer roten Fl. — *Thiobenzoyldi- $\alpha$ -naphthylbenzenylamidin* = IX., B. aus X. durch Erwärmen. Rote Krystalle aus Essigester; F. 156—157°. Die gelbe Verb. lieferte mit 1 Mol. HCl in Ä. ein rotes *Chlorhydrat*, das an der Luft dissoziiert. Überschüssiges HCl zersetzt die Verb. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst mit roter



Farbe, auf Zusatz von W. erhält man Benznaphthalid und Thiobenznaphthalid. Die rote Verb. wird durch HCl zersetzt, ebenso durch konz.  $H_2SO_4$ . Die rote Verb. zersetzt sich beim Kochen der alkoh. Lsg. in Benznaphthalid und Thiobenznaphthalid. — *Benzanilid- $\alpha$ -benznaphthalidsulfid* = X., erhalten durch Einw. von Benzanilidimidchlorid auf das K-Salz des  $\alpha$ -Thiobenznaphthalids, bezw. aus  $\alpha$ -Benznaphthalidimidchlorid und dem K-Salz des Thiobenzanilids. Gelbe Krystalle; F. 176–177°. Verändert sich nicht in der Wärme. Liefert mit äth. HCl ein amorphes, unbeständiges *Chlorhydrat*. Überschüssiger HCl zersetzt zu Thiobenzanilid und  $\alpha$ -Benznaphthalid.  $\beta$ -Benznaphthalidsulfid und Benzanilid- $\beta$ -benznaphthalidsulfid konnten nicht hergestellt werden. — *Dimethyl-p-aminobenzanilidsulfid* = XI., aus  $K_2S$  und dem Chlorhydrat des Dimethyl-p-aminobenzanilidimidchlorids. (Daneben entsteht etwas *Dimethyl-p-aminothiobenzanilid*.) Gelbe Krystalle; F. 155–156°. Derselbe Körper entsteht durch Einw. von alkoh. KOH auf p-Dimethylaminothiobenzanilid. — *Chlorhydrat*,  $C_{20}H_{30}N_4S \cdot 2HCl$ , hellgelbe Krystalle; l. in verd. HCl. Wird durch W. teilweise gespalten. Das Sulfid ist l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, durch Alkalien wird das Sulfid wieder ausgeschieden. Überschüssige HCl und  $H_2SO_4$  erzeugt keine Zers. — *Diphenylbenzenylamidin*,  $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5)NH \cdot C_6H_5$ , durch Einw. von überschüssigem Anilin auf Benzanilidimidchlorid; F. 144°. — *Di- $\alpha$ -naphthylbenzenylamidin*,  $C_6H_5 \cdot C(NC_{10}H_7)NHC_{10}H_7$ , aus  $\alpha$ -Naphthylamin und Benznaphthalidimidchlorid in Chlf.; gelbe Krystalle aus A.; F. 160–161°. — *Di- $\beta$ -naphthylbenzenylamidin*; farblose Krystalle; F. 154–155°. — Bei Einw. von Thiobenzoylchlorid auf Diphenylbenzenylamidin entstand *Benzanilidsulfid* (gelb). — *Benzoylthiobenzanilid* = I., erhalten durch allmähliches Eintragen von Benzoylchlorid in Chlf. in die Lsg. von Thiobenzanilid in der ber. Menge alkoh. 1,7-n. KOH. Rote Prismen aus Essigester; F. 108–109°. — *Benzoyl- $\alpha$ -thiobenznaphthalid* = XII., B. analog; rote Krystalle; F. 145–146°. — *Benzoyl- $\beta$ -thiobenznaphthalid*; rote Krystalle; F. 129–130°. Alle 3 Acylthioanilide zersetzen sich durch Einw. von äth. HCl; sie werden von konz.  $H_2SO_4$  unter Zers. zum entsprechenden Thioanilid gelöst. (Helv. chim. Acta 3. 115–34. 1/2. 1920. [17/12. 1919.] Neuchatel, Chem. Lab. d. Univ.)

SCHÖNFELD.

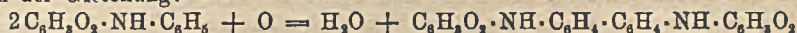
Henri Goldstein und Zdenka Ludwig-Semelitch, *Über die 1,2-Naphthophenazoxine*. Die Theorie sieht 3 isomere Naphthophenazoxine voraus (I., II., III.). I. wurde von KEHRMANN, NEIL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3102; C. 1915. I. 57) hergestellt. Aus 1,2-Dioxynaphthalin u. o-Aminophenol erhielten Vf. die Isomeren II. und III. Das  $\alpha$ -Isomere konnte so nicht gefaßt, sondern bloß nachgewiesen werden; das  $\beta$ -Derivat ließ sich auf dem Wege leicht herstellen. Das  $\alpha$ -Derivat wurde hergestellt aus 1-Amino-2-naphtholchlorhydrat und o-Aminophenol. Die beiden neuen Azoxine sind wenig beständig; die  $\alpha$ -Verb. läßt sich umkrystallisieren. 1,2- $\alpha$ -Naphthophenazoxin ist die Muttersubstanz von Meldolablauf, Nilblau usw.; das  $\beta$ -Isomere ist die Muttersubstanz von Farbstoffen des Isonaphthophenazoxo-



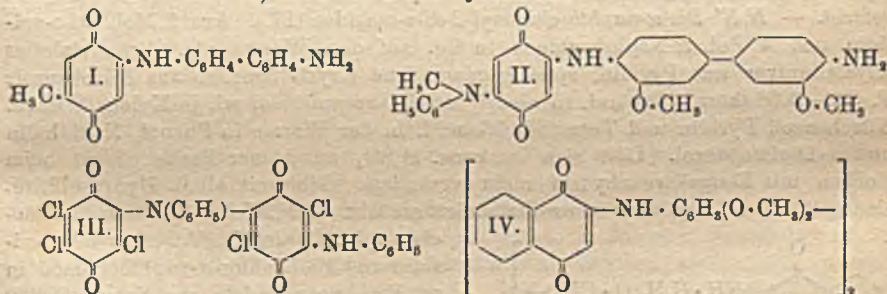
niums. — Versuche. *1,2- $\alpha$ -Naphthophenazoxin* (II), erhalten durch Erhitzen von 2 g 1-Amino-2-naphtholchlorhydrat mit 1,2 g o-Aminophenol im  $\text{CO}_2$ -Strome bei 200–260°. Gelbe M.; l. in A., Bzl., Ä., Eg.; weniger gut l. in Lg. Die alkoh. Lsg. zeigte grüne Fluorescenz. L. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauer Farbe, die sich an der Luft vertieft. Nach Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  scheidet sich ein tiefblaues Oxoniumsalz aus, das sich durch weitere Verd. in das rote Monosalz verwandelt. Licht zersetzt die Verb. nach einigen Stdn. Zers. sich beim Umkrystallisieren. Durch Acetylieren u. Benzoylieren wurden ölige Prodd. erhalten; nach Verseifung verhalten sie sich gegenüber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  wie das Azoxin. — *Naphthophenazoxon* (IV.), erhalten durch mehrmalige Extraktion des rohen Azoxins mit sd. A. und Behandeln des Filtrats mit  $\text{FeCl}_3$ . Ist identisch mit dem von KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 354) dargestellten Prod. — *6-Phenyl-naphthophenazoxin* (V.), erhalten durch Erhitzen von 1,2 g o-Aminophenolchlorhydrat und 2,2 g Anilino- $\beta$ -naphthochinon in A. Orange Nadelchen (aus Bzl. + A.); l. in A., Bzl. und Ä.; F. ca. 215° unter Zers. Schwache Base, l. in h. verd. SS. mit roter Farbe. — *Chlorhydrat*: Rote Nadelchen; sl. in saurem A., unl. in Ä.; in W. tritt Hydrolyse ein. Die Base ist l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violetter Nuance. — *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ ; braune Krystalle. Neben der Verb. V. entsteht viel Naphthophenazoxon. — Die Verb. V. wurde auch hergestellt aus dem rohen, mit A. extrahierten Naphthophenazoxin durch Behandeln mit Anilinchlorhydrat und konz.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. — *1, 2  $\beta$ -Naphthophenazoxin* = (III.), erhalten durch Erhitzen von 4 g 1, 2 Dioxynaphthalin mit 3 g o-Aminophenol auf die beim  $\alpha$ -Derivat beschriebene Weise. Gelbe Krystalle (aus  $\text{SO}_2$  haltigem A.); unl. in W.; l. in A., Bzl., Ä., Eg.; die alkoh. Lsg. zeigt grüne Fluorescenz und wird an der Luft oxydiert. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein violettes Disalz, nach Verd. gelb. F. 127–128° unter Zers. Die Acetylverb. ist fl. In der Mutterlauge wurde das  $\alpha$ -Isomere nachgewiesen. — *3-Phenylisonaphthophenazoxin*, VI., B. analog aus dem rohen  $\beta$ -Isomeren, Anilinchlorhydrat und  $\text{FeCl}_3$  in A. (Daneben wurde 6-Phenyl-naphthophenazoxin erhalten.) Orange; unl. in W.; l. in A., Bzl. und Ä. rotviolett. Wenig beständig; zers. sich beim Umkrystallisieren aus A. und Bzl. L. in verd. SS. mit blauer Farbe, Na-Acetat setzt die Base in Freiheit. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Violettfärbung. — *Chlorhydrat*; wl. in W.; ll. in A. — *Chloroplatinat*; violette Flocken. (Helv. chim. Acta 2. 655–62. 1/12. 1919. Lausanne, Organ.-chem. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

Kurt Brass und Otto Papp, *Benzidinochinone und Bischinonylbenzidine als Küpenfarbstoffe*. I. Benzochinonabkömmlinge. Kondensation von substituierten Benzochinonen mit p-Diaminen. (Vgl. BRASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2902; C. 1913. II. 1672). Während bei der Einw. von Benzidin auf Benzochinon keine Verb. von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$  erhalten wird, entsteht aus Benzidin und Toluchinon in wss. oder verd. alkoh. Lsg. glatt das *Benzidinotoluchinon* (I). Diese Verb. zeigt, wenn auch nicht in dem Maße wie das Chinonbenzidin, Neigung zur Polymerisation. Ihre freie Aminogruppe ist sehr wenig reaktionsfähig; weder läßt sich ein zweiter Toluchinonrest, noch eine Acetylgruppe einführen. Darstellbar ist indes eine Chlorbenzalverb. Bei der Umsetzung von Methylanilinobenzochinon mit Benzidin erhielten II. und W. SUIDA (LIEBIGS Ann. 416. 142; C. 1919. I. 143) das *2-Benzidino-5-methylanilinobenzochinon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ . Als Nebenprod. entsteht bei dieser Rk. das *N,N'-Bis-5-methylanilinobenzochinonyl-2-benzidin*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Beide Verbb. werden durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton getrennt, liefern mit alkal. Hydrosulfitslg. gelbe Küpen u. färben Baumwolle gelbbraun. Zwischen den Ausfärbungen beider Verbb. besteht kein Unterschied. Bei der Umsetzung von Di-o-anisidin mit Methylanilinobenzochinon in A. entstehen *2-Dianisidino-5-methylanilinobenzochinon* (II) u. *N,N'-Bis-*

*5-methylanilinobenzochinonyl-2-dianisidin*,  $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)]_2$ , deren Färbungen olivbraun und untereinander, ähnlich wie die der entsprechenden nicht methoxylierten Benzidinfarbstoffe, fast gleich sind. Die Methoxygruppe übt in diesen Fällen nur eine wenig farbvertiefende Wrkg. aus. — Oxydation von Anilinochinonen. III. Mitteilung. (Vgl. BRASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2907; C. 1913. II. 1673). Für die Darst. möglichst einfach gebauter Küpenfarbstoffe kommt die Oxydation von Anilinochinon in schwefelsaurer Lsg. mit Braunstein in Frage. Sie müßte bei dem einfachsten Anilinobenzochinon nach der Gleichung:

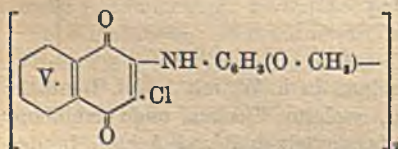


verlaufen. Indes versagt hier die Methode, da Polymerisationserscheinungen auftreten. Weder Anilinochinon, noch Methylanilinobenzochinon, noch Methylanilino-toluchinon liefern monomere Dichinonylbendidine. Das 2-Anilino-3,5,6-trichlorchinon gibt bei der Oxydation mit Braunstein u. Schwefelsäure nicht das *N,N'*-Bis-3,5,6-trichlorbenzochinonyl-2-benzidin,  $C_6Cl_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6Cl_3O_2$ , sondern das *3'-Anilino-2',5',3,5,6-pentachloridibenzochinonylanilin* (III). Oxydiert man das 2,5-Dianilino-3,6-dichlorchinon, so erhält man ein Gemisch von Körpern, aus dem sich eine in Xylol mit grügelber Fluorescenz l. Verb., die eine Hydroxylgruppe enthält, und eine schwefelhaltige, in Pyridin l. Verb., die keine Fluorescenz zeigt, isolieren lassen. Beide Verb. sind nach ihren Abbauprod. Benzidinabkömmlinge. — II.  $\alpha$ -Naphthochinonabkömmlinge. Di-o-anisidin reagiert im Gegensatz zu Benzidin (vgl. PUMMERER, BRASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1647; C. 1911. II. 208) mit  $\alpha$ -Naphthochinon in Eg., indem 2 Mol. Naphthochinon sich mit 1 Mol. Dianisidin zum *N,N'*-Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-2-dianisidin (IV) verbinden, das die Pflanzenfaser lebhaft und waschecht blauviolett färbt. Mit 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon reagiert das Dianisidin unter B. der Verb. V, die im Vergleich mit dem vorher beschriebenen Körper eine leichte Farbaufhellung u. eine größere Echtheit ihrer Färbungen aufweist. Aus o-Äthoxybenzidin und  $\alpha$ -Naphthochinon entsteht sofort das *N,N'*-Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-2'-äthoxy-3-benzidin,  $C_{10}H_9O_2 \cdot NH \cdot C_6H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_9O_2$ . Die Anwesenheit einer Äthoxygruppe genügt, um die Beweglichkeit der Wasserstoffatome beider Aminogruppen des Benzidins wesentlich zu erhöhen. Eine ähnliche Reaktionsfähigkeit gegen andere Chinone zeigen weder das Di-o-anisidin, noch das o-Äthoxybenzidin.



*Benzidinotoluchinon* (I.). Aus 2 Mol. Toluchinon in h. W. mit 1 Mol. Benzidin in 50%ig. Essigsäure. Amorphe, feinkörnige, violette Flocken und stahlblaue Blättchen aus A. Ll. in Methylalkohol, A., Isoamylalkohol und Aceton in der Wärme mit tief rotvioletter Farbe, in Chlf. mit leuchtend violetter Farbe; l. in k. Nitrobenzol mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Braun unter Abscheidung brauner Prodd. umschlägt. Löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit blauer Farbe, in konz. HCl mit rotvioletter. Ist in 10%ig. NaOH in der Kälte unl., in alkoh. Lauge mit blauvioletter Farbe l., zeigt keinen Schmelzpunkt. Verändert sich an der Luft

unter B. eines braunen Polymerisationsprod. Gibt in ganz schwach alkal. Lsg. mit Hydrosulfit eine gelbe Küpe, die Baumwolle braun anfärbt. — *N-p-Chlorbenzalbenzidinotoluchinon*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ . Aus Benzidinotoluchinon und *p*-Chlorbenzaldehyd in sd. A. Mikrokrystallinische, kugelige, rotbraune Gebilde; fast unl. in A. und Ä., ll. in Chlf., h. Xylol und Nitrobenzol mit roter Farbe; l. in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. — *2-Benzidino-5-methylanilinobenzochinon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ . Neben *N,N'*-Bis-5-methylanilinobenzochinonyl-2-benzidin aus 2 Mol. Methylanilinobenzochinon und 1 Mol. Benzidin in sd. A. Man kocht das sich ausscheidende Gemisch mit Aceton kurz auf, wobei das Benzidinmethylanilinobenzochinon in Lsg. geht. Dunkelbraune Blättchen aus Aceton + A., F. 216—217° (korr.); ll. in Aceton und Chlf. Gibt eine schwach gelbe Hydrosulfitküpe, die Baumwolle in gelbbraunen Tönen anfärbt. — *N,N'*-Bis-5-methylanilinobenzochinonyl-2-benzidin,  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot ]_2$ . Violett schimmernde, fast schwarze Blättchen aus Nitrobenzol; F. 254° (Zers.); unl. in Aceton, wl. in h. Xylol; ll. in Chlf., Pyridin u. Nitrobenzol; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauvioletter Farbe. — *2-Di-o-anisidino-5-methylanilinobenzochinon* (II.). Neben *N,N'*-Bis-5-methylanilinobenzochinonyl-2-dianisidin aus Methylanilinobenzochinon und Di-o-anisidin in sd. A. Man entzieht dem Rohprod. das Dianisidinomethylanilinobenzochinon durch Auskochen mit Aceton. Rautenförmige, violettstichig braune Blättchen aus A., schm. zwischen 124 und 128° unter Zers.; ll. in k. Aceton, weniger l. in A.; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauer Farbe. — *N,N'*-Bis-5-methylanilinobenzochinonyl-2-dianisidin,  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot ]_2$ . Braune Nadeln aus Xylol; F. 244—246° (korr.); ll. in Chlf.,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und Nitrobenzol, weniger l. in Eg., Amylalkohol und Xylol mit gelbroter Farbe, unl. in A., Ä., Aceton und  $\text{CS}_2$ . Löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit schieferblauer Farbe. — *2-Anilino-3,5,6-trichlorchinon*. Aus 1 Mol. Trichlorchinon und 1 Mol. salzsaurem Anilin in sd. Eg. neben Dianilindichlorchinon. Man trennt die beiden Verb. durch Auskochen des Rohprod. mit A., worin das Dianilid praktisch unl. ist. — *3'-Anilino-2',5',3,5,6-pentachlordibenzochinonylanilin* (III.). Beim Eintragen von Mangansuperoxyd in eine Lsg. von 2-Anilino-3,5,6-trichlorchinon in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei -10°. Blaugraue Blättchen aus Nitrobenzol; schm. nicht bis 300°; l. in der Siedehitze in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe. Aus der gelblich gefärbten Küpe wird Baumwolle mit mattbraunen Tönen angefärbt. — *N,N'*-Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-2-di-o-anisidin (IV.). Aus 1 Mol. Di-o-anisidin und 4 Mol.  $\alpha$ -Naphthochinon in Eg. auf dem Wasserbade. Braunviolettes Krystallpulver aus Pyridin, spiralförmig gewundene Krystalllamellen aus Nitrobenzol; F. 303—305° (korr.); fast unl. in niedrig sd. Lösungsmitteln, wl. in Xylol, ll. in sd. Nitrobenzol, Pyridin und Tetrachloräthan; l. in der Wärme in Phenol, Naphthalin und *m*-Dinitrobenzol. Löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauer Farbe. Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert. Gibt mit alkal. Hydrosulfitlg. eine gelbgrüne Küpe, die Baumwolle violett anfärbt. — *N,N'*-Bis-3-chlor- $\alpha$ -naphthochinonyl-2-dianisidin (V.). Aus Di-o-anisidin und 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon in sd. Eg. Rote Nadeln aus Xylol; F. 270 bis 272°, kaum l. in h. niedrig sd. Lösungsmitteln; ll. in der Wärme in Xylol, Nitrobenzol u. Tetrachloräthan mit roter Farbe;

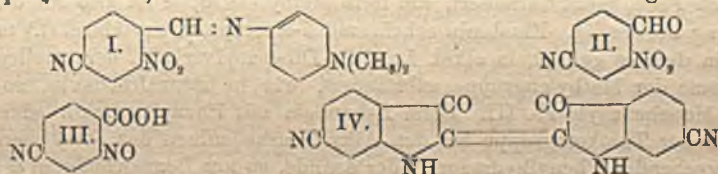


l. in h. Pyridin mit braunroter Farbe, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauer und in konz.  $\text{HNO}_3$  mit blauvioletter. Die gelbe Küpe färbt Baumwolle braunstichig violett. — *N,N'*-Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-2'-äthoxy-3-benzidin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2$ . Aus 1 Mol.  $\alpha$ -Äthoxybenzidin und 4 Mol.  $\alpha$ -Naphthochinon in Eg. auf dem Wasserbade. Violettbraune Nadeln aus Nitrobenzol; F. 279—281°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln;

U. in der Wärme in Nitrobenzol und Pyridin; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit kornblumenblauer Farbe. Die gelbe Küpe färbt Baumwolle violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 446–62. 13/3. [2/2.] München. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

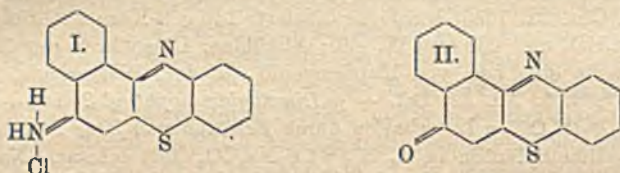
S. Reich und E. Lenz, *Über 2-Nitro-4-cyanbenzaldehyd und 6,6'-Dicyanindigo*. Die CN-Gruppe, an Stelle von  $NO_2$  im Dinitrotoluol eingeführt, begünstigt die Kondensation mit p-Nitrosodimethylanilin (vgl. SACHS, KEMPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1224; C. 1902. II. 999), und man erhält das unbekannte 2-Nitro-4-cyanbenzaldehyd. Der Aldehyd wurde untersucht: 1. auf die Leichtigkeit der Ringbildung seines Phenylhydrazons unter der Einw. von Alkali; 2. auf Isomerisation unter dem Einfluß von Licht; 3. auf die Umwandlung in Dicyanindigo.

Versuchsteil. 2-Nitro-4-tolunitril. Die Vorschrift von NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1535) wurde modifiziert: 136 g 2-Nitro-4-toluidin werden in 220 ccm konz. HCl und 660 ccm W. gel.; Abkühlen, Diazotieren mit 70,5 g  $NaNO_2$  und Eintragen in eine Lsg. von Kupfercyanid auf dem Wasserbade. Nadeln aus h. W.; F. 107°; l. in A., Ä., Bzl. — p-Dimethylaminophenyl-2-nitro-4-cyanophenylazomethin,  $C_{18}H_{14}N_4O_4 = I.$ , erhalten durch Erhitzen von 50 g Nitrotolunitril und 46 g p-Nitrosodimethylanilin in A. mit 34 g  $Na_2CO_3$ ; fast schwarze Nadeln aus A.; F. 182,5–183° unter Zers.; wl. in Lg. und k. A., Ä., Bzl. und Nitroblz. — 2-Nitro-4-cyanbenzaldehyd = II., erhalten durch mehrstündiges Schütteln von 20 g Azomethin mit HCl und Bzl.; rote Nadeln aus Lg.; F. 110°; etwas l. in k. W., besser in h. W., h. Lg. und Chlf.; sl. in A., Bzl., Aceton, Ä. Die wss. Lsg. reduziert ammoniakalisches Ag und färbt eine durch  $SO_2$  entfärbte Fuchsinlg. rot. — Oxim; rötliche Nadeln aus A.; F. 142–143°; sl. in A., Aceton, Ä.; weniger ll. in Bzl., Chlf.; noch weniger in Lg.; unl. in W. — Phenylhydrazon,  $C_{14}H_{10}O_4N_4$ ; rote Krystalle aus A.; F. 202–203° unter Zers.; sl. in A., Ä., Aceton; weniger gut l. in Bzl., noch weniger in Lg., fast unl. in W. — Am Sonnenlichte verwandelte sich der Aldehyd in Bzl.-Lsg. in Nitrosocyanbenzoesäure (III.); gelbe Krystalle aus A.; F. 250° unter Zers.; l. in konz.  $H_2SO_4$ , gelborange; versetzt man die k. Lsg. mit Phenol, so erscheint eine grüne Färbung. — 6,6'-Dicyanindigo,  $C_{18}H_8O_2N_4 = IV.$ , erhalten durch Versetzen der Lsg. des Nitrocyanbenzaldehyds in Aceton mit W. und NaOH-Lsg. Blauviolettes Pulver, tieferfarbig als Indigo. Unl. in W. und Lg.; swl. in Aceton, Ä. und h. Bzl.; etwas l. grünblau in h. Chlf. und Eg. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  tiefblau, sie enthält kein Sulfosäurederivat. Die Lsg. in H. Anilin



ist dichroitisch: grünblau bei durchgehendem Lichte, rotviolett durch Reflexion. Dicyanindigo ist tiefgrün, ll. in k. Nitroblz.; zll. in h. Nitroblz. (blaugrün); zll. in k. Pyridin (blaugrün); rotviolett l. in h. fl. Paraffin; fast unl. in k. Xylol, etwas l. (blaugrün) in h. Xylol; unl. in Terpentinöl. Verbrennt auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen. Sublimiert nicht bei Atmosphärendruck, zersetzt sich aber unter Entw. rotvioletter Dämpfe. Liefert mit Hydrosulfit eine in saurem Medium grüne Küpe; diese wird beim Neutralisieren gelborange, in alkal. Medium blutrot. Die saure Küpe färbt nicht, wohl aber die alkal. Baumwolle und Leinen werden purpurrot angefärbt; an der Luft wird die Farbe tiefblau. Die Färbung ist wasch- und lichtecht. Luftoxydation langsamer als bei Indigo. Versetzt man die rote Küpe mit etwas  $H_2O_2$  und verd. mit W., so fällt Dicyanindigo. (Helv. chim. Acta 3. 144–51. 1/2. 1920. [28/12. 1919.] Genf, Organ.-chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

**Knut Stauffoss**, *Über die Einwirkung von o-Aminothiophenol auf o-Chinone*. I. Naphthophenothiazin-6. (Vgl. KEHRMANN, LEEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2079; C. 1907. II. 148.) Bei Einw. von o-Aminothiophenol auf Oxynaphthochinonimidchlorhydrat in 80%iger Essigsäure erhält man einen Farbstoff, der durch Addition von HCl das Chlorhydrat der Formel I., also *Iminonaphthophenothiazinchlorhydrat* liefert. Diese Formel wurde wie folgt bewiesen. Bei Einw. von  $H_2SO_4$  entsteht derselbe Körper (II.), der durch Einw. von o-Aminothiophenol auf 4-Oxynaphthochinon erhalten wird. Neben der Verb. I. entstehen bei oben erwähnter Rk. noch 2 andere Körper, über die Vf. später berichtet wird. — *Chlorhydrat des Iminonaphthophenothiazins* = I., erhalten durch Kochen von 4,2 g o-Aminothiophenolchlorhydrat mit 4,2 g 4-Amino-1,2-naphthochinon in 80% Essigsäure und

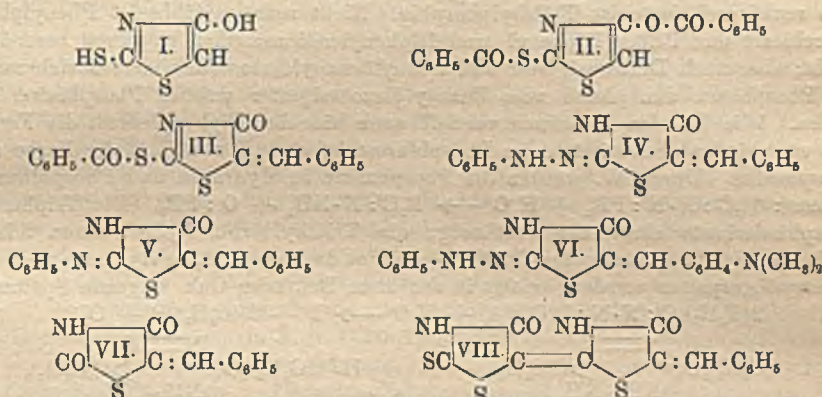


Verschmelzen des Reaktionsproduktes mit konz. HCl; braunes Krystallpulver, sl. in W., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe, die bei Verdünnung in Rot umschlägt. Die freie Base ist gelb und unbeständig. (Helv. chim. Acta 3. 134–38. 1/2. 1920. [20/12. 1919.] Lausanne, Organ.-chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

**Ch. Gränacher**, *Zur Kenntnis des Rhodanins*. Vf. beabsichtigte, die Konstitution der Rhodaninfarbstoffe, wie des aus Rhodanin mit  $FeCl_3$  hergestellten Rhodaninrots u. dgl., aufzuklären und vermutete, daß es sich hier um indigoide Verb. handelte. Die Reindarst. des Rhodaninrots bietet Schwierigkeiten, da es nicht krystallisiert erhalten werden kann. Vf. versuchte, durch öfteres Fällen und Umlösen den Farbstoff einheitlich zu gewinnen, die so gereinigte Verb. zeigte aber ein anderes Atomverhältnis. Vf. untersuchte das Rhodanin auf die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Gruppen u. stellte folgendes fest: Der Imidwasserstoff des Rhodanins beteiligte sich nicht an der Oxydation zu Rhodaninrot, da N-substituierte Rhodanine ebenfalls mit  $FeCl_3$  zu roten Farbstoffen oxydiert werden. Benzalrhodanin wird durch  $FeCl_3$  nicht verändert, die freie Methylengruppe ist also für die Farbstoffbildung notwendig. Rhodanin scheint mit  $\mu$ -Mercapto- $\beta$ -oxythiazol (I.) tautomer zu sein, in dem es gelingt, in alkal. Lsg. die Dibenzoylverb. II. herzustellen. Sind die H-Atome der Methylengruppe substituiert, wie im Benzalrhodanin, so erhält man die Monobenzoylverb. III. Beim Behandeln mit Phenylhydrazin oder Anilin tritt der S der Thioketogruppe bei den Alkylidenrhodaninen aus, und man erhält die entsprechenden Phenylhydrazone oder Anilide, so aus Benzalrhodanin  $\alpha$ -Benzalrhodanin- $\mu$ -phenylhydrazon IV., bzw.  $\mu$ -Phenylimido- $\alpha$ -benzalrhodanin V. (ist die  $CH_2$ -Gruppe frei, wie bei N-Phenylrhodanin, so tritt der S der Thioketogruppe nicht in Rk., sondern es bildet sich mit Anilin Diphenylsulfobarnstoff, mit Phenylhydrazin Diphenylthiosemicarbazid). — *Versuchsteil. Rhodaninrot*. Das Rohprod. wurde nach NENCKI (Journ. f. prakt. Ch. [2] 15. 6) hergestellt; es enthält als Hauptprod. einen Farbstoff, der sich in Alkali mit roter Farbe löst. Daneben entsteht eine in Alkali blau l. Verb. und eine gelb gefärbte Substanz. Zur Prüfung des Rhodaninrots auf Reinheit wird eine Spur in Alkali gelöst und auf Filtrierpapier getropft. Der reine Farbstoff zeigt keinen gelben Ring. Zur Reinigung wurde das Prod. mit 5–8%igem  $NH_3$  ausgezogen; die Filtrate wurden mit Baryt versetzt. Der braunrote Nd. des Ba-Salzes des Farbstoffs wird mit W., A., Ä. gewaschen u. mit A. ausgekocht. Fällen des Farbstoffs mit HCl, Umlösen aus sd. Eg. unter

Zusatz von W.; braunrotes Pulver, zeigt beim Reiben grünen Metallglanz; l. in  $\text{NH}_3$  mit roter Farbe. Die Analyse stimmte auf  $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_{10}$ .

*Dibenzoylrhodanin* = II., aus 6,5 g Rhodanin in 6,5 g  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in A. u. 15 g Benzoylchlorid unter starker Kühlung. Die Verb., die auch als benzoiliertes  $\beta$ -Oxy- $\mu$ -mercaptothiazol aufgefaßt werden kann, ist ll. in h. A., Eg. u. Lg. Nadeln (aus Eg. unter Zusatz von W.); F. 126°. —  $\alpha$ -Benzal- $\mu$ -benzoylmercaptothiazolin = III., aus Benzalrhodanin in A. und KOH mit Benzylchlorid, gelbe Krystalle aus A.; F.

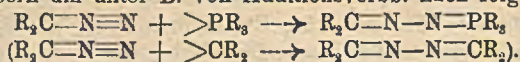


151–152°. —  $\alpha$ -Benzalrhodanin- $\mu$ -phenylhydrazon = IV., durch Kochen von Benzalrhodanin in A. mit Phenylhydrazin u. Essigsäure; orange Krystalle aus Xylol; F. 219°; l. in A.; unl. in Wasser. —  $\alpha$ -*p*-Dimethylaminobenzalrhodanin- $\mu$ -phenylhydrazon = VI., B. analog aus *p*-Dimethylaminobenzalrhodanin (rote Nadeln aus Pyridin mit Wasser; sintert bei 260°, F. 282°). Das Hydrazon lieferte rote Blättchen (aus Pyridin mit Wasser); F. 285° unter Zersetzung; unl. in Wasser; swl. in h. Alkohol; ll. in h. Pyridin. —  $\alpha$ -Benzalrhodanin- $\mu$ -anilid = V., B. durch Erhitzen von Benzalrhodanin mit Anilin auf 160–170° bis zum Aufhören der  $\text{H}_2\text{S}$ -Entw.; rosa Blättchen aus Anilin; unl. in den gebräuchlichen Mitteln, l. in h., swl. in k. Anilin; F. 252–253°. —  $\alpha$ -*p*-Dimethylaminobenzalrhodanin- $\mu$ -anilid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{S}$ , B. analog; gelbe Blättchen (aus Pyridin unter Zusatz von h. W.); F. 308°; swl.; zll. in h. Pyridin. — Benzalsenfülessigsäure = VII., erhalten durch Kochen von  $\alpha$ -Benzalrhodaninanilid in Eg. u. konz. HCl unter Einleiten von HCl-Gas; Blättchen aus Alkohol; F. 238–240°. — Auf dieselbe Weise entsteht aus  $\alpha$ -*p*-Dimethylaminobenzalrhodanin- $\mu$ -anilid *p*-Dimethylaminobenzalsenfülessigsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ ; orange Nadeln (aus Pyridin mit W.); F. 296°. Ist identisch mit der durch Kondensation von Senfülessigsäure und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in Eg. dargestellten Verb. —  $\alpha$ -Benzyliden- $\alpha'$ -rhodanal- $\mu$ -rhodanin,  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , = VIII., erhalten durch Kochen molekularer Mengen Benzalrhodaninanilid und Rhodanin in wenig Essigsäureanhydrid. Braune Blättchen aus Nitrobenzol; in den meisten Solvenzien unl.; swl. in k., zll. in h. Nitrobenzol; l. in wss. Alkalien mit rosaroter Farbe. Die alkal. Lsgg. färben Seide orangegelb. — *Diphenylsulfoharnstoff*, erhalten durch Erhitzen von Phenylrhodanin mit Anilin auf 160–170°, Blättchen aus A.; F. 151–152°. — *Diphenylthiosemicarbazid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CS.NH.NH.C}_6\text{H}_5$ , aus Phenylrhodanin in A. u. Phenylhydrazin in Essigsäure; Nadeln aus A.; F. 176 bis 177°. (Helv. chim. Acta 3. 152–63. 1/2. 1920. [31/12. 1919.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.)

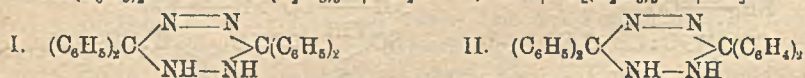
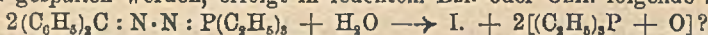
SCHÖNFELD.

H. Standinger und Jules Meyer, *Über neue organische Phosphorverbindungen. II. Phosphazine. (16. Mitteilung über aliphatische Diazoverbindungen.)* (I. s. Helv.

chim. Acta 2. 612; C. 1920. I. 627.) Die tert. Phosphine setzen sich mit aliphatischen Diazokörpern um unter B. von Additionsverb. nach folgender Formel:



Für die neuen Verb. wird der Name *Phosphazine* oder, abgekürzt, *Phosphazine* vorgeschlagen. Die Verb. sind mit den Aldazinen oder Ketazinen zu vergleichen. Es wurden Triäthyl-, Diäthylphenyl- und Triphenylphosphin untersucht. Das reaktionsfähigste ist Triäthylphosphin. Nicht reaktionsfähig ist Phenylphosphorchlorid und  $PCl_3$ . Diphenyl- und Diphenyldiazomethan reagieren besonders leicht; aber auch Diazoessigester und Phenylbenzoyldiazomethan setzen sich rasch mit Phosphinen um. Auch vom Benzoyldiazoessigester wurden Phosphazine erhalten. Wie bei den Ketazinen vertieft auch hier der Diphenylenrest die Farbe. Die verschiedene Substitution im Phosphinrest ist ohne Einfluß auf die Farbe des Phosphazins. Durch W. werden die Phosphazine in Hydrazon und Phosphinoxyd zersetzt:  $R_2C : N : N : PR_3 + H_2O \longrightarrow R_2C : N \cdot NH_2 + O : PR_3$ . Die Triphenylphosphinderivate sind sehr beständig; die Triäthylverb. hydrolysieren leicht. Während die Phosphazine des Triäthylphosphins durch wss. A. in Hydrazin u. Phosphinoxyd gespalten werden, erfolgt in feuchtem Bzl. oder Chlf. folgende Spaltung:



Es entsteht ein Tetrahydrotetrazinderivat. Triphenylphosphinbenzophenonazin zers. sich in der Hitze zu  $N_2$  u. Triphenylphosphindiphenylmethylen. Die Phosphazine haben basische Eigenschaften. Triphenylphosphinverbindungen sind schwach basisch, die des Triäthylphosphins sind stark basisch. Die Salze der Phosphazine sind farblos; mit konz.  $H_2SO_4$ , zum Teil auch mit konz. HCl bilden sich farbige, unbeständige Salze, die an die Salze des Triphenylcarbinols erinnern. Die festen Salze sind schwach gelb, enthalten 2 Mol. HCl. Triäthylphosphinfluorenonazin addiert 1 Mol.  $CH_3J$ . Die Phosphazine sind sehr reaktionsfähig. Sie reagieren mit Diphenylketen, Phenylisocyanat,  $CS_2$ , Phenylsenfö, ferner mit Anilin, Säurechloriden,  $HNO_3$ .

Experimenteller Teil. *Triäthylphosphinfluorenonazin*,  $C_{19}H_{23}N_2P = (C_2H_5)_3P : N : N : C(C_6H_4)_2$ , erhalten durch Zufießenlassen von 11,2 g Triäthylphosphin in Bzl. zu 18,6 g Diazofluoren in Bzl. unter N-Atm. und Kühlung. Gelbe Krystalle aus Bzl.; F. 160°. Sehr empfindlich, zers. sich beim Umkrystallisieren. Beim Erhitzen über den F. wird 1 At. N abgespalten. — *Verb. mit Methyljodid*,  $C_{10}H_{23}N_2P \cdot CH_3J$ , B. aus den Komponenten; gelbes Krystallpulver; F. 109–113°; l. in A. und h. W. — *Triäthylphosphinfluorenonazin* ist in verd. HCl u.  $H_2SO_4$  farblos l. und wird durch Lauge unverändert abgeschieden. L. in konz. k.  $H_2SO_4$  mit oranger Farbe, beim Verdünnen wird die Lsg. farblos. Beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  zers. sich das Azin. Ähnlich verhält es sich gegenüber konz. HCl. — *HCl-Salz*,  $C_{19}H_{23}N_2P \cdot 2HCl$ . Durch Einleiten von HCl in die Bzl.-Lsg. des Phosphazins; gelbe Krystalle; l. in A.; zers. sich an feuchter Luft. Aus der alkoh. Lsg. wird durch Eindampfen *Benzophenonhydrazon* gewonnen. Das Phosphazin ist in  $CS_2$  blauviolett l.; ähnliche Rk. erfolgt mit Senfö. Diphenylketen lagert sich energisch an. Durch kurzes Kochen der alkoh. Lsg. erhält man *Fluorenonhydrazon* und *Phosphinoxyd*. — *Bisdiphenyltetrahydrotetrazin* (?) = II., erhalten durch Lösen des Phosphazins in feuchtem Chlf. oder Bzl. Orange Krystalle; swl., F. 320°. L. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe. — *Triphenylphosphinfluorenonazin*,  $(C_6H_5)_3P : N : N : C(C_6H_4)_2$ , B. analog (die Rk. verläuft ziemlich langsam). Gelbe Krystalle aus Bzl.; F. 209–210° unter Zers. Ist recht beständig u. gegen Lösungsmittel viel weniger

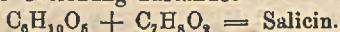


empfindlich. Spaltet bei 220° N ab. Ist viel schwächer basisch als das Triäthylphosphinderivat.  $\text{CH}_3\text{J}$  wird nicht addiert. Unl. in  $\text{HCl}$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orangerot; beim Verdünnen wird das Salz zers., es scheidet sich das Phosphazin aus. — *Salzsaures Salz*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P} \cdot 2\text{HCl}$ , dargestellt wie oben. Sehr unbeständig, F. unscharf. Dissoziiert allmählich in ein  $\text{HCl}$ -ärmeres Produkt. — *Phenyl-diäthylphosphin-stuoren*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}$ , B. aus Diäthylphenylphosphin u. Diazo-fluoren in Ä. u. Bzl. bei recht lebhafter Rk. Gelbe Krystalle (aus Chlf. mit PAc.); F. 115°. L. in Chlf. und Bzl., wl. in Ä. u. PAc. Recht beständig. Zers. sich in der Hitze unter N-Entw. Hydrolyse in wss. A. zu Hydrazon und *Diäthylphenylphosphinoxyd*. Ist schwach basisch, wl. in verd.  $\text{HCl}$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; gelb l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beim Verdünnen farblos. — *Salzsaures Salz*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P} \cdot 2\text{HCl}$ , B. durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in die Lsg. des Phosphazins in Bzl. + Ä. Hellgelb; F. über 250°. — *Triäthylphosphinbenzophenonazin*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} : \text{N} : \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , B. aus Diphenyldiazomethan und Triäthylphosphin in PAc. unter Kühlung; gelbe, sehr empfindliche Krystalle. Wurde nicht rein hergestellt. — *Bidiphenyltetrahydro-tetrazin* = I., entsteht bei der Darst. des obigen Phosphazins beim Stehenlassen der Krystalle des Phosphazins unter PAc., besonders bei Zusatz von Chlf.; swl. in Ä.; ll. in Bzl. und Chlf. Gelbes Krystallpulver (aus Chlf. mit Ä.); F. 204,5 bis 205,5°. — *Phenyl-diäthylphosphinbenzophenonazin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P} : \text{N} : \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus Diphenyldiazomethan in Ä. u. Diäthylphenylphosphin. Schwachgelbe Krystalle aus Ä., F. 113°. Spaltet beim Erhitzen 1 At. N ab. Erhitzen mit verd. A. führt zu *Benzophenonhydrazon* u. *Phenyl-diäthylphosphinoxyd*. L. in verd. u. konz.  $\text{HCl}$  (farblos). Gelb l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beim Verdünnen farblos. — *Triphenylphosphinbenzophenonazin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} : \text{N} : \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , B. analog. Recht beständig. Swl. in Ä. u. PAc.; zll. in Bzl. u. Chlf. Fast weiße Krystalle (aus Chlf. mit Ä.); F. 173° unter Zers. Beim Kochen mit A. Hydrolyse zu Triphenylphosphinoxyd u. Benzophenonhydrazon. Ist kaum l. in verd.  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; wl. in konz.  $\text{HCl}$ ; ll. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe und wird beim Verdünnen unverändert ausgeschieden. — *Salzsaures Salz* (mit 2 Mol.  $\text{HCl}$ ), B. wie oben; weißes Krystallpulver; F. ca. 185° unter Zers. — Mit *Diazoessigester* reagiert *Triäthylphosphin* lebhaft; es bildete sich *Triäthylphosphinoxyd*, offenbar aus dem Phosphazin durch Hydrolyse entstanden. Auch mit *Phenyl-diäthylphosphin* reagiert *Diazoessigester*, ohne daß ein krystallisiertes Prod. erhalten werden konnte.

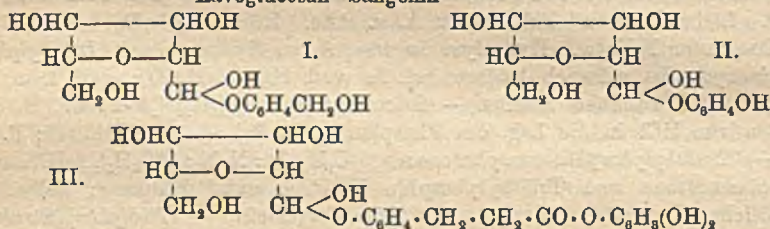
*Triphenylphosphinglyoxylesterazin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} : \text{N} : \text{N} : \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , erhalten durch vierwöchiges Stehenlassen von 2,5 g Triphenylphosphin u. 3,5 g *Diazoessigester* in wenig Ä. Weiße Krystalle aus Ä. + Bzl.; F. 113–114°. In der äth. Lsg. bleibt ein Körper vom F. ca. 150° zurück. — *Phenylbenzoyldiazomethan* setzt sich leicht mit Triäthylphosphin um; das Phosphazin wird aber leicht zu *Benzilhydrazon* hydrolysiert. Ebenso wird mit *Triphenylphosphin* ein krystallisiertes Azin erhalten. — *Benzoyldiazoessigester* reagiert ebenfalls mit beiden Phosphinen. (Helv. chim. Acta 2. 619–35. 1/12. [10/9] 1919. Zürich, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

**Amé Pictet und Henry Goudet**, *Über die Destillation einiger Glucoside unter vermindertem Druck*. Fast sämtliche Glucoside sind bekanntlich linksdrehend, während die Hydrolyse rechtsdrehende Glucose liefert. Daraus könnte man schließen, daß die Glucosegruppierung im Mol. der Glucoside nicht enthalten ist, sondern durch eine andere, verwandte, jedoch linksdrehende Gruppierung ersetzt ist. Zur Aufklärung dieser Frage wurden 3 Glucoside, *Salicin*, *Arbutin* u. *Phlorrhizin* bei 12–15 mm Hg trocken destilliert. 120 g *Salicin* ergaben bei der Dest. 26 g wss. Fl., 42 g feste Prodd., 43 g Rückstand, 9 g Gase und Verluste. Die wss. Fl. enthielt *Furfurol*. Aus der festen M. wurde mit k. Aceton *Lävoglucosan* isoliert;  $[\alpha]_D^{20}$  in W. =  $-66,73^\circ$ . — 50 g *Arbutin* ergaben bei der Vakuumdest. 8 g wss. Fl., 28,5 g feste Prodd., 9,5 g Rückstand. Die Fl. enthielt *Furfurol*. Die feste M.

wurde mit W. u. Ä. behandelt. Aus der äth. Lsg. wurde *Hydrochinon*, aus der wss. Lsg. *Lävoglucosan* isoliert. — 8 g *Phlorrhizin* lieferten bei der Dest. 1,6 g wss. Fl., 1,4 g feste Prodd., 4 g Rückstand. Aus den festen Prodd. wurden *Lävoglucosan* und *Phloretinsäure* isoliert, ferner *Phloroglucin*. Danach kommt die B. von z. B. *Salicin* im Sinne folgender Gleichung zustande:



Lävoglucosan Saligenin



Für die 3 Glucoside ergeben sich die Formeln I., II., III. (*Salicin*, *Arbutin*, *Phlorrhizin*). (Helv. chim. Acta 2. 698—703. 1/12. [3/10.] 1919. Genf, Organ.-chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

## E. Biochemie.

### 1. Pflanzenchemie.

H. Lübrig, *Über den Blausäuregehalt von Phaseolus lunatus*. Die *Blausäure* läßt sich aus der *weißen Mondbohne* durch richtige Zubereitung vollständig entfernen. Durch *Mandelemulsin* oder *Magensekret* wird nicht mehr HCN aus den Bohnen entwickelt als durch das Einweichwasser allein. Zur *Best. der HCN* unterwirft der Vf. die Probe nach dem Ansäuern mit Weinsäure der Wasserdampf-Dest. im  $\text{CO}_2$ -Strom, fängt das Destillat in Silbernitratlg. auf, versetzt mit  $\text{NH}_3$ , erwärmt, filtriert ab und fällt mit  $\text{HNO}_3$  wieder aus; das  $\text{AgCN}$  wird abfiltriert, verascht und als Ag gewogen. Zur schnellen Kontrolle, ob Bohnen verdächtig sind, gibt die Menge des im Destillat abgeschiedenen Nd. einen Anhalt für die Menge HCN. Eine andere Probe wird nach der Zubereitung untersucht, indem man das Destillat nach der Behandlung mit Schwefelammonium mit HCl und  $\text{FeCl}_3$  auf Rhodanverbb. prüft. (Chem.-Ztg. 44. 166—67. 24/2. Breslau, Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) JUNG.

A. W. van der Haar, *Über das Vorkommen der Chlorogensäure in den Araliaceen und über die Reaktion von Gorter*. Während GORTER (LIEBIGS Ann. 359. 217; C. 1909. II. 372) in Indien die gesamten Arten der Araliaceen chlorogensäurehaltig fand, konnte Vf. unter den in Europa, im botanischen Garten in Utrecht, gewachsenen Pflanzen nur bei *Hedera Helix* und der var. *maderiensis* diese Substanz nachweisen. Auch hier war der Ä. nur schwach gelb ohne blaue Fluorescenz. (Pharm. Weekblad 57. 194—95. 21/2. 1920. [Dez. 1919.] Utrecht, Lab. v. d. Onderl. Pharm. Grooth.) HARTOGH.

A. Heiduschka und S. Felsler, *Beitrag zur Kenntnis der Fettsäuren des Erdnußöles*. Vff. erörtern zunächst eingehend kritisch das einschlägige Schrifttum. Da von den bisher bekannten Verff. zur Abscheidung der *Arachinsäure* und *Lignocerin-säure* auch die drei aussichtsreichsten, nämlich die Verff. von RENARD, von KREIS u. von JEAN, keine gut übereinstimmende Werte geben und außerdem umständlich oder zeitraubend sind, bestimmen Vff. die *Arachinsäure* u. *Lignocerin-säure* — als rohe *Arachinsäure* von Vff. bezeichnet — durch Titration mit alkoh.  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Es werden dazu 10 g Öl mit 20 ccm MEISZLScher KOH verseift; die Seifenlg. wird wie üblich mit HCl zers. und mit Ä. erschöpft und der äth. Rückstand in 100 ccm 96%ig. A. gel. und mit alkoh.  $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert. Es wird so lange titriert, bis ein mit einem Capillarrohre entnommener Tropfen der Fl. in 1—2 ccm einer bei

Zimmertemp. mit Arachinsäure u. arachinsaurem Kalium gesättigten 96%ig. alkoh. Lsg. eine Trübung durch Ausfallen von K-Arachat erzeugt. Das Verf. ist schnell ausführbar und eignet sich besonders gut zur Gewinnung der rohen Arachinsäure, da die Ndd. mangels jeden Überschusses von KOH leicht filtrierbar und ziemlich reines K-Arachat sind. Zur Best. der gesamten festen Fettsäuren im Erdnußöle gehen die Vff. von der Schwerlöslichkeit der Pb-Salze der festen Fettsäuren in Ä. aus. Die gesamten Fettsäuren werden dazu in sehr viel Ä. gel. und mit alkoh. Pb-Acetatlg. titriert. Das Ende der Titration wird festgestellt, indem man Streifen Filtrierpapiers wenig in die Fl. eintaucht u. die Fl. etwa 2 cm hoch steigen läßt. Dann wird auf diesen Streifen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. getüpfelt; der Endpunkt zeigt sich deutlich an durch allgemeine Braunfärbung des Streifens, also auch des nur durch Capillarwrkg. benetzten Teiles. Die Acetatlg. wurde hergestellt durch Sättigen von 96%ig. A. bei etwa  $12^\circ$  mit Pb-Acetat und Best. des Pb als Sulfat in 10 ccm. 1 l der Lsg. ist äquivalent 43,51 g Arachinsäure. Das Verf. liefert keine absolut genauen Zahlen, da einerseits Pb-Salze der festen Fettsäuren wenig in Ä. l. sind, andererseits die Pb-Salze einiger fl., oder besser ungesättigten Fettsäuren in Ä. wl. sind. Es ist aber bisher kein besseres Trennungsvf. der fl. und festen Fettsäuren bekannt. Nach dem Verf. von HEHNER und MITCHELL (Analyst 1896. 328; C. 97. I. 339) konnte in dem Erdnußöle keine Stearinsäure nachgewiesen werden; es fiel aber bei dem Verf. zur Abscheidung der Palmitinsäure eine Säure aus, deren Eigenschaften der *Daturinsäure* oder Heptadekylsäure entsprechen. Da sich diese Säure schon wiederholt als ein eutektisches Gemisch erwiesen hatte (vgl. HEIDUSCHKA u. LÜFT, Arch. der Pharm. 257. 33; C. 1919. I. 746), wurde sie auch hierbei daraufhin geprüft, und zwar unter Verwendung der Flüchtigkeit der Säure (l. c.). Danach erwies sich die „Daturinsäure“ als ein eutektisches Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure. Das Verf. von HEHNER und MITCHELL hat also in diesem Falle versagt. Die *Hypogäasäure* scheint kein beständiger Bestandteil des Erdnußöles zu sein; es scheint solche Öle zu geben, die frei von dieser Säure sind, während in Erdnußölen mit höheren Jodzahlen die Ölsäure ganz oder teilweise durch Hypogäasäure vertreten zu sein scheint. Die großen Schwankungen der Jodzahl des Erdnußöles weisen auf eine wechselnde Zus. der ungesättigten Fettsäuren hin. Zur Prüfung der qualitativen Zus. der ungesättigten Fettsäuren des untersuchten Erdnußöles diente die Oxydation der Säuren und Prüfung der Oxydationsprod. und ferner die Unters. der Fettsäurebromide. Es bestanden danach die ungesättigten Fettsäuren aus *Linolsäure* (entsprechend Tetraoxystearinsäure) in geringer Menge, aus *Ölsäure* (entsprechend der Dioxystearinsäure) und *Hypogäasäure* (entsprechend der Dioxypalmitinsäure), diese jedoch nur in sehr geringer Menge (nach Schätzung etwa  $\frac{1}{20}$  der Ölsäure). Mittels der Bromide berechnete sich, daß die fl. Fettsäuren aus 91,5% Ölsäure (+ Hypogäasäure) und 85% Linolsäure bestanden.

Das von Vff. untersuchte Erdnußöl zeigte: SZ. 2,24, VS. 190,5, Ätherzahl 188,24, HEHNERsche Zahl 95,47, REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,37, POLENSKESche Zahl 0,32, Jodzahl 86,14, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 281,0. Es enthielt also keine in W. l. Fettsäuren und keine mittleren Glieder der Essigsäurereihe, wie Capryl-, Caprin-, Laurin- und Myristinsäure. Die Unters. des Öles und die dabei erhaltenen Ergebnisse werden im einzelnen eingehend dargelegt. Hierzu muß auf das Original verwiesen werden. Nach den Unters. war die Zus. der Fettsäuren des untersuchten Erdnußöles im wesentlichen folgende (%): Arachinsäure 2,3, Lignocerinsäure 1,9, Stearinsäure 4,5, Palmitinsäure 4,0, Ölsäure (+ Hypogäasäure 79,9, Linolsäure 7,4. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 38. 241-65. 15/11. [17/9.] 1919. Würzburg, Lab. f. angew. Chemie.) RÜHLE.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**Plahn-Appiani**, *Die Erschwernisse der Beobachtung des Vererbungsvorganges in Zuckergerhalte der Beta-Rüben.* (Vgl. Zentralblatt f. Zuckerind. 27. 405; C. 1919. IV. 46.) Es werden jetzt alle jene Momente aufgeführt, welche die Vererbungstendenz nach irgendeiner Richtung verschieben, deren Feststellung erschweren oder möglicherweise auch ganz in Frage stellen können. Näher besprochen werden die aus der veränderten Wurzelbildung u. aus der wechselnden Beblattung hervorgehenden Momente und das vermeintlich zwischen ihnen bestehende Ursachenverhältnis. (Zentralblatt f. Zuckerind. 28. 7—8. 4/10. 1919.) BLOCH.

**O. Svanberg**, *Über die Optimalbedingungen der Milchsäurebakterien vom Typus Streptococcus lactis.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 120; C. 1920. I. 228.) In Verss. mit Bacterium casei s und Streptococcus lactis bestätigte sich die bereits durch andere Arbeiten festgestellte Tatsache, daß die in Kulturen von Bakterien und Hefen erzeugten H-Ionenkonz. nicht optimale für das Wachstum sind; deshalb gerinnen schwach angesäuerte sterile Milchproben nach der Einimpfung von Str. lactis immer umso eher, je weniger Säure von vornherein zugesetzt wurde, je näher also die Ausgangsrk. der Milchprobe derjenigen der sterilisierten Kuhmilch ( $p_H = 6$ ) gleichkommt. Als Säuregrenze für das Wachstumsvermögen dieser Bakterien wurde immer  $p_H = 3,3 - 3,4$  gefunden, gleichgültig, ob diese Rk. durch Zusatz von  $H_2SO_4$ , HCl oder  $H_3PO_4$  hergestellt worden war. Der Umstand, daß die natürliche Acidität der Kuhmilch  $p_H = 6$  das Wachstumsoptimum des Str. lactis darstellt, erklärt auch, warum die in frischer Kuhmilch anfänglich in der Minderzahl vorhandenen echten Milchsäurebakterien sich bald als Reinkulturen entwickeln. Ein Stamm von Bact. casei s, welcher bei  $35^\circ$  bis zu  $p_H = 3,0$  säuerte, besaß keine größere Aciditätstoleranz, als die Milchsäurebakterien. Die größere Milchsäurebildung erklärte sich durch eine viel geringere Empfindlichkeit gegenüber undissoziierter Milchsäure. Bact. s säuerte nämlich in vorher mit steigenden Mengen Natriumlactat versetzten Würde- und Molkekulturen, bis diese in bezug auf undissoziierte Milchsäuremoleküle 0,1 — normal waren, während St. lactis in demselben Maß schon in 0,01-n. Lsg. zu gären aufhört. Bact. casei ist sehr alkalieempfindlich und wächst nicht mehr beim Neutralpunkt  $p_H = 7,1$ , entwickelt sich daher auch nicht auf den gegen Lackmus neutralisierten Laboratoriumsnährböden. Diese Tatsachen gelten jedoch nur für Milchsäurebakterien aus Milch. Auf Kulturen von Hefe in alkal. Zuckerlsg. konnten alkalibeständige Kokken gezüchtet werden, die bei 2maliger Überimpfung in Hefewasser bei  $35^\circ$  und  $p_H = 9,7$  als Reinkulturen erhalten wurden und sich bei der Züchtung auf Milch und Gelatinekulturen wie Str. lactis verhielten. (Ztschr. f. techn. Biologie, 7. 129—32. November [23/4.] Stockholm, Chem. Lab.) GUGGENHEIM.

**Paul Börnstein**, *Über den Bau des Receptorenapparates der paragglutinierenden Bakterien.* Die paragglutinierenden Bakterien besitzen neben ihren arteigenen Orthoreceptoren für bestimmte Krankheiten spezifische Parareceptoren. Bei Bindungsverss. mit einem ruhparagglutinierenden Colistamm hob die Beladung der einen Receptorengruppe die Bindungsfähigkeit der anderen mehr oder weniger auf. Dieser Befund bestätigt die Ansicht EPSTEINS (vgl. Wien. klin. Wchschr. 31. 1114; C. 1919. I. 106.), daß den Bindungsverss. FRIEDBERGERS keine Beweiskraft für die ätiologische Bedeutung der X-Stämme zukommt. Er bildet vielmehr eine weitere Stütze für die Anschauung, daß auch die WEIL-FELIXsche Rk. als eine Art der Paragglutination anzusehen ist. (Berl. klin. Wchschr. 57. 208—10. 1/3. Berlin. Serolog. Abt. d. Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

**Fritz Schanz**, *Die bakteriologische Diagnose der Diphtherie.* Vf. vertritt die Ansicht, daß die bakteriologische Diphtheriediagnose fehl geht. Die ERNSTsche

Körnchenfärbung gibt keine Möglichkeit, echte Diphtheriebacillen von Pseudobacillen zu unterscheiden. Bei 25% der Patienten des Vfs. konnten auf dem Bindehautsack *Xerosebacillen* festgestellt werden, die sich bakteriologisch von echten Diphtheriebacillen nicht unterscheiden lassen. (Berl. klin. Wchschr. 57. 210—12. 1/3. Dresden.)

BOBINSKI.

Hans Geilinger, Mitteilung über einen eigenartigen bakteriologischen Befund bei einer bombierten Fleischkonserve. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 11. 1—11. Lab. des Eidgen. Gesundheitsamts. — C. 1920. I. 475.)

SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

H. C. Sherman und Dora E. Neun, Die proteolytische Aktivität von Pankreasamylasepräparaten. Die proteolytische Aktivität von Pankreasamylasepräparaten beruht wahrscheinlich darauf, daß eine Protease vorhanden ist, die nahezu die gleichen Löslichkeiten wie die Amylase besitzt. Hochwertiges Handelspankreatin wird mit 50%ig. A. extrahiert und das Filtrat mit A. + Ä. ausgefällt. Der Nd. wird in W. gel. und mit absol. A. ausgefällt, dann gel. u. in 50%ig. A. bei Ggw. von Maltose dialysiert, zum Schluß wird mit einem gleichen Vol. A. + Ä. (1:1) ausgefällt. Bei diesem Verf. setzt sich in den Dialysiersäcken etwas Material ab, welches jetzt in 50%ig. A. unl. ist. Dieses Prod. besitzt eine stärkere proteolytische Aktivität, als das endgültige Amylasepräparat; die diastatische Kraft ist sehr gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1855—62. Nov. [16/8.] 1919. New York, Columbia Univ. Dept. of Chem.)

STEINHORST.

H. C. Sherman und Florence Walker, Der Einfluß von Asparaginsäure und Asparagin auf die Enzymhydrolyse der Stärke. Die Wrkg. von Speichel, Pankreatin und gereinigter Pankreasamylase auf alkaligewaschene Kartoffel-, Weizen-, Mais- und Reisstärke, sowie auf LINTNERS „lösliche“ Stärke wird durch die Zugabe kleiner Mengen gekochter, neutralisierter, wss. Kartoffelextrakte beschleunigt. Die Wrkg. vegetabilischer Amylasen wird durch die Zugabe von Kartoffelextrakt nicht beeinflusst. Die Zugabe von neutralisierter Asparaginsäure u. Asparagin beschleunigt die Wrkg. von Speichel, Pankreatin, gereinigter Pankreas- und Malzamyase. Bei Verwendung von Malzextrakt oder Präparaten aus *Aspergillus oryzae* konnte keine Aktivierung festgestellt werden. Die gleichzeitige Zugabe von asparaginsäurem Na und Asparagin bewirkt keine erhöhte Aktivität. Die untersuchten Aminoverbb. werden zu einer Lsg. gegeben, die die Optimumkonz. an NaCl und Phosphat enthält; demnach ist die Aktivität additiv in bezug auf die durch NaCl und Phosphat bedingte Aktivität. Die Unters. soll auf weitere Aminoverbb. ausgedehnt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1866—73. Nov. [29/8.] 1919. New York, Columbia Univ. Dept. of Chem.)

STEINHORST.

A. Kessler, Zur Frage der Kieselsäuretherapie bei Lungentuberkulose. Bericht über ein auf Veranlassung von JANSSEN hergestelltes Kieselsäurepräparat „*Silicium vegetabile, Dialysatum Golaz*“. Es enthält in der Tagesdosis von 3 Teelöffeln 43—272 mg SiO<sub>2</sub>. Ferner wurden Tabletten mit einem Gehalt von 0,75 mg SiO<sub>2</sub> angewandt. Nach der Einverleibung des Siliciums nahmen in 4 Fällen die Leukocytenzahlen ab, in 11 Fällen erfolgte eine Vermehrung derselben, ein Fall blieb unverändert. Die durchschnittliche Zunahme der Leukocyten betrug 12,8%. Die Vermehrung betraf hauptsächlich die neutrophilen Zellen, erheblich weniger die Lymphocyten. Da von einer Vermehrung der mehrkernigen weißen Blutzellen eine heilsame Einw. auf die Tuberkulose zu erwarten ist, glaubt Vf., auf Grund obiger Befunde und günstiger klinischer Erfahrungen die Kieselsäuretherapie empfehlen zu können. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 239—40. 26/2. Davos, Bergsanatorium und Deutsches Kriegerkurhaus.)

BOBINSKI.

E. Rost, Das Zink vom physiologischen und toxiologischen Standpunkt. Be-

richt über Unterss., die zur Aufklärung der Entstehung des Messinggießfiebers, bezw. des Zinkhüttensiechtums vorgenommen wurden. Ein Selbstvers., bei dem durch Teilnahme an einem Guß das typische Krankheitsbild des Gießfiebers ausgelöst wurde, wird eingehend beschrieben. Bei Unterss. des Kots von Gießarbeitern und Versuchspersonen wurde regelmäßig Zn und Cu festgestellt. (Vgl. ROST und WEITZEL, Arb. Kais. Gesundh.-Amt 51. 494; C. 1920. I. 42.) (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 29. 549—68. Berlin.)

BORINSKI.

**Martin Lerche, Enthaarungsversuche bei Impftieren.** Bericht über Verss. mit einigen Enthaarungsmitteln. Geprüft wurden: Calciumhydrosulfid, eine Mischung von zwei Teilen Strontiumsulfid mit je einem Teil ZnO und Talcum: reines Strontiumsulfid, das von der Firma BEIERSDORF hergestellte Depilatorium nach UNNA und eine Mischung aus gleichen Teilen von Natriummonosulfurat, Calcar ust. und Amylum tritici. Vf. empfiehlt auf Grund seiner Beobachtungen besonders die Verwendung von *Strontiumsulfid* und des *Unnaschen Depilatoriums*. (Dtsch. tierärztl. Wchshr. 28. 99—100. 28/2. Halle a. S. Bakteriolog. Inst. d. Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Sachsen.)

BORINSKI.

**K. Kraft, Über etwaige Folgen bei Verwendung giftiger Bariumverbindungen zu Rattengift.** Im Anschluß an einige Vergiftungen von Haustieren mit *Bariumcarbonat* enthaltendem Rattengift macht Vf. darauf aufmerksam, daß *Bariumcarbonat* giftig wirkt, weil das technische Prod. mit l. Bariumsulfid verunreinigt ist, und die HCl des Magens einen Teil des *Bariumcarbonats* löst. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 48. 24/2. Chem. Lab. d. Württemb. Medizinalkollegiums.)

JUNG.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**W. W. Coblenz und W. B. Emerson, Die relative Empfindlichkeit des Durchschnitts- auges gegen Licht verschiedener Farbe, und einige Anwendungen auf Strahlungsprobleme.** Auf Grund der Messungen von 130 Beobachtern, die mit Hilfe eines Flimmer- und eines Gleichheitsphotometers ausgeführt waren, wird die relative Lichtempfindlichkeit eines Durchschnittsnormales festgestellt. Das Maximum der Sichtbarkeit dieses Durchschnitts- auges liegt bei  $\lambda = 0,5576 \mu$ . (Journ. Franklin Inst. 184. 309. August 1917. Auszug aus dem Scientific Paper Nr. 303 des U. S. Bureau of Standards.)

J. MEYER.

**Ernst Billigheimer, Das Blutbild im Greisenalter unter besonderer Berücksichtigung der Kriegsverhältnisse.** Bericht über Unterss. des Blutbildes von 60 Personen im Alter von 70—90 Jahren, die angestellt wurden, um den Einfluß der Kriegskost auch für diese Altersstufen festzustellen. Die Ergebnisse der Unterss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Leukocytenzahlen sind normal (früher oft erhöht). Die Lymphocyten sind relativ vermehrt (gegenüber den im Frieden gewonnenen Resultaten). Die Erythrocyten sind vermindert (früher vermehrt und vermindert). Der Färbeindex ist normal (früher normal und vermindert). Der Eiweißgehalt des Serums ist normal (früher Angaben erhöhter und normaler Blutzkonz.). Die Resistenz der Blutkörperchen gegenüber hypotonischer Kochsalzlg. ist normal, oft sogar andeutungsweise gesteigert (früher vermindert). Es ist anzunehmen, daß die Änderung des Blutbildes durch die chronische Unterernährung der letzten Zeit sowohl direkt (Mangel an festen Stoffen, wasserreiche Kost) als auch vielleicht bis zu einem gewissen Grade indirekt durch Vermittlung des vegetativen Nervensystems hervorgerufen ist. Es wird ferner die Möglichkeit vermehrter autolytischer Prozesse in Betracht gezogen. (Berl. klin. Wchshr. 57. 204—7. 1/3. Frankfurt a. M. Neurologische Klinik d. Univ.)

BORINSKI.

**H. König, Über intermittierende Therapie. II. Über intermittierende Behandlung mit antipyretischen Substanzen.** Vf. erörtert die Frage, ob die antipyretische Behandlung als eine rein symptomatische aufzufassen ist. Er hat bereits

früher festgestellt, daß die chemische Antipyrese bei tuberkulösen Erkrankungen sehr häufig Wrkgg. entfaltet, die über eine symptomatische Beeinflussung weit hinausgehen. Auf Grund der jetzt mitgeteilten Beobachtungen gelangt er zu dem Ergebnis, daß die Antipyretica bei tuberkulösen Krankheiten nicht nur vorübergehend die Temp. beruhigen, sondern in geeigneten Fällen auch die Entfieberung begünstigen. Sie wirken dabei weniger auf das Fiebersymptom als auf die Krankheit selbst ein. Es handelt sich demnach nicht um eine Fieberbehandlung, sondern um eine Krankheitsbehandlung, und auch fieberfreie Fälle werden infolgedessen durch diese Behandlungsweise günstig beeinflusst. (Münch. med. Wchschr. 67. 205—7. 20/2. Erlangen, Med. Klinik.)

BORINSKI.

## 6. Agrikulturchemie.

**E. A. Mitscherlich**, *Zum Gehalt der Haferpflanze an Phosphorsäure und seinen Beziehungen zu der durch eine Nährstoffzufuhr bedingten Ertragerhöhung*. Vf. prüft auf Grund eigenen Materials das von PFEIFFER aufgestellte Gesetz (PFEIFFER, SIMMERMACHER u. RIPPEL, Journ. f. Landw. 67. 1; C. 1919. III. 736) nach und findet, daß das Gesetz auf verschiedene Wirkungsfaktoren bedingende Düngemittel keine Anwendung findet. Es besteht nur zu Recht in den Fällen, in welchen die Wirkungsfaktoren des den betreffenden Nährstoff enthaltenden Düngemittels annähernd konstant sind. Das ist stets dann der Fall, wenn keine andere chemische Einflüsse auf den betreffenden Nährstoff in Betracht kommen. Solch ein Fall lag vor bei den PFEIFFERSchen Verss., wo bei den die verschiedenen Kurven bedingenden Versuchsreihen weder Boden noch Grunddüngung, sondern lediglich die Wasser- und die Lichtzufuhr anders gestaltet wurde. Nur die Permutitreihe macht davon eine Ausnahme und führte daher auch PFEIFFER zu abweichenden Ergebnissen. (Journ. f. Landw. 67. 171—76. Nov. 1919. Königsberg.)

VOLHARD.

**A. Morgen**, Ref., **H. Wagner**, **G. Schöler** und **Elsa Ohlmer**, *Fütterungsversuche mit Leimkraftfutter an Milchtieren*. Durch Fütterungsvers. mit Leimkraftfutter (Vergleichsfutter: Fleischmehl) konnte zunächst im Einklang mit früheren Autoren, gezeigt werden, daß Leimkraftfutter ganz erheblich eiweißsparend wirkt, ein Resultat, zu dem Vf. schon in früheren Arbeiten gelangt war. Es konnte ferner auch nachgewiesen werden, daß der Leimstickstoff auch zur Milchbildung mit verwendet werden konnte; man wird daher gut tun, bei dem zur Zt. herrschenden Eiweißmangel auf dem Futtermittelmarkt den Leimfuttermitteln erhöhte Beachtung zu schenken. (Landw. Vers.-Stat. 94. 219—50. November 1919, Versuchsstation Hohenheim.)

VOLHARD.

## F. Bibliographie.

- Nicolai, G. F.**, Die Biologie des Krieges. Betrachtungen eines deutschen Naturforschers. 1. Originalausgabe (2. Auflage). 5. Tausend. 2 Teile. Zürich 1919. gr. 8. 556 SS. mit 4 colorierten Tafeln u. Figuren. Mark 35.
- Ostwald, W.**, Die Schule der Chemie. Erste Einführung in die Chemie für jedermann. 4. Auflage. Braunschweig 1919. gr. 8. XVIII u. 866 SS. mit 74 Figuren. Halbleinenband. Mark 6,80.
- Paweck, H.**, Vorlesungen über elektrische Akkumulatoren. Mit Einführung in die elektrochemische Theorie. Wien 1919. 8. V u. 101 SS. Mark 5,60.
- Pöschl, V.**, Stoffkunde. Einführung in die Waren-, insbesondere in die Chemikalienkunde. Leipzig 1919. gr. 8. XVI u. 457 SS. mit 148 Figuren. Halbleinenband. Mark 20.
- Prausnitz, W.**, Grundzüge der Hygiene. 11., vermehrte Auflage. München 1919. gr. 8. IV u. 761 SS. mit 284 Figuren. Mark 20.

- Rideal, E. K.**, Industrial Electrometallurgy. Including electrolytic and electrothermal processes. New York 1919. 8. with figures. cloth. (Doll. 2.)
- Riecke, E.**, Lehrbuch der Physik. Zu eigenem Studium und zum Gebrauche bei Vorlesungen. 6., vermehrte Auflage, herausgegeben von **E. Lecher**. Band II: Magnetismus und Elektrizität. Leipzig 1919. gr. 8. XIV und 636 SS. mit 306 Figuren. Mark 23.  
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1918—1919. 660 SS. mit 750 Figg. Mark 53,20, gebunden Mark 63,80.
- Riiber, C. N.**, Kort oversigt over Kemien. 2. utgave. Trondhjem 1919. 8. VIII u. 237 pg. Gebunden. (Kr. 11,50.)
- Sammlung Vieweg.** Tagesfragen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 15: 2., vermehrte Auflage; 38: 4. Aufl.; 45—46. Braunschweig 1919. gr. 8.  
Heft 15: **Valentiner, S.**, Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung. 2. Aufl. 102 SS. mit 8 Figg. Mark 3,60. — Heft 38: **Einstein, A.**, Über die spezielle u. allgemeine Relativitätstheorie. 4. Aufl. 87 SS. mit 3 Figg. Mark 2,80. — Heft 45: **Fajans, K.**, Radioaktivität und neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. 120 SS. mit 7 Figg. Mark 4. — Heft 46: **Alexander-Katz, B.**, Quarzglas u. Quarzgut. 56 SS. mit 43 Figg. Mark 3.
- Satadini di Ascuto**, Compendium Aromatariorum. (Arzneimittellehre des 15. Jahrhunderts.) Zum ersten Male ins Deutsche übertragen, eingeleitet und erklärt und mit dem lateinischen Text neu herausgegeben von **L. Zimmermann**. Leipzig 1919. gr. 8. VIII u. 142 SS. Mark 8.
- Scheminsky, F.**, Die Emanation der Mineralien; theoretisch-experimentelle Studie. Giessen 1919. gr. 8. 120 SS. mit 3 Tafeln (1 coloriert) u. Figuren. Mark 6,50.
- Schmidt, E.**, Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. 6., vermehrte Auflage. (2 Bände.) Bd. I: Anorganische Chemie. Braunschweig 1919. gr. 8. XXVIII u. 1387 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 204 Figuren. Mark 30.
- Schwalbe, C. G.**, und **Sieber, R.**, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- u. Papierindustrie u. anderen Zellstoff verarbeitenden Industrien. Berlin 1919. gr. 8. XI u. 252 SS. mit 23 Figuren. Mark 18.
- Stiny, J.**, Technische Gesteinskunde. Wien 1919. 8. IX u. 335 SS. mit 27 Figuren. Pappband. Mark 5,50.
- Tappeiner, H. v.**, Lehrbuch der Arzneimittellehre u. Arzneiverordnungslehre. 13., neu bearbeitete Auflage. Leipzig 1919. gr. 8. VIII u. 499 SS. Mark 20.
- Thorne, P. C. L.**, Chemistry from the Industrial Standpoint. London 1919. 8. XIV and 244 pg. cloth. (4 s. 6 d.)
- Walker, J.**, Organic Chemistry for Students of Medicine. 2. edition. London 1919. XI and 332 pg. cloth. (10 s. 6 d.)
- Wasicky, R.**, Anleitung für die pharmakognostischen Übungen. Wien 1919. kl. 8. IX u. 132 SS. Mark 6,30.
- Wilfert, A.**, Die Kartoffel- und Getreidebrennerei. 2., neubearbeitete Auflage. Wien 1919. 8. 458 SS. mit 114 Figuren. Mark 8,10.
- Die Wissenschaft.** Sammlung von Einzeldarstellungen aus den Gebieten der Naturwissenschaft und der Technik. Herausgegeben von **E. Wildemann**. Band 38. 3., vermehrte Auflage. Braunschweig 1919.  
Bd. 38: **Lane, M. v.**, Die Relativitätstheorie. 3. Aufl. Bd. 1. 305 SS. mit 24 Figg. Mark 9.