

# Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 23.  
(Wiss. Tell.)

9. Juni.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilhelm Windisch und Walther Dietrich, *Über das Puffersystem primäres Phosphat—Bicarbonat—freie Kohlensäure an Stelle des Puffersystems primäres Phosphat—sekundäres Phosphat.* (Vgl. Wehschr. f. Brauerei 37. 35 ff.; C. 1920. II. 579.) Ein System primäres Phosphat—sekundäres Phosphat geht bei der Einw. eines Überschusses von freier  $\text{CO}_2$  in ein System primäres Phosphat—Dicarbonat—freie  $\text{CO}_2$  über. Ist in einem atmenden, lebenden Gewebe oder einer Zelle anorganisches Phosphat vorhanden, so kann es nur als primäres Phosphat vorliegen, entweder als solches allein oder im System primäres Phosphat—Dicarbonat—freie  $\text{CO}_2$ . Mit nachlassenden Lebensfunktionen, d. h. mit jedem Nachlassen von  $\text{CO}_2$ -Entw., neigt dieses System über das System primäres Phosphat—Dicarbonat—sekundäres Phosphat—freie  $\text{CO}_2$  immer mehr dem System primäres Phosphat—sekundäres Phosphat zu. In einer gärenden Fl. kann nur primäres Phosphat allein, oder das System primäres Phosphat—Bicarbonat—freie  $\text{CO}_2$  vorliegen. (Wehschr. f. Brauerei 37. 81—83. 6/3. Berlin. Techn.-wissenschaftl. Lab. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.)

RAMMSTEDT.

F. Dolezalek und F. Speidel, *Zur Theorie der binären Gemische. VI. Die Kompressibilität binärer Gemische.* (Vgl. V., Ztschr. f. physik. Ch. 93. 585; C. 1919. III. 851.) Es sollte die Theorie DOLEZALEKS, daß sich die Abweichungen im additiven Verhalten der Eigenschaften binärer Gemische auf Assoziation und Dissoziation komplexer Bestandteile zurückführen lassen, an der Kompressibilität geprüft werden. Dazu wurden die Kompressibilitäten der Gemische Bzl.-Äthylenchlorid, Ä.-Chlf, Bzl.- $\text{CCl}_4$  bis zu 600 kg/qem geprüft. Da Bzl. und Äthylenchlorid nur Einfachmoleküle enthalten und sich gegenseitig nicht anlagern, so besteht reine Additivität der Kompressibilitätskoeffizienten bei den Gemischen. Bei den anderen beiden Gemischen muß man die aus anderen Unterss. erschlossene Komplexbildung der Moleküle in Betracht ziehen. Die DOLEZALEKsche Lösungstheorie wird hierdurch bestätigt. (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 72—110. 3/2. 1920. [4/8. 1919.] Charlottenburg.)

J. MEYER.

G. E. Bairsto, *Über die Frequenzänderung der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Dielektrics für hochfrequente Schwingungen.* Für verhältnismäßig niedrige Frequenzen im Bereiche der in Telephonen auftretenden bis zu etwa 5000 Schwingungen in der Sekunde ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Dielektrica von der Frequenz einigermaßen bekannt und hat sich im allgemeinen als lineare Funktion der Frequenz ergeben. Dagegen fehlt eine derartige Kenntnis für die sehr viel schnelleren Frequenzen der drahtlosen Telegraphie. Vf. maß die Leitfähigkeit in diesem Frequenzgebiete bei niedriger Spannung unter Benutzung kontinuierlicher Schwingungen von Sinusform. Diese Messungen bieten, abgesehen von der dadurch vermittelten Kenntnis von Eigenschaften der Dielektrica, Interesse in bezug auf die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen auf der Erdoberfläche. Es wurden deshalb auch zwei Materialien zu den Messungen mit herangezogen, die zwei typische Bestandteile der Erdoberfläche bilden, nämlich Marmor und Schiefer. Die Meßmethode beruhte auf Verwendung der Resonanz eines nicht vollständig isolierenden Kondensators, der aus den betreffenden Materialien gebildet war, und in dem sich das Leitvermögen als Mangel an Isolation



zeigte. Die Resonanz wurde mit derjenigen eines Luftmeßkondensators verglichen. An Materialien wurden untersucht: Löschpapier, Glas, Guttapercha, vulkanisierter Kautschuk, Marmor und Schiefer. Im allgemeinen wächst dabei die Leitfähigkeit außerordentlich bei ansteigender Frequenz. Die in der Leitfähigkeit hervortretende irreversible Verlustprozesse haben zweierlei Ursprung. Von ihnen hat der Hysteresisverlust wesentliche Bedeutung bei den telephonischen Frequenzen. Dagegen tritt ein Reibungsverlust als eine Leitfähigkeit im engeren Sinne mehr bei den höheren Frequenzen hervor. Die DE. sinkt mit wachsender Frequenz langsam, nachdem sie zunächst stärker gefallen ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 96. 363—82. 2/1. 1920. [12/6. 1919.])

BYK.

**Torsten Svensson, Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen.** Bei ultravioletter Bestrahlung von Salzlgg. hat sich gezeigt, daß ihr Potential gegenüber einer unangreifbaren Elektrode sich in einer von der Natur des Salzes abhängigen Weise ändert. Nach dem Abstellen der Belichtung ändert sich das Potential in der Richtung auf den Wert vor der Belichtung zu. Es kommen positive u. negative Potentialänderungen vor; in den Potentialzeitkurven können Maxima, Minima und Inflexionspunkte entstehen. Es wurden Lsgg. von Kobaltchlorid u. -sulfat, Kobaltammoniumsulfat, Nickelsulfat, Nickelammoniumsulfat, Eisenammoniumsulfat, Chromsulfat, Mangansulfat, Manganammoniumsulfat,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  und blanke Pt-Elektroden verwendet. Das Einleiten von  $\text{N}_2$ -Gas wirkt nur durch Umrühren auf die Geschwindigkeit der Einstellung der Elemente ein. Die Belichtung der Elektrode selbst erwies sich als zum Zustandekommen des Effektes unnötig. Die Ursache des Effektes kann nicht in der B. von  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  liegen. Die Abhängigkeit des Effektes von der Lichtstärke und von der Konz. wurde untersucht. — Bei Verss. mit dem System  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde für jeden der beiden Stoffe allein ein Rückgang des Potentials bei der Belichtung erhalten, während bei Mischungen derselben eine Zunahme eintrat. Die Abhängigkeit der Potentialänderung von der Zus. der Lsg., Temp. und Lichtstärke wurde ausführlich untersucht.

Belichtungen wurden auch mit Ferri- und Ferrocyanalium in alkal. Lsg. vorgenommen. Hierbei entstand auch ein photochemischer Prozeß, wodurch das Dunkelpotential geändert wurde. Bei wiederholter Belichtung näherte sich das Dunkelpotential einem gewissen Grenzwert, der höher als das ursprüngliche Potential lag. — Auch mit Röntgenstrahlen wurden Verss. angestellt, wobei ein kleiner Effekt zu entstehen schien.

Über die Entstehung des Effektes wurde folgende Annahme gemacht. Alle Stoffe in einem elektromotorisch wirksamen System können ihr Potential bei Bestrahlung mit Licht von bestimmter Wellenlänge infolge einer Änderung ihres Energiezustandes ändern. Diese Änderung des Energiezustandes stellt den primären photochemischen Prozeß dar. Die erhaltene Potentialänderung ist direkt proportional der Konz. der durch die Strahlung beeinflussten Atomkomplexe. Bei unendlichem Widerstand stellt sich eine stationäre Gleichgewichtslage infolge der Umwandlung der Lichtform in die normale Form ein. Bei endlichem Widerstand wird ein Teil der Lichtform bei der B. des Stromes verbraucht, und die Änderung der Konz. der Lichtform ist direkt proportional der Stromstärke. Die auf Grund dieser Annahmen entwickelte Theorie zeigte sich mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 19. 142 SS. 19/4. [8/1.\*] 1919. Sep. v. Vf. Stockholm, Chem. Lab. der Hochschule.) GÜNTHER.

**Ingo W. D. Hackh, System der radioaktiven Elemente.** (Vgl. Philos. Magazine [6] 39. 155; C. 1920. I. 663.) Die Darst. des periodischen Systems, die Vf. gibt, soll eine bessere Einteilung der Elemente in Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und



Erdmetalle ermöglichen u. die Einordnung der Isotopen in das System erleichtern. (Chem. Metallurg. Engineering 19. 751—52. 1/12. 1918.) BYK.

Enoch Karrer und D. H. Kabakjian, *Über die Luminescenz, die durch Radioaktivität verursacht wird.* Es wurde die Änderung der Leuchtkraft von Ra-Salzen allein und in Gemischen mit anderen Stoffen photometrisch untersucht. Dabei konnte bestätigt werden, daß Erhitzen der Präparate bis zur Rotglut die Luminescenz bis auf fast den ursprünglichen Wert wiederbelebte. Die Ergebnisse sind in Kurvenform wiedergegeben. Das Maximum der Luminescenz wird durch Erhitzen auf 450° erreicht. (Journ. Franklin Inst. 186. 317—40. Sept. 1918. Untersuchungsabteil. der United Gas Improvement Co. and Univ. Pennsylvania.) J. MEYER.

P. H. J. Hoenen, *Ausdehnung des Braunschen Gesetzes.* Das BRAUNSCHEN Gesetz ist eine Beziehung zwischen den Druckkoeffizienten der Löslichkeit, dem Temp.-Koeffizienten der Löslichkeit, der differentiellen Lösungswärme, der differentiellen Volumzunahme und der Temp. Dieses Gesetz wird verallgemeinert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 233—37. 18/12. [August] 1919. Katwijk a. Rhein.) BYK.

P. H. J. Hoenen, *Druck und Temperaturkoeffizienten, Volum- und Wärmeeffekte in divarianten Systemen.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 233; vorst. Ref.) Die Rechnungen der vorigen Arbeit werden auf willkürliche divariante Systeme ausgedehnt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 238—42. 18/12. [August] 1919. Katwijk a. Rhein.) BYK.

H. v. Steinwehr, *Beitrag zur Berechnung theoretischer Lösungswärmen.* Zur Berechnung der fiktiven Lösungswärmen hatten COHEN u. BRUINS (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 43; C. 1918. II. 435) thermodynamische Formeln abgeleitet, die sich aber teilweise nur zur Berechnung der Lösungswärmen wasserfreier Salze eignen. Sowohl die für Hydrate als auch für Anhydride gültige Form dieser Gleichungen ist schon von W. JAEGER abgeleitet worden und wird noch einmal in einwandfreier Weise abgeleitet. Die von COHEN und BRUINS für den Temperaturkoeffizienten der fiktiven Lösungswärme gegebene Formel ist unrichtig. Es werden die für Hydrat und für Anhydrid geltenden Gleichungen abgeleitet. Der Verlauf der Lösungswärme des CdSO<sub>4</sub>-Hydrats mit der Temp. wird berechnet. Zum Schluß wird gezeigt, daß sich mit Hilfe der KIRCHHOFFSchen Formel für die Lösungswärme sowohl die fiktive Lösungswärme, als auch der Unterschied der Gesamtenergien von Elementen mit und ohne Bodenkörper berechnen läßt, wenn man die Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks der Lsg. von dem Grade der Verd., sowie den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Salze kennt.

In einem Anhang gibt Vf. einen Zusatz zu einer früheren Veröffentlichung (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 229; C. 1914. II. 818) u. bringt eine endgültige Formel für den Temperaturkoeffizienten der Änderung der Gesamtenergie des Westonelementes. (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 6—24. 3/2. 1920. [17/6. 1919].) J. MEYER.

W. Herz, *Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens von Flüssigkeiten.* Nach einer früheren Darlegung des Vfs. (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 323; C. 1919. III. 346) läßt sich die Verdampfungswärme  $L$  nichtassoziierter Fll. beim normalen Kp.

nach der Formel  $L = \frac{p_k T_k}{T_k \bar{a}_k}$  berechnen. Es werden jetzt einige Rechnungen durchgeführt, bei denen diese Verdampfungswärme eine Rolle spielt. Für die molare

Siedepunkterhöhung ergibt sich unter Einsetzung des obigen Wertes  $c = \frac{4}{5} \frac{T_k^3 \bar{a}_k}{p_k}$ ,

in genügender Übereinstimmung mit mehreren experimentell gefundenen Werten. Das Mol.-Gew.  $M$  ergibt sich zu  $M = 22,62 \frac{T_k \bar{a}_k}{p_k}$ . Für eine Dampfdruckformel



findet Vf. den Ausdruck  $\lg \frac{p_1}{p_2} = 4,91 \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 \right)$ , welcher der VAN DER WAALSschen Dampfdruckformel entspricht. Für die POISSONSche Capillaritätskonstante  $a$  ergibt sich  $a = 0,03643 \frac{p_h}{d_k}$ , wiederum in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. (Ztschr. f. Elektrochem. 26, 109—11. 1/3. [13/1.] Breslau, Phys.-chem. Abt. d. Univ.) J. MEYER.

## B. Anorganische Chemie.

Maximilian Neuburger, *Die Edelgase*. Vortrag über die Geschichte der Entdeckung, die Eigenschaften und die Darst. der Edelgase, einschließlich der drei radioaktiven Emanationen. (Neueste Erfindungen und Erfahrungen 47. 1—5. Jan. 1920. [4/11.\* 1919.] Wien.) J. MEYER.

F. Schwes, *Dampfdruck von arseniger Säure in schwefelsauren Lösungen*. Die Verss., die nach Ausführung und Art des verwendeten App. an Hand einer Abbildung beschrieben werden, ergeben als Wert für den Partialdruck wenig über 0,00001 mm Hg bei 60°. Die geprüfte  $H_2SO_4$  (D. 1,84) enthielt 0,015%  $As_2O_3$ . (Journ. Soc. Chem. Ind. 39. T 33—34. 16/2. London. University College.) RÜHLE.

J. Lifschitz und Ernst Rosenbohm, *Studien über Chromophorfunktion. Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe*. Koordinativ gesättigte Komplexverb. eignen sich zum Studium der Beziehungen zwischen Absorption u. Konstitution, weil die koordinative Sättigung ein hohes Maß chemischer Unveränderlichkeit garantiert, und weil sich hier Variationsmöglichkeiten in den aufbauenden Atomen und Atomgruppen bei konstantem Konstitutionsbilde bieten, wie sie bei anderen Körperklassen kaum zu finden sind. Die Durchsicht der bisher mitgeteilten und einiger neu gemessener Absorptionsspektren führte Vf. zu der Überzeugung, daß von der Unters. sogenannter Übergangsreihen, wie  $[CoR_6]Met_3$ ,  $[CoR_5X]Met_2$  usw. vorerst abgesehen werden muß, weil sich hier keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten feststellen lassen, denn die koordinierten Gruppen sind keineswegs unabhängig voneinander, sondern beeinflussen sich gegenseitig in stärkstem Maße chemisch und daher wohl auch optisch. Es werden deshalb vorerst völlig symmetrisch gebaute Komplexe studiert, wobei ein tieferes Eindringen in das Wesen der Absorption sich nur durch gleichzeitige Verfolgung des gesamten optischen Verhaltens (Brechung, Rotation bei aktiven Salzen, photochemisches Verhalten) ermöglichen lassen dürfte. Aus diesem Grund erscheinen besonders die in aktive Formen spaltbaren Komplexe  $(Met R^II_6)$  als geeignet, weil hier die Beziehungen zwischen Absorption und Rotationsdispersion leicht zu beobachten sind. Von den Komplexen  $(Met R^I_6)$  geben Vf. die Spektren der Hexacyanosalze des Co, Cr u. Fe an. Die Analogie der drei Spektren im Ultraviolett und die des Cr- u. Fe-Salzes auch im Sichtbaren geht aus den Kurven deutlich hervor. Die Hexaminsalze  $[Co(NH_3)_6]X_3$  einerseits, die Hexanitrosalze  $[Co(NO_2)_6]Met_3$  andererseits weisen trotz der verschiedenen Natur der koordinierten Gruppen ganz analoge Spektren auf. Nur die Intensität der Banden ist im wesentlichen verschieden. Das nämliche gilt auch für die Tripropylendiaminkomplexe einerseits, die Trioxalokomplexe andererseits sowohl beim Co, wie beim Cr. Trotz der enormen Farbenverschiedenheit des Kaliumkobaltioxalats und des Triäthylendiaminkobaltbromids, bzw. Tripropylendiaminkobaltbromids ist die Analogie im Spektralcharakter beider Salze unverkennbar. Die Beispiele zeigen, daß basische oder saure Natur der koordinierten Gruppen ihre Molekulargröße, Gehalt an Lückenbindungen keine Änderungen des gesamten Spektralcharakters bewirkt. Das Verhalten der Hexacyanokobaltsalze bedarf einer besonderen Erklärung. Die allgemeine Konstanz des Spektralcharakters, die bei den Co-Salzen vorherrscht, findet sich auch bei den anderen Metallen



wieder, so beim Cr. Im allgemeinen bedingt ein Wechsel im Zentralatom bei gleichbleibendem Komplex zwar eine grundsätzliche Änderung des Spektrums, es kann aber bei verwandten Metallen immer noch wenigstens sein Charakter weitgehend erhalten bleiben. Zur Illustration werden die Spektren der Trioxaloverbb. von Co, Cr, Mn u. Sb, sowie der Triäthylendiaminverbb. von Co, Cr u. Ni angegeben. Rein empirisch ergibt sich, daß das Spektrum der Schwermetallkomplexsalze im allgemeinen aus mindestens drei Banden besteht, die zwischen 6000 und 2000 Angström liegen. Von diesen ist die langwelligste am stärksten von der Natur des Zentralatoms, die nächste bei gleichbleibendem Zentralatom am stärksten von der Natur der koordinierten Gruppen abhängig. Über die kurzwelligste Bande lassen sich zurzeit noch wenig bestimmte Angaben machen. Die verschiedene Natur der beiden langwelligsten Banden läßt sich auch unabhängig von den rein spektroskopischen Befunden feststellen. Die Trioxaloverbb. sind bis auf das chromoxalsaure Kalium photoempfindlich. Analoge Verhältnisse liegen nach vorläufigen qualitativen Unters. der Vff. bei den Fe- u. Mn-Trioxaloverbb. vor. Hier ist speziell das Ultraviolett photographisch wirksam. Die Elektronengattungen der beiden Co-Banden, sowie derjenigen, die das lang- und kurzwellige Band des Mn-Salzes erzeugen, müssen also verschieden sein. Zu ähnlichen Schlüssen führt auch die Unters. der Rotationsdispersion bei optisch aktiven Komplexen. Zur Beurteilung der Beziehungen zwischen Rotationsdispersion u. Absorption sind die Absorptionsunterschiede zwischen aktivem und racemischem Salz zu vernachlässigen. Dabei ergibt sich, daß anomale Rotationsdispersion im langwelligsten Bande nur auftritt, wenn der Gesamtkomplex aktiv ist; bei racemischen Komplexen und aktiven koordinierten Gruppen tritt sie dagegen vermutlich erst in der kurzwelligen Bande auf. Wiederum erkennt man also, daß die kurzwellige Bande wesentlich von der Natur der koordinierten Gruppen, die langwelligste wesentlich vom Zentralatom beeinflusst wird. Als Arbeitshypothese wird daher folgende Anschauung ausgesprochen. In jedem Schwermetallkomplex sind mindestens zwei Gattungen von Elektronen vorhanden, deren Schwingungen die beiden langwelligsten Banden verursachen. Die erste gehört dem Zentralatom als Träger an und erzeugt die langwelligste Bande, ihre räumlich asymmetrische Verteilung erzeugt u. Rotationsdispersion in der Bande; sie sind in den bisher studierten Fällen wenigstens nicht photolytisch zu beeinflussen. Die zweite, das kurzwellige Band erzeugende Elektronengattung muß ebenfalls dem Zentralatom als Träger zugehörig sein, denn das Auftreten dieses Bandes ist keineswegs unabhängig von der Natur des Zentralatoms. Aber die Elektronengattung des kurzwelligeren Bandes der Schwermetallkomplexe ist im Gegensatz zu denjenigen, die das langwelligere Band erzeugen, eng gekoppelt an die Valenzstellen der koordinierten Gruppen. Vff. fassen sie als diejenigen gelockerten Elektronen auf, die die Bindung der koordinierten Gruppen vermitteln. Da sie somit diesen letzteren auch zugleich zugehören, vermag ihre Erregung Photolyse in jenen Gruppen, ihre Einfügung in ein asymmetrisches Elektronensystem der koordinierten Gruppe anomale Rotationsdispersion in der kurzwelligeren Bande hervorzurufen. Diese Arbeitshypothese gibt eine Erklärung für die Farblosigkeit einzelner Salzreihen des Co, Fe usw. Die von den Vff. selbst ausgeführten Absorptionsmessungen wurden mittels eines ZEISSschen Spektrographen durchgeführt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 19. 198—214. Januar 1920. [8/8. 1919.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

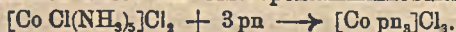
Norman B. Pilling, *Die Wirkung reduzierender Gase auf erhitztes festes Kupfer*. Wenn Cu, welches etwas Oxyd enthält, in der Hitze der Einw. reduzierender Gase ausgesetzt wird, so nimmt seine Widerstandsfähigkeit merklich ab. Die erste Beeinflussung tritt zwischen 400 und 500° auf. Bei 700° ist die zerstörende Wrkg. sehr schnell. Die Ursache kann nicht allein in der Desoxydation



erblickt werden. Es wird angenommen, daß der  $H_2$  der reduzierenden Gase in das Innere des Cu hineindiffundiert, mit den Oxyden dort  $H_2O$  bildet, und daß dieser hochgespannte Wasserdampf das Cu auflockert, weil er nicht schnell genug entweichen kann. Bei  $700^\circ$  wurden folgende relativen Diffusionsgeschwindigkeiten gemessen:  $H_2 = 1000$ ,  $H_2O = 65$ ,  $CO = 17$  und  $CO_2 = 0,6$ . Die erste merkliche Diffusion begann zwischen  $400$  u.  $500^\circ$ . Von Einfluß ist die Verteilung der Oxydteilchen im Kupfer, so daß sich geschmiedetes Cu anders verhält wie gegossenes. (Journ. Franklin Inst. 186. 373–74. Sept. 1918. Lab. der Westinghouse Electric and Manufacturing Company.)

J. MEYER.

Alexander P. Smirnow, *Zur Stereochemie des Platinatoms; über relativ asymmetrische Synthese bei anorganischen Komplexen*. Vor einiger Zeit gelang es, die Reihe  $[Pt en_2]X_4$  darzustellen u. in opt.-akt. Komponenten zu zerlegen (A. WERNER, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich 62. 553). Es wurde nun die  $[Pt pn_2]X_4$ -Reihe ( $pn =$  Propylendiamin) hergestellt, doch scheiterte ihre Spaltung anfänglich an der zu großen Löslichkeit der betreffenden Salze. Die hier mögliche geometrische Isomerie, bedingt durch die cis-trans-Stellung der Methylgruppen, wurde nicht beobachtet; sie blieb auch bei den in gleicher Weise dargestellten Reihen mit den beiden aktiven Propylendiaminformen im Komplex aus. Die Eigenschaften der 3 Reihen sind jenen der Triäthylendiaminplatesalze recht ähnlich, die Löslichkeit ist aber größer. Das Drehungsvermögen der aktiven Formen war demjenigen der freien Diamine entgegengesetzt u. auffallend hoch. Dies läßt die Vermutung zu, daß die hohen Drehungen nicht von den aktiven  $pn$ -Komponenten allein herrühren, sondern auch vom Komplex selbst. Auf optischem Wege konnte die Asymmetrie des Komplexes jedoch nicht bewiesen werden; sie konnte auf Grund des zahlenmäßigen Vergleichs der Drehungsvermögen von bekannten Pt-Komplexen mit den aktiven  $pn$ -Formen bestätigt werden. Aus den Werten für  $[M]_D$  der von TSCHUGAJEW u. SOKOLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1464. 43. 57; C. 1907. II. 1600. 1909. I. 518) beschriebenen Pt-Salze würde der Wert  $[M]_D$  für ein Salz vom Typus  $Pt d-pn_2]X_4$ , bzw.  $[Pt l-pn_2]X_4$ , falls die Drehung ausschließlich durch die aktiven  $pn$ -Komponenten verursacht wäre,  $\pm 288^\circ$  betragen. In Wirklichkeit ist aber  $[M]_D = +1025$ , bzw.  $-1027^\circ$ . Der Überschuß an Drehung muß hier durch Asymmetrie des Komplexes hervorgerufen sein. Da keine weiteren Isomeren aufgefunden wurden, so ist anzunehmen, daß aktive Diaminmoleküle von bestimmter räumlicher Gestaltung nur je eine bestimmte räumliche Lagerung um das Pt-Atom annehmen u. so nur eine von den 2 möglichen spiegelbildisomeren Formen bilden. Man hat es demnach mit einem Fall relativer, d. h. in einem Sinne verlaufender asymm. Synthese zu tun. Da diese (farblosen) Salze keine anomale Rotationsdispersionskurve zeigen, wurden ähnliche farbige Komplexe mit aktiven  $pn$ -Formen auf ihre Rotationsdispersionskurven untersucht u. mit den Kurven analoger aktiver Komplexe desselben Zentralatoms mit einem inaktiven Diamin verglichen. Untersucht wurden die beiden aktiven Formen der Reihe  $[Co en_2]X_3$  und die Reihen  $[Co d-pn_2]X_3$  u.  $[Co l-pn_2]X_3$ . Die Triäthylendiaminkobaltisalze wurden nach WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 121; C. 1912. I. 639) dargestellt. Die beiden Reihen mit den Propylendiaminformen nach folgenden 3 Methoden: 1. Einw. der wss. Lsgg. der aktiven Basen auf Chloropentamminkobaltisalze:



— 2. Behandlung des Praseosalzes  $1,6-[Co Cl_2 py_4]Cl$  mit den gleichen aktiven Lsgg.:  $1,6-[Co Cl_2 py_4]Cl + 3 pn \longrightarrow [Co pn_3]Cl_4$ . — 3. Behandlung der Praseosalze  $1,6-[Co Cl_2 d-pn_2]Cl$  und  $1,6-[Co Cl_2 l-pn_2]$  mit den wss.  $pn$ -Lsgg. derselben Drehungsrichtung:  $[Co Cl_2 d-pn_2]Cl + d-pn \longrightarrow [Co d-pn_3]Cl_4$ . Bei allen 3 Methoden wurden die gleich und entgegengesetzt drehenden Reihen  $[Co d-pn_2]X_3$ ,  $[Co l-pn_2]X_3$  erhalten; cis-trans-Isomerie trat nicht auf. Die Rotationsdispersions-



kurven der Reihen  $[\text{Co d-pn}_3]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Co l-pn}_3]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  und von  $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind sehr ähnlich und einer und derselben Ordnung (näheres im Original). Aus den Befunden geht hervor, daß man es bei der B. der Komplexe  $[\text{Co d-pn}_3]\text{X}_3$  u.  $[\text{Co l-pn}_3]\text{X}_3$  ebenfalls mit einer asymm. Synthese zu tun hat, wie dies für die entsprechenden Pt-Reihen rechnerisch wahrscheinlich gemacht wurde. In bezug auf die letzteren muß man annehmen, daß ihre Komplexrotation mit der Drehung der aktiven Diaminkomponenten gleichgerichtet ist. Die räumliche Lagerung der Moleküle um das Zentralatom eines Komplexes ist durch ihre eigene räumliche Gestaltung gegeben u. kann bei asymm. Komplexen die B. ausschließlich einer Raumform bedingen. Als eine wss. Lsg. des d-Tartrats der Platereihe mit rac. pn mit dem des Tartrats der Reihe  $[\text{Pt d-pn}_3]\text{X}_4$  geimpft wurde, krystallisierte ein aktives Tartrat aus, welches dieselbe aktive Reihe lieferte, der das Impfsalz angehörte.

Versuchsteil. Racemische Reihe. *rac.*- $[\text{Pt pn}_3]\text{X}_4$ . Die aus 12 g Pt gewonnene  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wurde in 100 ccm absol. A. gelöst und mit 24 g rac. Propylendiaminmonohydrat versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. — *Chlorid*, *rac.*  $[\text{Pt pn}_3]\text{Cl}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Farbloses Krystallpulver aus A.; sl. in W.; unl. in absol. A. und Ä. Die wss. Lsg. wird nur durch konz. HBr, durch Alkalibromide und -jodide und durch Natrium-d-camphernitronat gefällt. Das letztere Salz ist barzig, unl. in W. — *Bromid*, *rac.*  $[\text{Pt pn}_3]\text{Br}_4$ ; gelbliches Krystallpulver; sl. in W. — *Jodid*,  $[\text{Pt pn}_3]\text{J}_4$ , aus dem Chlorid in W. u.  $\text{NH}_4\text{J}$ ; gelbe Krystalle; sl. in W.; zers. sich beim Aufbewahren. — *Sulfat*, *rac.*  $[\text{Pt pn}_3](\text{SO}_4)_2$ , aus dem Chlorid mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade. Weiße Krystalle aus A.; sl. in W. — *Nitrat*, *rac.*  $[\text{Pt pn}_3](\text{NO}_3)_4$ . Weißes Krystallpulver; sl. in W. Linksdrehende Reihe. B. analog mit d-Propylendiaminlg. Das Rohchlorid ist noch viel löslicher als das *rac.* Chlorid; die wss. Lsg. kann durch konz. HBr, bezw. Alkalibromide u. -jodide gefällt werden. Im Gegensatz zum *rac.* Chlorid ließ sich hier ein d-weinsaures Salz gewinnen: *Chlorid*, *L*- $[\text{Pt d-pn}_3]\text{Cl}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Sl. in W.  $[\alpha]_D = -145,6^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = -844^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 178,6^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = -1013^\circ$ ,  $[\alpha]_E = -247^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = -1419^\circ$ . — *Bromid*, *L*- $[\text{Pt d-pn}_3]\text{Br}_4$ . Sl. in W.  $[\alpha]_D = -112,8^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = -833^\circ$ ,  $[\alpha]_E = -139^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = -1024^\circ$ ,  $[\alpha]_E = -192,6^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = -1422^\circ$ . — *Jodid*, *L*  $[\text{Pt d-pn}_3]\text{J}_4$ .  $[\alpha]_D = -92^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = -851^\circ$ ,  $[\alpha]_E = -114^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = -1054^\circ$ ,  $[\alpha]_E = -155^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = -1433^\circ$ . — *d-Tartrat*, *L*- $[\text{Pt d-pn}_3](\text{d C}_4\text{H}_6\text{O}_6)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ , aus dem Chlorid in W. u. Ag-Tartrat bei  $60^\circ$ . Weißes Krystallpulver aus A.; zil. in W. (das entsprechende l-weinsaure Salz zerfällt an der Luft). Mit HBr liefert das Tartrat das oben beschriebene Bromid. Rechtsdrehende Reihe (*D*). *Chlorid*, *D*- $[\text{Pt l-pn}_3]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  $[\alpha]_D = +146^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = +839^\circ$ ,  $[\alpha]_E = +180^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = +1035^\circ$ ,  $[\alpha]_E = +248^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = +1413^\circ$ . — *Bromid*, *D*- $[\text{Pt l-pn}_3]\text{Br}_4$ .  $[\alpha]_D = +114^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = +840^\circ$ ,  $[\alpha]_E = +140^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = +1031^\circ$ ,  $[\alpha]_E = +194^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = +1429^\circ$ . — *Jodid*.  $[\alpha]_D = +90^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = +832^\circ$ ,  $[\alpha]_E = +112^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = +1036^\circ$ ,  $[\alpha]_E = +154^\circ$ ,  $[\text{M}]_E = +1424^\circ$ . — *l-Tartrat*, B. analog aus dem Chlorid *D* mit Ag-l-tartrat. — Spaltung der racemischen Reihe in die optisch-aktiven Komponenten. Das *rac.* Rohchlorid wurde im Wasserbade mit Ag-d-tartrat umgesetzt. Die Lsg. wurde mit d-Tartrat der d-Reihe geimpft. Die aus dem ausgeschiedenen Tartrat bereiteten Präparate von Chlorid und Bromid waren identisch mit den Salzen der d-Reihe. Aus der Mutterlauge konnte das entsprechende *D*-Chlorid gewonnen werden. — Über die Rotationskurve der *Tri-d*- und *Tri-l-propylendiaminkobaltibromide* vgl. im Original. (Helv. chim. Acta 3. 177—95. 15/3. 1920. [15/12. 1919.] Chem. Lab. Univ. Zürich.)

SCHÖNFELD.

G. Borelius, Bericht über die Thermoelektrizität in Mischkrystallegierungen. Vf. berichtet kurz über die Geschichte und die heutige Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten bei den thermoelektrischen Erscheinungen der Legierungen unter besonderer Be-



rücksichtigung der Mischkrystallreihen. (Ztschr. f. Metallkunde 11. 169—79. Dez. [Juni] 1919. Lund.)

GROSCHUFF.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**B. Goßner**, *Mineralogische und geologische Chemie*. (Vgl. Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Ch. 13. 107; C. 1918. I. 567.) Fortschrittsbericht vom Sept. 1917 bis Juni 1919. (Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Ch. 15. 139—63. 1/1.) PFLÜCKE.

**G. Friedel**, *Zu der Mitteilung des Herrn C. Viola über die Gesetze von Hawky und Curie*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. 421; C. 1920. I. 610.) Vf. erinnert daran, daß die von CURIE 1885 entworfene Theorie heute vollständig unhaltbar ist, wie er 1913 nachgewiesen hat (Journ. de Chim. physique 51. 478; C. 1913. II. 840). Die Entw. VIOLAs beziehen sich also auf ein rein imaginäres, jeder physischen Wirklichkeit bares Gesetz. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 196—98. [12/12. 1918.\*])

BISTER.

**Hoyle S. Gale**, *Kaliumsialzlager in Spanien*. In dem nordwestlich von Barcelona befindlichen, 75 Meilen langen und im Maximum 15—18 Meilen breiten Gebiet sind die wichtigsten Kalisalzvorkommen in unmittelbarer Nähe der Dörfer Cardona und Suria. Nach Angabe der hauptsächlichlichen Eigentümer dieser Lager werden die geographischen und geologischen Verhältnisse und die Aussichten der dortigen Kalisalzgewinnung erörtert. (Engin. Mining Journ. 108. 758—63. 8/11. u. 15/11. 1919.)

DITZ.

**Homer Guck**, *Geologie des Michigan-Kupferdistrikts*. Die Bedeutung der von der Calumet u. Hecla Gesellschaft im dortigen Kupferdistrikt geplanten geologischen Unterss. für die Erschließung weiterer Kupfervorkommen wird erörtert. (Engin. Mining Journ. 108. 948—49. 27/12. 1919.)

DITZ.

**L. Rosenthal**, *Besteht in Deutschland eine Kupfernot?* Vf. weist auf die zahlreichen deutschen Kupfervorkommen hin, die zwar keine reichen Erze aufweisen, aber durch ihre ungeheure Menge diesen Mangel ausgleichen. Als mächtigste Vorkommen Deutschlands wird das in den kupferführenden Melaphyren und Porphyren des Nahegebietes und der Rheinpfalz angesprochen. (Autotechnik 9. Nr. 6. 12. 13/3.)

SCHROTH.

**Karl Willmann**, *Die Redwitzite, eine neue Gruppe von granitischen Lamprophyren*. Die Gruppe der Redwitzite stellt die grobkörnige bis mittelkörnige Ausbildungsform der sonst meist feinkörnigen bis dichten granitischen Lamprophyre dar. Hierher gehörige Steine, wie z. B. manche Syenitgranite, Glimmersyenite, Glimmerdiorite und viele andere wurden bisher als Prodd. einer lakkolithischen Spaltung angesehen, d. h. von Veränderungen der Magmen durch Diffusionsströme während ihrer Verfestigung, wobei die entstehenden Gesteine durch allmähliche Übergänge miteinander verknüpft sind. Die Redwitzite sind dagegen Prodd. einer abyssischen Magmaspaltung. Sie bilden Gänge, kleine Stöcke, Putzen oder unregelmäßig geformte MM., die ohne allmählichen Übergang dem Granit gegenüber scharf abgetrennt sind und allseits von dem ganz abweichend beschaffenen Granit umschlossen werden. Im Verhältnis zu dem Granit haben sie große Ähnlichkeit mit den Pegmatiten. Dagegen zeigt schon ihre dunkle Farbe, daß sie der den sauren aplitischen Pegmatiten entgegengesetzten Reihe der Spaltungsgesteine, den Lamprophyren, angehören, wodurch sich ihre außerordentlich schlierige und unregelmäßige Beschaffenheit erklärt. Im Gegensatz zu den Pegmatiten fehlt ihnen sowohl die drusige Struktur, wie die an Mineralbildnern reichen Bestandteile (Turmalin, Flußspat, Topas usw.), wie auch jede lösende Einw. auf das Nebengestein. In keinem Redwitzit wurden Spuren von Granat, Andalusit, Kordierit, Sillimanit, Staurolith usw. gefunden, während benachbarte Pegmatite, die dieselben injizierten Schiefer durchsetzten, sich reichlich damit beladen hatten.



Die durchschnittliche Zus. der Redwitzite steht zwischen denen der Halb-lamprophyre und der Lamprophyre der granitischen Reihe, geht aber bis zu den allerbasischsten Spaltprodd. Zirkon tritt stark zurück, dagegen übertrifft der Apatitgehalt den der Granite um das 10—100-fache. Die Redwitzite sind in chemischer und geologischer Beziehung ausgesprochen granitische Lamprophyre, scharf unterschieden von dem Tiefengesteintypus der Syenite und Diorite. Mit den Monzoniten, mit denen sie vom rein petrographischen Standpunkt aus öfters in Beziehung gebracht worden sind, haben sie gar keine Verwandtschaft. Ihr granitischer Charakter gegenüber dem gabbroiden der Monzonite ist so ausgesprochen, daß selbst ziemlich basische unter ihnen noch ziemlich viel Quarz enthalten, und der Feldspat so gut wie nie reiner Labrador ist. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. [A] 71. 1—33. 5/2. 1918. [Dez. 1917.] München. Petrogr. Seminar der Univ.)

BISTER.

John D. Northrop, *Die Petroleumquellen der Welt. I. Teil.* Am häufigsten kommt Erdöl in tertiären Felsen vor, wie aus einer übersichtlichen Zusammenstellung der verschiedenen VV. des Erdöls hervorgeht. Über die geographische Verteilung der Erdölproduktion, über die Bedeutung der VV. in Venezuela, Colombia, Trinidad und Cuba werden einige Angaben gemacht, die politische Kontrolle der Weltproduktion an Petroleum im Jahre 1917 wird dargestellt. Die Vereinigten Staaten von Nordamerika liefern 66% des Gesamtverbrauchs sämtlicher Länder. (Engin. Mining Journ. 108. 953—55. 27/12. 1919.)

DIRZ.

## D. Organische Chemie.

A. Kailan, *Über die Bildung und Hydrolyse von Lactonen.* Es sollte untersucht werden, ob bei der B. und Hydrolyse von Lactonen neben den H-Ionen auch ungespaltene Moleküle eine katalytische Rolle spielen. Unter Berücksichtigung dieser Annahme werden die früheren Verss. von HENRY durchgerechnet (Ztschr. f. physik. Ch. 10. 96; C. 92. II. 452). Es ergibt sich, daß bei der Lactonisierung von  $\gamma$ -Oxybuttersäure und  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure in wss. Lsg. mit starken Säuren als Katalysatoren die katalytische Wirksamkeit je eines ungespaltenen Moleküls der letzteren Säuren, wenn sie überhaupt vorhanden ist, jedenfalls geringer ist, als die eines H-Ions. Auch für die Verss. von JOHANSSON u. SEBELIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 480; C. 1918. I. 820) über die Hydrolyse von  $\gamma$ -Butyrolacton und  $\gamma$ -Valerolacton mit  $\text{HNO}_3$  werden die Geschwindigkeitskonstanten neu berechnet, und es wird gezeigt, daß hier ebenso wie bei der Lactonisierung die Reaktionsgeschwindigkeit eher der Konz. der Wasserstoffionen als derjenigen der Gesamtsäure proportional ist. Die theoretische Forderung, daß man sowohl von den Oxyssäuren, als auch von den Lactonen ausgehend zur gleichen Summe für die Konstanten der Geschwindigkeit der Lactonisierung und der Hydrolyse kommen müsse, ist innerhalb der Versuchsfehler erfüllt. Die mit der Hypothese einer reinen H-Ionenkatalyse scheinbar in Widerspruch stehenden Verss. von HENRY über die Lactonisierung mit Essigsäure als Katalysator, sowie ohne Katalysatoren lassen sich weitgehend mit dieser Hypothese in Einklang bringen durch die Annahme, daß die meisten der von HENRY verwendeten Präparate durch etwas Ag verunreinigt waren. Auch hier kommt die Wrkg. der ungespaltenen Säuremoleküle nicht in Betracht. (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 111—28. 3/2. 1920. [26/6. 1919.] Wien.)

J. MEYER.

P. E. Verkade, *Die Geschwindigkeit der Hydratation der Anhydride einiger aliphatischer Fettsäuren. (IV. Mitteilung.)* (III. Mitt. s. Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 194; C. 1918. I. 1006.) Zur Prüfung der Ansicht, daß die Hydratation mit der B. einer Komplexverb. beginnt, die sich aus dem Anhydrid und W. zusammensetzt, wurde die Fähigkeit der Säureanhydride, Additionsverb. einzugehen, näher unter-

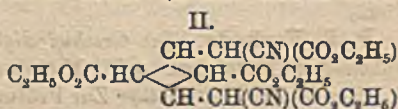
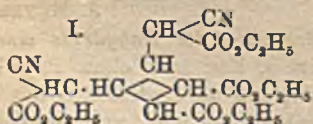


sucht. *Ferrocycansäure* liefert mit den aliphatischen, fl. Säureanhydriden keinen Nd. *Ferricycansäure* ergab beim Schütteln mit dem fl. Säureanhydrid einen undeutlich krystallinischen, grüngelben Nd., der an die aus Isovaleriansäureisoamylester und anderen Estern mit dem Reagens hergestellten Verb. lebhaft erinnert. Die Beständigkeit der mit verschiedenen Anhydriden erhaltenen Additionsverb. ist sehr verschieden. Mit Essigsäureanhydrid wurde kein Nd. erhalten. *Propionsäureanhydrid* gibt einen Nd., der sogleich verschwindet. *n-Buttersäureanhydrid* gibt ein Additionsprod., das durch rasche Filtration gefaßt werden kann. *Isopropyl-essigsäureanhydrid* ergibt ein isolierbares Additionsprod. Die freien Fettsäuren liefern mit Ferricycansäure keinen Nd. *Benzoessäureanhydrid* und *Dibenzylessigsäureanhydrid* liefern beim Schütteln ihrer Benzollsg. mit wss. Ferricycansäure ähnliche Ndd., wie die aliphatischen Anhydride. Zimtsäureanhydrid reagiert leicht. *Kobalticycansäure* reagiert nicht mit den Säureanhydriden. Beim Behandeln der Säuren, bezw. der Säureanhydride in  $CCl_4$  mit einer 70%ig.  $HClO_4$  bilden sich zwar keine Ndd., wohl aber zeigen sich Färbungen der  $CCl_4$ -Lsg., folgende Resultate wurden erhalten:

<i>Propionsäure</i> . . . . .	Säure	Säureanhydrid
<i>Isopropylessigsäure</i> . . . . .		hellbraun
<i>Methyläthylessigsäure</i> . . . . .	Nach einiger	braunrot
<i>Diäthylessigsäure</i> . . . . .	Zeit	"
<i>Heptylsäure</i> . . . . .	schwache	rotbraun
<i>Dibenzylessigsäure</i> . . . . .	Rosafärbung	tiefbraunrot
<i>Benzoessäure</i> . . . . .		"
<i>Zimtsäure</i> . . . . .		"

Die Annahme des Vfs., daß die Hydratation mit der B. einer Additionsverb. beginnt, wird durch diese Ergebnisse gestützt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 315 bis 354. [7/8. 1918.] Rotterdam.) SCHÖNFELD.

**P. E. Verkade, Glutaconsäure. III. (Kondensation von Natriumformylessigester mit Cyanessigester.)** (II. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 24. 865.) THORPE und ROGERSON (Journ. Chem. Soc. London 87. 1685; C. 1916. II. 560) erhielten durch Kondensation von Natriumcyanessigester mit Acetessigester Glutaconsäurederivate mit  $\beta$ -Methyl- und event.  $\gamma$ -Alkylgruppen, z. B. den  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -methylglutaconsäurediäthylester. Durch Kondensation von Natriumcyanessigester mit Oxalessigester bildeten sich in analoger Weise  $\alpha$ -Cyanacnitsäureester. Obwohl THORPE und ROGERSON fanden, daß freier Cyanessigester mit Natriumcyanessigester sich viel schwieriger zum  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -methylglutaconsäureester kondensieren läßt, so war es doch möglich, daß diese Kondensation mit Natriumformylessigester erfolgen wird. 65 g Na-Formylessigester werden gepulvert und in 200 ccm absol. A. suspendiert und nach Zusatz von 50 g Cyanessigester 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Prod. wird in verd.  $H_2SO_4$  aufgenommen und mit Ä. ausgezogen. Es resultierten 45 g  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -methylglutaconsäurediäthylester; gelbrote, viscose Fl. Die Eigenschaften des Esters stimmen mit den von GUTZEIT und EYSEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 34; C. 1909. II. 1318) angegebenen überein; der Ester gibt jedoch in A. mit  $FeCl_3$  keine Rotfärbung. Aus den kryoskopischen Bestst. folgt, daß der Ester doppeltes Mol.-Gew. besitzt (in Bzl. und in Phenol).



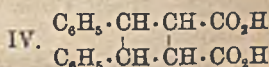
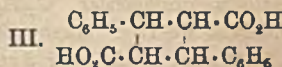
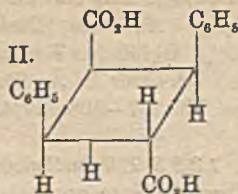
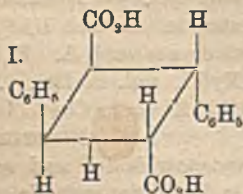
Gegenüber Piperidin ist der Cyanglutaconsäureester nicht indifferent; es findet auf



Zusatz von Piperidin Wärmeentw., Rotfärbung und Verdickung statt. Der Ester ist wahrscheinlich ein Cyclobutanderivat (I. oder II.), vermutlich ein Gemisch von Stereoisomeren. In einem Präparat von  $\alpha$ -Cyanoglutaconsäuremethyläthylester (hergestellt aus Na-Formylessigsäuremethyl ester u. Cyanessigester), das dieselben Eigenschaften zeigte, wie der Diäthylester, haben sich nach einiger Zeit Krystalle ausgeschieden. — Der Ester wurde mit konz. HCl längere Zeit in der Wärme geschüttelt; der hygroskopische Rückstand war all. in W., unl. in Ä., er enthielt also weder 2,6-Dioxypyridin-5-carbonsäureäthylester, noch Glutaconsäure. Die wss. Lsg. zeigte folgende Rkk.: Gelbfärbung mit überschüssigem Alkali; Grünfärbung beim Stehen an der Luft, später Abscheidung eines grünen Oxydationsprod., unl. in Säuren, l. in Alkalilauge und  $\text{NH}_3$ ; die schwach ammoniakalische Lsg. färbt sich an der Luft blau, dann violett; Grünfärbung mit  $\text{FeCl}_3$ ; ammoniakalische Ag-Lsg. wird in der Wärme schwach reduziert. Die Lsg. enthielt also 2,6-Dioxypyridin, aber in sehr geringen Mengen. Die wss. Lsg. des Verseifungsrückstandes gibt nach Neutralisation mit  $\text{NH}_3$  mit Pb- u. Cd-Salzen einen weißen, mit Cu-Salzen einen blauen Nd., mit Ca- und Ba-Salzen keine Fällung. Dieses Verhalten läßt auf die Ggw. von Biglutaconsäure schließen. Aus dem Cu-Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{Cu}_2$ , wurde mittels  $\text{H}_2\text{S}$  eine schwierig krystallisierende M. erhalten, wahrscheinlich ein Gemisch der „Biglutaconsäuren“. 10 g Ester lieferten nur 1 g Cu-Salz. Durch die Unters. ist es wahrscheinlich gemacht, daß  $\alpha$ -Cyanoglutaconsäureester als 1,3-Dimethylcyclobutan 1',3'-dicyan-1',3',2,4-tetracarbonsäuretetraäthylester anzusehen ist. Die frühere Annahme, daß der Ester Isoimidostruktur besitzt, ist also hinfällig. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1130—39. 30/6. [6/2.] 1919. Rotterdam.)

SCHÖNFELD.

R. Stoermer und E. Emmel, *Zur Kenntnis der Truxillsäuren (II)*. (1. Mitt. vgl. STOERMER und FOEBSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1255; C. 1919. III. 565.) Die aus  $\alpha$ -Truxillsäure durch Kalischmelze entstehende  $\epsilon$ -Truxillsäure ist nach B. und Verhalten als äußerst stabile trans-Säure anzusprechen. Denn sie läßt sich weder durch Erhitzen für sich oder mit HCl auf 200—280° in  $\alpha$ -Säure oder die andere noch mögliche trans-Form umlagern, noch gelang ihre Überführung in das Anhydrid einer cis-Säure durch Acetanhydrid, Oxalylechlorid oder Phosphoroxchlorid, vielmehr entsteht hierbei ein hochmolekulares äußeres Anhydrid ( $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ), das beim Verseifen immer nur  $\epsilon$ -Säure lieferte und auch bei höherer Temp. nicht in das innere Anhydrid einer anderen Säure überging. Da der  $\alpha$ -Truxillsäure auf Grund ihrer Überführbarkeit in ein Truxon und ihrer reichlichen B. bei der Lichtpolymerisation von trans-Zimtsäure die Konfigurationsformel I. zuerteilt werden muß, bleibt für die  $\epsilon$ -Säure nur die Konfiguration II., unter der Voraussetzung, daß die Truxillsäuren (III.) mit den Isotruxillsäuren (IV.) strukturoisomer sind. Hierfür spricht, abgesehen von der Beobachtung, daß zwar  $\zeta$ -Isotruxillsäure sich unschwer in die optischen Antipoden spalten läßt, während dies bei  $\epsilon$ -Truxillsäure nicht gelang, die Tatsache, daß bei den verschiedenen Umlagerungsvers. der  $\gamma$ - u.  $\epsilon$ -Säure niemals Isotruxillsäuren aufgefunden wurden. Die Säuren, die die Carboxylgruppen an benachbarten C-Atomen enthalten, sind vor ihren Isomeren durch bestimmte Rkk. ausgezeichnet, sie bilden im Gegensatz zu jenen





wl. Ca- und Ba-Salze und lassen sich in Anhydride von cis-Säuren überführen, die Fluoresceine liefern, während  $\gamma$ -Truxillsäureanhydrid und das neu dargestellte Dinitro- $\gamma$ -truxillsäureanhydrid diese Rk. nicht geben. Diesen Verbb. fehlt ferner die den cis-Isotruxillsäureanhydriden eigentümliche Anilbildung. Verss., Diamino- $\alpha$ - und - $\gamma$ -truxillsäure zu Cyclobutanetracarbonsäuren abzubauen, führten nicht zum Ziel, da  $KMnO_4$  in saurer und alkal. Lsg. den Cyclobutanring zu zerstören scheint.

$\epsilon$ -Truxillsäure. Durch lang andauerndes Verschmelzen von  $\alpha$ -Truxillsäure mit KOH bei hoher Temp. Weiße Nadeln, F. 192°. Ll. in Ä., Bzl., Chlf., umkrystallisierbar aus verd. A., verd. Eg. und aus viel h. W. Beständig gegen  $KMnO_4$ , bei längerer Einw. wird kein Benzaldehyd gebildet.  $BaC_{18}H_{14}O_4$  (bei 200°), in h. W. viel schwerer l. als in k. Dieselbe Erscheinung zeigt in geringerem Maße das prismatische Ca-Salz. — Anhydrid ( $C_{18}H_{14}O_2$ )<sub>2</sub>(?). Aus  $\epsilon$ -Säure und Acetanhydrid bei 200—210° (24 Stdn.) oder aus  $\epsilon$ -truxillsäurem K und  $POCl_3$  in sd., trockenem Bzl. (3 Stdn.). Weiße M. aus Bzl. + PAe. F. 80—90°. Liefert mit A. bei 105°  $\epsilon$ -Truxillmonoäthylestersäure,  $C_{20}H_{20}O_4$ , als gelbes Öl, mit sd. Anilin  $\epsilon$ -Truxillanilidsäure,  $C_{24}H_{21}O_3N$ , Nadeln aus A., F. 239°, ll. in A., Eg., Aceton, wl. in Ä. und Bzl., unl. in Lg., neben  $\epsilon$ -Truxillsäuredianilid (s. u.). — Dimethylester,  $C_{20}H_{20}O_4$ . Herst. in sodaalkal. Lsg. mit Dimethylsulfat. Krystalle aus verd. A., F. 64°. — Diäthylester,  $C_{22}H_{24}O_4$ , F. 34°. — Chlorid,  $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$ . Aus Säure und  $PCl_5$ . Prismen aus h. Lg. F. 106—107°. Ll. in Bzl., Lg. und h. PAe., daraus ohne Krystalllösungsmittel krystallisierend. Wird von Sodalslg. nur langsam angegriffen. — Diamid,  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Nadeln aus verd. A. F. 240°. Ll. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., in konz. Säuren unverändert l. —  $\epsilon$ -Truxillsäuretetramethyldiamid,  $C_{22}H_{26}O_2N_2$ . Aus dem Chlorid und wss. Dimethylaminlsg. Krystalle aus verd. A. F. 190°. Ll. in A., Aceton, Eg., swl. in Chlf. und Bzl. — Dianilid,  $C_{20}H_{20}O_2N_2$ . Aus Chlorid und Anilin in Bzl. Nadeln aus Eg., F. 284°. Ll. in  $CH_3OH$ , A., wl. in Bzl. u. Ä., unl. in Lg. — Dinitro- $\gamma$ -truxillsäure,  $C_{18}H_{14}O_8N_2$ . Aus  $\gamma$ -Truxillsäure durch  $HNO_3$  (D. 1,5) oder Salpeterschwefelsäure in mäßiger Ausbeute, besser aus dem Anhydrid mit  $HNO_3$  (D. 1,5); Ausbeute 60%. F. 293°. Unl. in Bzl. — Dinitro- $\gamma$ -truxillsäureanhydrid,  $C_{18}H_{12}O_6N_2$ . Aus der Dinitrosäure und 4 Tln. Acetanhydrid. Prismen. F. 229°. Zwl. in A. und Eg., l. in Bzl. und Xylol. Wird von k. Sodalslg. nicht angegriffen. Geht bei 24-stdg. Stehen mit Eg. in die Säure über. — Dinitro- $\gamma$ -truxillsäuredimethylester,  $C_{20}H_{18}O_8N_2$ . Verfilzte Nadeln aus  $CH_3OH$ . F. 194°. Ll. in A., Eg., Ä., Bzl., l. in Lg. — Diäthylester,  $C_{22}H_{22}O_8N_2$ . Verfilzte Nadeln. F. 146°. — Chlorid,  $C_{18}H_{12}O_6N_2Cl_2$ . Gelbe Prismen aus Bzl. + Lg. F. 204°. L. in Bzl., Chlf., Ä., unl. in Lg. und PAe. — Diamid,  $C_{18}H_{16}O_6N_2$ . Gelbliche Krystalle aus A. F. 280°. L. in h. A., unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf. und PAe.; l. in h. konz. HCl, daraus durch W. abscheidbar. — Tetramethyldiamid,  $C_{22}H_{24}O_6N_4$ . Gelbliche Krystalle. F. 276°. — Dianilid,  $C_{20}H_{24}O_6N_4$ . Drusen. F. 261°. — Dinitro- $\gamma$ -truxillanilidsäure,  $C_{24}H_{19}O_7N_2$ . Aus dem Anhydrid u. überschüss. Anilin bei 180°. Krystalle aus Eg. F. 265°. Ll. in Sodalslg. Beim Erhitzen mit Anilin wie vorher entsteht Dianilid. — Dinitro- $\gamma$ -truxilläthylestersäure,  $C_{20}H_{18}O_8N_2$ . Aus dem Anhydrid und 5 Tln. A. bei 110° (5 Stdn.). Nadeln. F. 176—177°. Ll. in  $CH_3OH$ , A., Aceton, Essigsäure, swl. in Bzl. und Ä. Beim Erkalten der Lsg. in wenig h. Sodalslg. fällt ein wl. Na-Salz aus. — Diamino- $\gamma$ -truxillsäurediäthylester,  $C_{22}H_{26}O_4N_2$ . Aus dem Dinitroester in A. und 0,5%ig. kolloidaler Pd-Lsg. Ausbeute 80%. Gelbliches Krystallpulver aus verd. A. F. 162 bis 163°. Ll. in A. und Aceton, schwerer in Ä., Bzl., Xylol, unl. in Lg., l. in Säuren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 497—508. 17/4. [9/2.] Rostock, Chem. Inst. der Univ.)

RICHTER.

H. Rupe und P. Länger, 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentancarbinol-1 und seine Derivate. Der Äthylester der Camphersäure ergab bei der Reduktion mit Na und

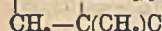
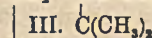
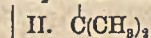
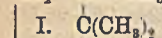
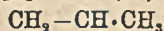
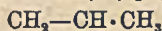
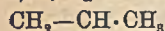


A. nur 15% der Theorie an 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentancarbinol-1 (I.). Überraschend gut verlief dagegen die Reduktion des Phenolesters der Camphersäure. Nachstehend wird gezeigt, wie mit der Zunahme des ungesättigten Charakters des mit der Camphersäure verbundenen Restes die Ausbeute an Carbinol zunimmt: Campholsäureäthylester 10–15%, Isobutylester 22%, Isoamylester 25%,  $\beta$ -Naphtholester 64%, Phenolester 94–96%. Durch Oxydation konnte der primäre A. in den Aldehyd verwandelt werden. Ausgehend vom Aldehyd wurden Campholacrylsäure, sowie die daraus durch Reduktion zu erhaltende Tetramethylcyclopentanpropionsäure dargestellt, ferner das Methylcarbinol und daraus das Methylketon, sowie ein ungesättigter KW-stoff, das Phenyläthylenderivat. Die optischen Ergebnisse werden später mitgeteilt. — Versuchsteil. *Campholsäurephenolester*,  $C_9H_{17}COOC_6H_5$ . Kp.<sub>10</sub> 163°. — *Campholsäure- $\beta$ -naphtholester*,  $C_9H_{17}COOC_{10}H_7$ . Krystalle aus PAe.; F. 70°. Unl. in W., leichter l. in A., sl. in Ä., Bzl. etc. — *Campholcarbinol* = 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentancarbinol-1 (I.). Zwecks Reinigung wird der A. in den sauren Phthalester übergeführt. Kp.<sub>10</sub> des Alkohols 96–96,5°; F. 64°; erinnert im Geruch an Fenchylalkohol. Polarisation in Bzl.:  $[\alpha]_C = 53,36^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 67,18^\circ$ ,  $[\alpha]_{Hg} = 79,42^\circ$ ,  $[\alpha]_F = 102,74^\circ$ ,  $[\alpha]_F/[\alpha]_C = 1,92$ ,  $\lambda_a = 682,7$ ,  $[M]_C = 80,04^\circ$ ,  $[M]_D = 100,77^\circ$ ,  $[M]_{Hg} = 109,13^\circ$ ,  $[M]_F = 154,2^\circ$ . — *Benzoylverb.*,  $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , Kp.<sub>12</sub> 186°.  $[\alpha]_C = 37,75^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 47,81^\circ$ ,  $[\alpha]_{Hg} = 56,63^\circ$ ,  $[\alpha]_F = 73,83^\circ$ ,  $[\alpha]_F/[\alpha]_C = 1,95$ ,  $\lambda_a = 670,8$ . — 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanaldehyd-1. Die direkte Oxydation des Carbinols I liefert den Aldehyd in sehr schlechten Ausbeuten. Die Darst. des Aldehyds gelang ausgehend vom Campholsäureanilid. — *Campholsäureanilid*,  $C_9H_{17} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , durch Zutropfen des Säurechlorids zu Anilin in Bzl. Blättchen aus verd. A.; F. 93°. — *Campholsäurephenylimidchlorid*,  $C_9H_7 \cdot C(Cl) : N \cdot C_6H_5$ , aus dem Anilid und  $PCl_5$  (unter intermediärer B. von Campholsäurephenylamidchlorid). — *Campholsäurediphenylamidin*,  $C_9H_{17} \cdot C : NC_6H_5)NHC_6H_5$ , durch Einlaufenlassen des Phenylimidchlorids in Anilin; Krystalle aus verd. A.; F. 211°. Durch Behandeln der alkoh. Lsg. mit Na entsteht 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-diphenylmethyldiamin,  $C_9H_{17} \cdot CH(NHC_6H_5)_2$ , Blättchen aus A.; F. 76–77°. Aus dem Rohprod. gewinnt man durch Darst. mit Wasserdampf, Ansäuern mit  $H_2SO_4$  und Darst. mit Wasserdampf den 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanaldehyd. Reinigung über die Bisulfitverb. (l. in W., A., Ä.); F. 37–38°, Kp.<sub>8</sub> 73–74°. Campherähnliche M. von brennendem Geschmack; zll. Ä. und Chlf., ll. in A., Aceton, Eg., Lg., Bzl. Reduziert in alkoh. Lsg. FEHLINGSches Reagens. Polarisation in Bzl.:  $[\alpha]_C^{20} = 68,48^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 89,26^\circ$ ,  $[\alpha]_{Hg} = 108,00^\circ$ ,  $[\alpha]_F = 148,65^\circ$ ,  $[M]_C = 105,03^\circ$ ,  $[M]_D = 137,06^\circ$ ,  $[M]_{Hg} = 166,41^\circ$ ,  $[M]_F = 229,05^\circ$ ,  $\lambda_a = 619,8^\circ$ . — *Semicarbazon*,  $C_9H_{17}CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln, F. 220–221° unter Zers. — *Oxim*,  $C_9H_{17}CH : N \cdot OH$ ; Kp.<sub>8</sub> 116,5–117°, F. 27–28°; ll. in den üblichen Mitteln. — *Phenylhydrazon*,  $C_9H_{17} \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Öl; Kp.<sub>8</sub> 189–190°. Sehr zersetzlich. — *p-Nitrophenylhydrazon*. Gelbe Blättchen aus verd. A., die sich in feuchtem Zustande mit der Zeit schwarz färben. Trocken haltbar. F. 145°. Die Lsg. in A. färbt sich mit KOH tiefrot, beim Ansäuern verschwindet die Farbe. Vielleicht entsteht das Alkalisalz der aci-Form. — *p-Bromphenylhydrazon*,  $C_9H_{17}CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ , mittels Bromphenylhydrazin in Eg. Blättchen; F. 145–146°.

1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan- $\beta$ -oxypropionsäureester-1,  $C_9H_{17} \cdot CH(OH)CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , erhalten durch Erhitzen von 40 g Aldehyd mit 50 g Bromessigester und 30 g Zinkspänen in absol. Bzl. Öl. Kp.<sub>10</sub> 151–152°, Kp.<sub>73</sub> 264°. In Bzl. gelbgrüne Fluorescenz. — *Acetylverb.*,  $C_9H_{17}CH(OCOCH_3)CH_2CO_2C_2H_5$ , Öl, Kp.<sub>13</sub> 165 bis 167°. — *Tetramethylcyclopentan- $\beta$ -oxypropionsäure*,  $C_9H_{17}CH(OH)CH_2 \cdot COOH$ , aus dem Ester mit alkoh. KOH. Krystalle aus PAe., F. 79,5–80°, Kp.<sub>10</sub> 191–193°, zers. sich bei 140°. — *Na Salz*, swl. — 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanacrylsäure-1 (II.), erhalten l. durch Dest. der Tetramethylcyclopentan- $\beta$ -oxypropionsäure unter



Atmosphärendruck; 2. durch Kochen der Oxyssäure mit Essigsäureanhydrid; 3. durch Verseifung der Acetylverb. des  $\beta$ -Oxypropionsäureesters mit alkoh.-wss. KOH. Krystalle, F. 101°, ll. in Ä., A., Lg., Eg., Bzl., swl. in W. Bildet mit Sodalg. ein *Na-Salz*, Blättchen, Kp.<sub>10</sub> 171°. Polarisation in Bzl.  $[\alpha]_D^{20} = 52,06^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 66,82^\circ$ ,  $[\alpha]_{Hg} = 79,90^\circ$ ,  $[\alpha]_F = 210,6^\circ$ ,  $[F]/[C] = 2,06$ ,  $\lambda_a = 642,6$ ,  $[M]_D = 102,15^\circ$ ,  $[M]_D = 131,05^\circ$ ,  $[M]_{Hg} = 151,75^\circ$ ,  $[M]_F = 210,6^\circ$ . Permanganatoxydion führt zu Campholsäure. — *Tetramethylcyclopentan- $\beta$ -brompropionsäureäthylester*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>CHBr·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, aus  $\beta$ -Oxypropionsäureester mit PBr<sub>3</sub>. Öl. Geht bei der Vakuumdest. in *Tetramethylcyclopentanacrylsäure-1* über. *Methylester der Tetramethylcyclopentanacrylsäure*, Kp.<sub>12</sub> 131–132°. — *Chlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>·CH:CH·COCl, aus der Säure mit Thionylchlorid; schwach an der Luft rauchendes Öl; Kp.<sub>13</sub> 139°. — *Äthylester*, Kp.<sub>12</sub> 149°,  $[\alpha]_D = 44,91^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 57,51^\circ$ ,  $[\alpha]_{Hg} = 68,80^\circ$ ,  $[\alpha]_F = 91,93^\circ$ ,  $[F]/[C] = 2,04$ ,  $\lambda_a = 647,3$ ,  $[M]_D = 100,5^\circ$ ,  $[M]_D = 126,0^\circ$ ,  $[M]_{Hg} = 154,2^\circ$ ,  $[M]_F = 207,5^\circ$ .



Die freie Säure lagert weder Br, noch HBr an. —



*1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanpropionsäure-1* = III., erhalten durch Reduktion der wss.-alkoh. Lsg. der Acrylsäure mit H<sub>2</sub> u. Ni-Katalysator; Krystalle aus verd. A.; F. 89,5–90°. Polarisation in Bzl.:  $[\alpha]_D^{20} = 38,21^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 48,38^\circ$ ,  $[\alpha]_{Hg} = 57,20^\circ$ ,  $[\alpha]_F = 75,29^\circ$ ,  $[F]/[C] =$

1,97,  $\lambda_a = 667,1$ ,  $[M]_D = 75,78^\circ$ ,  $[M]_D = 113,37^\circ$ ,  $[M]_{Hg} = 137,06^\circ$ ,  $[M]_F = 149,4^\circ$ .

Ll. in Ä., Chlf., Bzl., A., Eg., schwerer in Lg. — *Mg-Salz*. Krystallblätter. —

*Chlorid*, Öl, Kp.<sub>12</sub> 129°. — *Äthylester*, Kp.<sub>12</sub> 138°,  $[\alpha]_D = 32,32^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 40,95^\circ$ ,

$[\alpha]_{Hg} = 48,09^\circ$ ,  $[\alpha]_F = 63,15^\circ$ ,  $[F]/[C] = 1,95$ ,  $\lambda_a = 671,8$ ,  $[M]_D = 73,13^\circ$ ,  $[M]_D =$

92,63°,  $[M]_{Hg} = 109,40^\circ$ ,  $[M]_F = 142,85^\circ$ . — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanmethyl-*

*carbinol-1*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>(CH<sub>3</sub>)CHOHCH<sub>3</sub>, aus Tetramethylcyclopentanaldehyd-1 u. CH<sub>3</sub>MgJ

in Ä.; campherartig riechendes Öl; Kp.<sub>11</sub> 96–98°. Oxydiert sich leicht an der

Luft. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanmethylketon-1*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>(CH<sub>3</sub>)COCH<sub>3</sub>, B. durch

Oxydation des sekundären Carbinols mit Chromsäure in Eg. Öl; Kp.<sub>12</sub> 96–102°.

— *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanphenylcarbinol-1*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>(CH<sub>3</sub>)CHOHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus dem

Aldehyd und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr; Kp.<sub>11</sub> 172–174°; F. 55°. Die Oxydation zum Keton ließ

sich hier nicht durchführen. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanphenyläthylen-1* = IV.,

B. Zu einer Lsg. von Benzylmagnesiumchlorid in Ä. läßt man den Aldehyd in Ä.

zutropfen. Die Mg-Verb. wird zers., und der Rückstand der Ätherdest. mit Essig-

säureanhydrid gekocht, ohne das Carbinol C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>CHOHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> zu isolieren. Bei

der Dest. geht zunächst unveränderter Aldehyd über, dann fl. Hauptfraktion, Kp.<sub>11</sub>

147–160° und schließlich die *Acetylverb. des Carbinols*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>CH(OCOCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

Krystalle aus A., F. 81–82°, Kp.<sub>11</sub> 189–192°. Die Hauptfraktion wurde mit wss.-

alkoh. KOH gekocht usw. Es resultierte der KW-stoff Kp.<sub>11</sub> 146–149°. Blau

fluoreszierende Blättchen aus verd. A.; F. 51°; riecht stilbenartig. (Helv. chim.

Acta 3. 272–98. 15/3. [2/2.] Basel, Organ. Abt. Chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.

R. E. Rindfuß, P. M. Ginnings und V. L. Harnack, *Synthese der Chromane*

*und Cumarane*. Teil II. (Teil I. vgl. RINDFUSS, Journ. Americ. Chem. Soc. 41.

665; C. 1919. III. 1009.) Es ist vorteilhafter für die Ausbeute, an Stelle von Zink-

chlorid Phosphorpentoxyd bei der Dehydratation zu verwenden, da die halogen-

substituierten Äther von diesem Reagens nicht angegriffen werden. Die Benennung

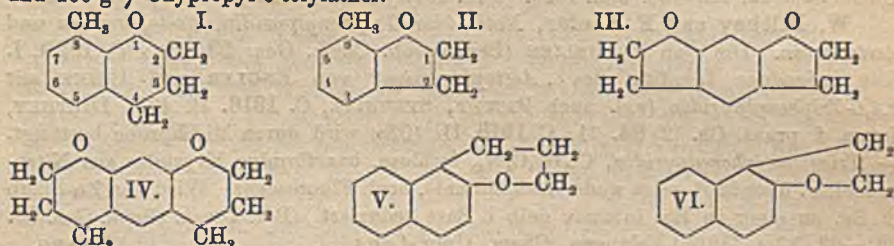
der neuen Verb. erfolgt nach dem von STÖRMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36.

2872; C. 1903. II. 833) vorgeschlagenen System. I. *Derivate des o-Kresols*.  $\gamma$ -Oxy-

*propyl-o-tolyläther*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sup>2</sup>. Zu einer Auflsg.



von Na in A. (absol.) wird die theoretische Menge o-Kresol gegeben u. nach dem Versetzen mit der äquimolekularen Menge von Trimethylenchlorhydrin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ausbeute: 65%; farbloses Öl, Kp.<sub>48</sub> 174—176°;  $n_D^{27} = 1,523$  u. D.<sup>20</sup> 1,053. —  $\gamma$ -Brompropyl-o-tolyläther,  $C_{10}H_{13}OBr = C_6H_4(CH_3)(O \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2Br)^2$ . 23 g Na in 200 ccm absol. A. werden mit 108 g o-Kresol versetzt u. nach Zugabe von 405 g Trimethylenbromid (2 Mol.) 2 Stdn. gekocht. Die Ausbeute an duftig riechendem Öl beträgt 25%. Kp.<sub>30</sub> 154—156°;  $n_D^{27} = 1,535$ ; D.<sup>20</sup> 1,299. — 8-Methylchroman,  $C_{10}H_{12}O = I$ . 50 g des vorstehenden Äthers werden unter Rückfluß mit 5 g wasserfreiem  $ZnCl_2$   $\frac{1}{2}$  Stde. erwärmt. Das erhaltene Öl riecht wie Kresol, Kp.<sub>20</sub> 114—116°;  $n_D^{27} = 1,542$ ; D.<sup>20</sup> 1,039. In 76%ig. Ausbeute entsteht die Verb. durch kurzes Erwärmen von 40 g  $P_2O_5$  in 200 ccm trockenem Bzl. und 100 g  $\gamma$ -Oxypropyl-o-tolyläther.



$\beta$ -Oxyäthyl-o-tolyläther,  $C_9H_{12}O_2 = C_6H_4(CH_3)(OCH_2CH_2OH)^2$ . Ausbeute 72%. Farbloses Öl vom Kp.<sub>30</sub> 143—145°;  $n_D^{27} = 1,528$ ; D.<sup>20</sup> 1,079. —  $\beta$ -Bromäthyl-o-tolyläther,  $C_9H_{11}OBr = C_6H_4(CH_3)(OCH_2CH_2Br)^2$ ; süß riechendes Öl. Ausbeute: 40%, Kp.<sub>30</sub> 133—134°;  $n_D^{27} = 1,544$ ; D.<sup>20</sup> 1,360. — 6-Methylcumaran,  $C_9H_{10}O = II$ . B. nach den für die 8-Methylverb. angegebenen Methoden. Die Dehydratation des  $\beta$ -Oxyäthyl-o-tolyläthers mit  $P_2O_5$  ergibt eine 50%ig. Ausbeute; farbloses Öl vom Kp.<sub>65</sub> 119—120°;  $n_D^{27} = 1,527$ ; D.<sup>20</sup> 1,000.

II. Derivate des p-Bromphenols.  $\gamma$ -Oxypropyl-p-bromphenyläther,  $C_9H_{11}O_2Br = Br^1 \cdot C_6H_4(OCH_2CH_2CH_2OH)^1$ . B. durch Einw. von p-Bromphenolat auf Trimethylenchlorhydrin. Farbloses Öl vom Kp.<sub>48</sub> 206°;  $n_D^{23} = 1,563$ ; D.<sup>24</sup> 1,442. Ausbeute 75%. — 6-Bromcumaran,  $C_8H_7OBr$ . B. aus dem vorstehenden Äther durch Wasserabspaltung mit  $P_2O_5$ . Wasserhelles Öl von angenehmem Geruch. Kp.<sub>18</sub> 143—144°;  $n_D^{22} = 1,580$ ; D.<sup>23</sup> 1,465. —  $\beta$ -Bromäthyl-p-bromphenyläther,  $C_8H_8OBr_2 = Br^1 \cdot C_6H_4(OCH_2CH_2Br)^2$ . Die Ausbeute beträgt 25%. Kp.<sub>18</sub> 165°; F. der weißen M. 55—56°. — 4-Bromcumaran,  $C_8H_7OBr$ . Durch Erwärmen der vorst. Verb. mit  $ZnCl_2$  auf 245° farbloses Öl von angenehmem Geruch. Kp.<sub>30</sub> 135°;  $n_D^{23} = 1,555$ ; D.<sup>20</sup> 1,436. —  $\beta$ -Oxyäthyl-p-bromphenyläther,  $C_8H_9O_2Br = Br^1 \cdot C_6H_4(OCH_2CH_2OH)^1$ . B. aus Äthylenchlorhydrin u. p-Bromphenol. Ausbeute: 40%. Kp.<sub>30</sub> 184°. F. 49 bis 50°.  $P_2O_5$  gibt 4-Bromcumaran.

III. Derivate des Resorcins. Di- $\beta$ -oxyäthyl-m-phenylenäther,  $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_4 \cdot (OCH_2CH_2OH)_2^{1,2}$ . Zu einer Lag. von Na in absol. A. werden äquivalente Mengen von Resorcin und Äthylenchlorhydrin gegeben. Kp.<sub>30</sub> 230—234°; F. 81°, weiße M., l. in A., W. und Methyläthylketon, unl. in Ä., Bzl. und Lg. Ausbeute 40%. — Symmetrisches Benzotetrahydrodifuran,  $C_{10}H_{10}O_2$  (III.). B. durch Dehydratation mit  $P_2O_5$  in Methyläthylketon. Unangenehm riechende, farblose Fl. vom Kp.<sub>148</sub> 110 bis 113°;  $n_D^{22} = 1,448$ ; D.<sup>25</sup> 0,861. — Di- $\gamma$ -oxypropyl-m-phenylenäther,  $C_{12}H_{18}O_4 = C_6H_4 \cdot (OCH_2CH_2CH_2OH)_2^{1,2}$ . B. aus äquimolekularen Mengen Resorcin, Na-Alkoholat u. Trimethylenchlorhydrin. Hellgelbe, viscose Fl. Kp.<sub>30</sub> 246—248°;  $n_D^{24} = 1,529$ ; D.<sup>21</sup> 1,145. — Symmetrisches Benzotetrahydrodipyran,  $C_{12}H_{14}O_2 = IV$ . B. aus dem vorst. Äther mit  $P_2O_5$  in Methyläthylketon. Kp.<sub>76</sub> 97°.  $n_D^{34} = 1,448$ . Ausbeute: 15%.

IV. Derivate des  $\beta$ -Naphthols. (Mitarbeitet von L. H. Brede.)  $\gamma$ -Oxypropyl-



$\beta$ -naphthyläther,  $C_{18}H_{14}O_2 = C_{10}H_7OCH_2CH_2CH_2OH$ . B. in 25%ig. Ausbeute auf die übliche Weise. Aus Bzl. weiße M. F. 99—99,5°. —  $\beta$ -Naphthodihydropyran,  $C_{18}H_{12}O = V$ . B. durch Einw. von  $P_2O_5$  in Toluol auf die vorst. Verb. Aus A. weiße M. vom F. 41—42° in 33%ig. Ausbeute. —  $\beta$ -Oxyäthyl- $\beta$ -naphthyläther,  $C_{18}H_{12}O_2 = C_{10}H_7OCH_2CH_2OH$ . Aus 50%ig. A. amorphe M., aus Bzl. Krystalle vom F. 76—77°. —  $\beta$ -Naphthodihydrofuran,  $C_{12}H_{10}O = VI$ . Die Dehydratation in Bzl. ergibt nur geringe Ausbeuten. Viscoses, dunkles Öl vom Kp.<sub>10</sub> 185°;  $n_D^{20} = 1,482$ ;  $D_4^{20} 1,0066$ . —  $\beta$ -Bromäthyl- $\beta$ -naphthyläther,  $C_{18}H_{11}OBr = C_{10}H_7OCH_2CH_2Br$ . Na-Naphthylat wird in absol. A. mit der doppelten theoretischen Menge an Äthylenbromid behandelt. Aus A. Krystalle vom F. 91,5—92,5°. Ausbeute: 30%. Veress.,  $\beta$ -Naphthodihydrofuran zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 157—65. Jan. 1920. [4/11. 1919.] Urbana, Univ. of Illinois.) STEINH.

W. Dilthey und F. Kiefer, *Notiz über Triphenylpyridin, Acetophenonin und Acetophenin*. Die von REDDELIEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 336; C. 1920. I. 530) gefundene Identität des „Acetophenonins“ von ENGLER und HEINE mit 2,4,6-Triphenylpyridin (vgl. auch PICTET, STEHELIN, C. 1916. II. 492; DILTHEY, Journ. f. prakt. Ch. [2] 94. 71; C. 1916. II. 1028) wird durch Mischprobe bestätigt. — Trinitrotriphenylpyridin,  $C_{28}H_{14}O_6N_4$ , farblose, haarförmige Krystalle aus Nitrobenzol, F. über 320°, zeigt weder Halochromie, noch Fluorescenz. Wird von Zn-Staub in Eg. zu einer in Eg. intensiv gelb l. Base reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 621—22. 17/4. [19/2.] Erlangen, Chem. Univ.-Lab.) ILBERG.

Julius v. Braun und Kurth Räth, *Untersuchungen in der Tropin- und Cocainreihe. II. Mitteilung*. (1. Mitteilung s. v. BRAUN, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 235; C. 1918. I. 549). Die Vff. stellen aus dem Nortropan durch Einführung von Resten der Form  $-(CH_2)_n \cdot OH$  am Stickstoff das  $\beta$ -Oxyäthylnortropan (I.), das  $\gamma$ -Oxypropylnortropan und das  $\varepsilon$ -Oxyamylnortropan, sowie die Benzoesäure- u. die Tropasäureester dieser Verb. zur Unters. ihrer physiologischen Wirksamkeit dar. Pharmakologisch verhalten sich diese Verbb. im allgemeinen wie die gewöhnlichen Tropeine. Im einzelnen unterscheiden sie sich hinsichtlich der Stärke ihrer Wrkg. bedeutend. Von den drei Benzoylderivaten weist das der Oxypropylverb., sowie das entsprechende p-Aminobenzoylderivat die maximale anästhetische Wrkg. auf. Die drei Tropasäureester zeigen eine dem natürlichen Atropin ungefähr gleiche allgemeine Toxizität; von ihnen besitzt der Ester der Oxyäthylverb. die stärkste mydriatische Wrkg., während diese bei den beiden anderen Estern fast verschwindet. Um zu prüfen, ob entsprechend früheren Beobachtungen die Einführung einer Doppelbindung in den C-Ring der obigen Tropanverbb. die anästhesierende Kraft verstärkt, werden die entsprechenden Verbb. der Tropidinreihe, das  $\beta$ -Oxyäthylnortropidin (II.) und das  $\gamma$ -Oxypropylnortropidin, sowie ihre Benzoesäureester u. der



Tropasäureester des ersteren dargestellt. Wie die pharmakologische Unters. zeigt, ist bei der Tropasäureverb. des Oxyäthylnortropidin keine Zunahme der mydriatischen Wrkg. gegenüber der Tropasäureverb. des Egononmethylesters nachzuweisen; dagegen tritt die Verstärkung bei den Benzoylverb. in Erscheinung, doch liegt das Optimum der Wirksamkeit nicht bei dem Derivat des Oxypropylnortropidins, sondern bei dem des Oxyäthylnortropidins, das ein sehr wirksames und ungiftiges Anaestheticum darstellt. Nach den bisher an „heterotropen“ Verbb. vom Cocain-, Tropacocain und Atropintypus gemachten Erfahrungen lassen sich für Stoffe von ausgesprochen mydriatischer Wrkg. keine Gesetzmäßigkeiten erkennen, erweist sich bei Stoffen von vorwiegend anästhetischer Wrkg. die  $\gamma$ -Stellung des Hydroxyls zum



Stickstoff in den meisten Fällen als die optimale, und steigert die Dehydrierung des Kohlenstoffsiebenringes den Grad der Wrkg.

Die Darst. des *Nortropans* aus dem *Tropan* erfolgt zweckmäßig nach dem Verf. von WILLSTÄTTER und IGLAUER, für das die Vff. eine ausführliche Vorschrift geben. Bei der Darst. des *Nortropidins* aus *Tropidin* nach dem Verf. von WILLSTÄTTER wird nicht ganz die Hälfte des *Tropidins* in *N-Chlornortropidin* umgewandelt, von dem bei der nachfolgenden Reduktion nur etwa  $\frac{1}{6}$  in *Nortropidin* übergeht. — *N-β-Oxyäthylnortropan* (I.). Aus *Nortropan* und Äthylenoxyd in Chlf. in Ggw. einer Spur W. bei 40–50°. Ziemlich dicke Fl. von intensivem Geruch;  $Kp_{18}$  127–128°. — *Hydrochlorid*. Nadeln aus A.; F. 157°. —  $PtCl_4$ -Salz,  $C_{18}H_{26}O_2$ ,  $N_2Cl_2Pt$ . Rote Nadeln aus W.; Zersetzungspunkt 194–196°; sl. in W. — *Pikrat*,  $C_{18}H_{20}O_8N_4$ . Gelbe Nadeln; F. 181°; ll. in h. A. — *Jodmethylat*,  $C_{10}H_{20}ONJ$ . Blättchen aus A.; F. 261°. — *Benzoyl-β-oxyäthylnortropan*. Öl. — *Hydrochlorid*,  $C_{16}H_{22}O_2NCl$ . Krystalldrüsen aus A. + Ä., F. 118°. — *Tropasäureester des β-Oxyäthylnortropans*. Man erwärmt salzsaures  $\beta$ -Oxyäthylnortropan mit Acetyltropasäurechlorid auf dem Wasserbade und behandelt das Reaktionsprod. mit W., Öl; liefert ölige Salze. — *Jodmethylat*,  $C_{19}H_{28}O_3NJ$ . Blättchen aus A.; F. 137–138°. — *O-Benzooat des N-γ-Oxypropylnortropans*,  $C_7H_{13}N \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Aus *Nortropan* und  $\gamma$ -Brompropylbenzoat in Bzl. auf dem Wasserbade. Öl. — *Hydrochlorid*,  $C_{17}H_{24}O_2NCl$ . Krystallmehl aus A. + Ä.; F. 162°; zl. in A. u. Ä. —  $PtCl_4$ -Salz,  $C_9H_{14}O_4N_2Cl_2Pt$ , F. 192° (Zers.); fast unl. in k. W. — *N-γ-Oxypropylnortropan*,  $C_7H_{13}N \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$ . Beim Kochen der Benzoylverb. mit alkoh.-wss. NaOH. Ziemlich dicke Fl.;  $Kp_{-3}$  141–143°. — *Pikrat*,  $C_{16}H_{22}O_8N_4$ . Gelbe Nadeln aus A.; F. 121°. — *Hydrochlorid*. Krystalle aus A. + Ä.; F. 155°. —  $PtCl_4$ -Salz. Gelbe Nadeln; F. 166°; sl. in W. — *Jodmethylat*,  $C_{11}H_{23}ONJ$ , F. 261°; wl. in A. — *N-p-Nitrobenzoyl-γ-oxypropylnortropan*,  $C_{17}H_{23}O_4N_2$ . Aus *Oxypropylnortropan*, Natronlauge und p-Nitrobenzoylchlorid in Ä. Gelbe Krystalle; F. 40°; ll. in organischen Lösungsmitteln. — *Hydrochlorid*,  $C_{17}H_{23}O_4N_2Cl$ , F. 236°; wl. in h. A. — *Pikrat*, F. 186°. — *N-p-Aminobenzoyl-γ-oxypropylnortropan*. Aus der Nitroverb. mit  $SnCl_4$ . Zähes Öl. — *Dihydrochlorid*,  $C_{17}H_{26}O_4N_2Cl_2$ , F. 215–216°; wl. in A. —  $PtCl_4$ -Salz,  $C_{17}H_{16}O_4N_2Cl_2Pt$ , F. 217° (Zers.); wl. in W. — *Pikrat*,  $C_{28}H_{37}O_9N_8$ , F. 150°; wl. in A. — *Acetylverb.*, Fl. — *Pikrat*,  $C_{28}H_{39}O_{10}N_8$ . Gelbes Krystallpulver aus A. + Ä.; F. 113°. — *Tropasäureester des N-γ-Oxypropylnortropans*, Öl. — *Jodmethylat*,  $C_{30}H_{30}O_2NJ$ . Krystalldrüsen aus A.; F. 111°. — *Benzoyl-N-ε-oxyamylnortropan*. Aus *Nortropan*, Natronlauge und ε-Bromamylbenzoat in Ä., Öl. — *Hydrochlorid*,  $C_{19}H_{28}O_2NCl$ . Pulver (aus A. + Ä.); F. 181°; sl. in A. —  $PtCl_4$ -Salz,  $C_{38}H_{56}O_4N_2Cl_2Pt$ . Krystalle aus A.; F. 176°. — *Pikrat*,  $C_{28}H_{39}O_9N_8$ , F. 112–113°; wl. in A. — *N-ε-Oxyamylnortropan*,  $C_7H_{13}N \cdot [CH_2]_5 \cdot OH$ . Durch Verseifen der Benzoylverb. Ziemlich dicke Fl.;  $Kp_{-9}$  174–176°. — *Pikrat*. Gelbe Blätter aus A.; F. 97°. —  $PtCl_4$ -Salz. Gelbe Nadeln; F. 202°; sl. in W. — *Jodmethylat*,  $C_{18}H_{26}ONJ$ . Krystalle aus A.; schm. nicht bis 270°. — *Tropasäureester des N-ε-Oxyamylnortropans*, Öl; liefert ölige Salze und ein öliges *Jodmethylat*, das beim Lösen in W. oder A. in das *Jodmethylat* des *Oxyamylnortropans* übergeht. — *Hydrochlorid*,  $C_{21}H_{21}O_2NCl$ . Öl. — *N-β-Oxyäthylnortropidin* (II.). Aus *Nortropidin* und Äthylenoxyd in Chlf. in Ggw. von wenig W. bei 40–50°. Ziemlich dicke Fl.;  $Kp_{12}$  115–117°. —  $PtCl_4$ -Salz. Gelbe Nadeln, F. 158°; sl. in W. — *Pikrat*,  $C_{18}H_{18}O_8N_4$ . Orangefarbene Blättchen aus A.; F. 162°. — *Jodmethylat*,  $C_{10}H_{18}ONJ$ . Krystalle; schm. nicht bis 270°; wl. in k. A. — *o-Benzoylderivat*, Öl. — *Hydrochlorid*,  $C_{16}H_{20}O_2NCl$ , Krystalle aus A.; F. 184°. — *o-Tropylderivat*. Mit Acetyltropasäurechlorid dargestellt, Öl; gibt ölige Salze und ein öliges *Jodmethylat*. —  $PtCl_4$ -Salz des *Chlormethylats*,  $C_{38}H_{58}O_6N_2Cl_2Pt$ . Gelbes Krystallpulver; beginnt bei 120° sich dunkel zu färben; schm. bei 139° (Zers.). — *Benzoyl-N-γ-oxypropylnortropidin*,  $C_7H_{10}N \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CO \cdot$



$C_6H_6$ . Aus Nortropidin mit  $\gamma$ -Brompropylbenzoesäureester in Bzl. Ziemlich dickes Öl. — Hydrochlorid,  $C_{11}H_{13}O_2NCl$ . Krystallpulver aus A. + Ä., F. 165—167°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 601—14. 17/4. [14/2.] Berlin, Chem. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.) SCHMIDT.

P. Karrer und H. Weidmann, *Glucoside V. Synthese des  $\beta$ -Gaultherins, des  $\beta$ -Tetraacetylglucosidoanthranilsäuremethylesters und des  $\beta$ -Glucosidoresorcylsäuremethylesters*. (Vgl. Helv. chim. Acta 2. 425; C. 1920. I. 385.) Der durch Methylieren der  $\beta$ -Glucosidosalicylsäure in eiskalter alkoh. Lsg. mittels Diazomethan in Ä. erhaltene *Methylester*,  $C_6H_4(OC_2H_5O_2)(COOCH_3)_2$ , zeigte andere Eigenschaften als das natürliche Gaultherin. Dieses wird durch Gaultherase, nicht durch Emulsin gespalten. Das synthetische Prod. wird durch Emulsin zerlegt. Das Gaultherin ist also ein  $\alpha$ -Glucosid, das synthetische Prod. das zugehörige  $\beta$ -Glucosid. Das Tetraacetylderivat,  $C_6H_4[O \cdot C_2H_5O_2(COCH_3)_2](COOCH_3)_2$ , ist mit acetyliertem Gaultherin (s. MAUTHNER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 97. 217; C. 1918. I. 712) nicht identisch. Durch Einw. von Diazomethan auf Tetracetyl-N- $\beta$ -glucosidoanthranilsäure wurde der entsprechende Methylester gewonnen. Nach der l. c. angegebenen Methode, Umsatz der Ag-Salze von Oxy-, bezw. Amidocarbonsäuren mit Acetobromglucose wurde das  $\beta$ -Glucosid der 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure hergestellt (Verseifung der Acetylverb.). Gleichzeitig entsteht der Tetraacetylglucoseester der Säure. Die Verb. wird durch Emulsin gespalten. —  $\beta$ -Glucosidosalicylsäuremethylester,  $C_{14}H_{18}O_6$ . Krystalle mit 1 Mol. A.; F. 90—92°; ll. in A. u. W. F. der alkoholfreien Verb. 105°. Mit  $FeCl_3$  keine Färbung. Wird durch Emulsin gespalten.  $[\alpha]_D^{15} = -53,45^\circ$ . —  $\beta$ -Tetraacetylglucosidosalicylsäuremethylester. Nadeln aus verd. A.; F. 154°; wl. in W., ll. in A.  $[\alpha]_D^{15} = -44,77^\circ$ . —  $\beta$ -Tetraacetylglucosidoanthranilsäuremethylester,  $C_{22}H_{26}O_{11}N$ , Krystalle; F. 165°. Unl. in W. und Laugen; l. in A.; sl. in Pyridin, Essigester.  $[\alpha]_D^{15} = -54,88^\circ$ . — Wird ein Gemenge von 13,5 g Ag-Salz der 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure mit 22 g Acetobromglucose in Xylol aufgekocht, das Filtrat mit  $NH_3$  ausgezogen und mit  $HCl$  angesäuert, so fällt  $\beta$ -Tetraacetyl-2-oxy-4-methoxybenzoesäure aus (Krystalle aus A.; F. 160°; ll. in Alkalien, A., Ä., Pyridin, Essigester, unl. in W.  $[\alpha]_D^{15} = -48,81^\circ$ ). Aus der Xylolmutterlauge krystallisiert 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure- $\beta$ -tetraacetylglucoseester,  $C_{22}H_{26}O_{11}$  (Krystalle aus A.; F. 147°; wl. in W. u. k. A.; besser l. in h. A.; ll. in Pyridin u. Essigester.  $[\alpha]_D^{15} = -45,37^\circ$ ). —  $\beta$ -D-Glucosido-2-oxy-4-methoxybenzoesäure,  $C_{14}H_{18}O_6$ . B. durch Erhitzen der Tetraacetylverb. mit Baryt. Krystalle aus W.; F. 163°; sl. in h. W., zll. in k. W.; ll. in Pyridin, weniger in A., kaum in Ä., Essigäther, Lg. Wird durch Emulsin gespalten.  $[\alpha]_D^{14} = -81,55^\circ$ . (Helv. chim. Acta 3. 252—57. 15/3. [31/1.] Chem. Lab. Univ. Zürich.) SCHÖNFELD.

P. Karrer, *Glucoside VI. Beitrag zur Konstitution und Konfiguration der Glucoside*. (Vgl. Helv. chim. Acta 3. 252; vorst. Ref.) PICTET hat gezeigt, daß bei der Vakuumdest. von Stärke und Cellulose, ferner von manchen Glucosiden (s. PICTET, GOUDET, Helv. chim. Acta 2. 698; C. 1920. I. 653) Lävoglucosan entsteht. Der Traubenzucker, der nur Spuren von Lävoglucosan ergab, ist  $\alpha$ -Glucose. Die Lävoglucosan liefernden Glucoside Arbutin usw. sind  $\beta$ -Glucoside. Dies führte zu der Annahme, daß die Konfiguration des Zuckers maßgebend sei dafür, ob Lävoglucosan entsteht oder nicht. Aus  $\alpha$ -Glucose wurde  $\beta$ -Glucose hergestellt u. im Vakuum destilliert. Es wurden große Mengen Lävoglucosan erhalten. Daraus leitete Vf. folgendes ab. 1. Lävoglucosan ist ein Umwandlungsprod. der  $\beta$ -Glucose und damit auch einzelner  $\beta$ -Glucoside und entsteht aus ihnen durch Vakuumdest. Daß die Atomgruppierung des Lävoglucosans der Stärke und Cellulose zugrunde liegt, ist möglich, aber nicht notwendig. 2. Stärke und Cellulose haben vielleicht teilweise wenigstens  $\beta$ -glucosidische Bindungen. Vf. zieht es vor, die  $\gamma$ -glucosidische



Formel für die Glucoside u. Acetobromglucose zu verwenden. (Helv. chim. Acta 3. 258—60. 15/3. [31/1.] Zürich.) SCHÖNFELD.

## E. Biochemie.

**Pierre Girard**, *Osmose und Ionendiffusion durch eine polarisierte Scheidewand.* (Physikalische Beiträge zur Zellernährung.) Eine physiologische Scheidewand, eine neutrale Membran, ist der Sitz eines eigentümlichen Polarisationsphänomens, wenn sie zwei Elektrolytsgg., die sauer oder auch alkal. sein können, trennt. Diese Polarisation, die keine Energiequelle von außen her erfordert, bringt in dem Materialaustausch zwischen den beiden Elektrolyten wesentliche Veränderungen hervor. Zunächst gibt sie zu einer Osmose Veranlassung, die durch eine Anzahl von elektrischen Faktoren bedingt ist, und die sich von der klassischen Osmose durch das Gesetz unterscheidet, das das Konz.-Gefälle betrifft. Sehr häufig verläuft diese Osmose im umgekehrten Sinne der PFEFFERSchen. Die Erscheinung kommt auf eine Art Semipermeabilität in bezug auf die beiden Ionen eines Elektrolyten hinaus. Derartige Erscheinungen elektrischer Osmose werden auch bei den Blutkörperchen gezeigt. (Journ. de Chim. physique 17. 383—408. 30/11. [Juli] 1919. Paris.) BYK.

**Raphael Dubois**, *Zur Mitteilung von Felix Regnault über eine neue Auffassung der Phänomene des Lebens.* (Vgl. REGNAULT, C. r. soc. de biologie 82. 1280; C. 1920. I. 532.) Wichtig für das Leben hält Verf. das „Bioproteon“, welches keine besondere Art, sondern nur einen Übergangszustand des „Proteons“ darstellt. Es ist ein sehr instabiles Hydrogel, mehr oder minder fest bis fl., und besteht aus einer Verb. von W. mit organischen, nicht krystallisierbaren Stoffen, welche aber Pseudokrystalle zu bilden vermögen. Der Wassergehalt wechselt in den Zellen, die höchsten sind die an W. reichsten (Gehirn, Muskulatur). Die Zellen sind teilungsfähig, bis sie zu „Vacuoliden“ geworden sind. — Die Neueinführung des Wortes „Energide“ durch REGNAULT war überflüssig. (C. r. soc. de biologie 83. 286—88. 13/3.\*) ARON.

## 4. Tierphysiologie.

**A. Böttner**, *Zur Collargoltherapie des chronischen Gelenkrheumatismus mit besonderer Berücksichtigung der Collargolanaphylaxie.* (Ein neuer Behandlungsvorschlag.) Intravenöse Collargolinjektionen bewirken durch Auslösung von Herdrkk. zunächst eine vorübergehende Verschlechterung, dann eine offensichtliche Besserung des Zustandes der Patienten. Bei wiederholten Einspritzungen nehmen die Herdrkk. die für den therapeutischen Effekt von Bedeutung sind, ab. Um dies zu vermeiden, empfiehlt Vf., die Collargoleinspritzungen im anaphylaktischen Intervall auszuführen. (Münch. med. Wchschr. 67. 341—43. 19/3. Königsgberg, Med. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

**B. Stafford Foss**, *Behandlung der weiblichen Gonorrhoe.* Eine Lsg. von 1 g Methylblau in 25% Glycerinwasser hat sich gut bewährt. (Brit. Medical Journal 1920. 434. 27/3.) JOACHIMOGLU.

**Martin Friedemann**, *Neosalvarsan versehentlich intern genommen.* 1,8 Neosalvarsan innerhalb 6 Tagen per os genommen, haben keine Krankheitssymptome hervorgerufen und Patientin von ihren Oxyuren befreit. (Therap. Halbmonatsb. 34. 142—44. 1/3.) JOACHIMOGLU.

**Oswald Schwarz**, *Untersuchungen über die Physiologie und Pathologie der Blasenfunktion. Die genuine Pollakisurie und die Prinzipien ihrer Behandlung.* Intravenöse Einspritzungen mit Afenil (Hersteller: KNOLL) haben bei Pollakisurie in einer Reihe von Fällen eine Herabsetzung des Harndrangs bewirkt. (Wien. klin. Wchschr. 33. 210—44. 4/3. Wien, Urolog. Abt. d. allg. Poliklinik.) BORINSKI.

**Wilhelm Rosenthal**, *Über Cesol.* Cesol (vgl. Süddeutsch. Apoth.-Ztg. 59.



616; C. 1919. IV. 1021) hat sich bei rechtzeitiger Anwendung gegen Verstopfung, Magenerweiterung usw. gut bewährt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 28. 154—56. 3/4. Friedeberg.) BORINSKI.

## 6. Agrikulturchemie.

Victor Hohenstein, *Die ostdeutsche Schwarzerde (Tschernosem) mit kurzen Bemerkungen über die ostdeutsche Braunerde.* Die typische Schwarzerde ist eine regionale klimatische, in Steppengebieten entstandene Bodenform. Der Feuchtigkeitmangel im Sommer und Herbst und der Frost im Winter verhindern einen genügenden Humusabbau, so daß der Humus dem Boden in reichem Maße erhalten bleibt. Der Humus der Schwarzerde ist strukturlos. Er ist aus kolloidaler Lsg., welche den Boden von oben nach unten durchtränkt hat, ausgefüllt und umrindet das ganz mineralische Bodengewebe in feiner Verteilung. Er ist infolge des V. von Carbonaten meist mit Erdalkalibasen adsorptiv gesättigt und daher neutral bis schwach alkal. — Die Schwarzerdeböden der Provinzen Brandenburg, Pommern, Westpreußen, Ostpreußen, Posen und Schlesien werden auf Grund eingehender örtlicher Unters. beschrieben. Unter der Schwarzerde, bezw. dem Lehm liegt bei kalkhaltigem Muttergestein ein kräftiger, weißlicher Carbonathorizont (Infiltrationszone), während die darüberliegenden Gebilde zumeist kalkarm sind (Entkalkungszone). Von den früher ziemlich zahlreich als Schwarzerdegebiete beschriebenen V. haben sich als echte Schwarzerde nur erwiesen: Pyritzer Weizenacker (Pommern), Umgebung von Mewe (Westpreußen), Weichselgehänge südlich Kulm (Westpreußen), Kujawien (Posen), Breslauer Gegend (Schlesien). — Die Böden in der Umrandung der Schwarzerdegebiete gehören meist den Braunerden an. Das sind stärker ausgewaschene Böden (Waldböden) mit mächtiger Entkalkungszone u. einem rotbraunen Unterboden, also deutlichen Anzeichen einer schwach podsoligen Ausbildung. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 9. 1—31. 125—78. 1919. Halle a. d. S. Geol. und landwirtschaftl. Inst. d. Univ.) BISTER.

R. Kuráz und W. Himmelbaur, *Bericht über die Anbauergebnisse der Jahre 1917 und 1918 mit gelbsamiger Sojabohne in Österreich.* Die Verss. haben die von KURÁZ (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 20. 177; C. 1917. II. 702) bei Anbauverss. in den Jahren 1914—1916 gemachten Erfahrungen bestätigt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Deutsch-Österr. 22. 251—56. November-Dezember 1919. Komitee zur staatl. Förderung der Kultur von Arzneipflanzen in Österreich.) RÜHLE.

Gustav Köck, *Über die Bedeutung der Uspuluns als Pflanzenschutzmittel, speziell als Saatgutbeizmittel.* Uspulun (F. BAYER & Co. in Leverkusen bei Cöln a. Rhein) besteht aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaOH, Chlorphenolquecksilber und einem Anilinfarbstoff. Die an Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Gemüsepflanzen (Kraut, Spinat, Carotten) und Leguminosen (Erbsen) angestellten Verss. ergaben, daß Uspulun ein wertvolles, gegenüber  $\text{CuSO}_4$  hochwertigeres Pflanzenschutzmittel ist. Zwei große Vorteile des Uspuluns sind die praktische Unmöglichkeit einer Verbeizung des Saatgutes u. die Möglichkeit der gleichzeitigen Bekämpfung der Brandkrankheiten und des Schneeschimmels. Das Benetzungsverf. scheint auf die stärkeren Konz. des Uspuluns nicht sicher zu wirken; für das Tauchverf. ist die Verwendung einer 0,5%ig. Uspulunlg. — bei einem Gehalte des Uspuluns an 20% des Chlorphenolquecksilber — zu empfehlen bei 1-stdg. Beizdauer für Weizen und Roggen oder 2-stdg. bei Gerste und Hafer und 1/2-stdg. bei Leguminosen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Deutsch-Österr. 22. 257—84. November-Dezember 1919. Wien II. Trunnerstr. 1. Staatl. landw.-bakt. u. Pflanzenschutzstation.) RÜHLE.