

2476/n. cr.

Nr. 13.

Wiss. Teil:
S. 505—550.

Techn. Teil:
S. 463—516.

Chemisches

1919. Bd. III/IV.

24. September.

Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Unter Mitwirkung des

Vereins Deutscher Chemiker

herausgegeben von der

Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteure Prof. Dr. L. Spiegel und Dr. M. Pfücke.

Berlin W. 10, Sigismundstraße 4.



Ständige Mitarbeiter: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg — Dr. I. BLOCH in Aken a. Elbe. — Dr. P. BORINSKI in Berlin. — Dr. G. BUEGE in Konstanz (Bodensee). — Dr. H. BUSCH in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. BYK in Charlottenburg. — Prof. Dr. H. DITZ in Prag. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. E. FÖRSTER in Berlin. — Dr. FONROBERT in Wiesbaden. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. C. GRIMME in Hamburg. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. GÜNTHER in Charlottenburg. — Dr. M. GUGGENHEIM in Basel. — Dr. HARTOGH in Spandau. — Dr. F. HÖHN in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. ELISE JUNG in Stuttgart-Cannstatt. — Dr. M. KEMPE in Rehbrücke. — R. LAUFFMANN in Freiberg i. Sa. — R. E. LIESEGANG in Frankfurt a. M. — Reg.-Rat Dr. MAI in Berlin. — Dr. MANZ in Charlottenburg. — Prof. Dr. J. MEYER in Breslau. — Dipl.-Ing. E. NEIDHARDT in Wiesdorf, Niederrhein. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Prof. Dr. B. PRAGER in Berlin. — Dr. RAMMSTEDT in Chemnitz, Sachsen. — Dr. A. RECLAIRE in Milititz b. Leipzig. — FR. RICHTER in Berlin. — Prof. Dr. O. RIESSER in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. P. RONA in Berlin. — Dr. THEOD. ROSENTHAL in Merseburg. — Dr. J. RÜHLE in Bentheim (Hannover). — Dr. F. SCHARF in Leipzig. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. H. SCHÖNFELD in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. KARL SCHWALBE in Eberswalde. — Dr. A. SONN in Königsberg in Pr. — Dr. A. SELTTGERBER in Mannheim-Neu-Ostheim. — Dr. H. STEINHOBT in Merseburg. — Prof. Dr. R. STELZNER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Dr. K. STÜVERN in Berlin-Lichterfelde. — Dr. J. VOLHARD in Leipzig-Mückern. — Dipl.-Ing. WECHE in Bernburg. — Dr. C. ZAHN in Kiel. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

90. Jahrgang [6. Folge. I. Jahrgang.]

1919.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 4 Bände. Abonnementspreis pro Halbjahr 40 M.

Jeder Band enthält eine systematische Übersicht, für jedes Halbjahr werden Sach- und Namenregister beigegeben, die den Schluß von Bd. II und Bd. IV bilden.

Kommissionsverlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Inhaltsverzeichnis dieses Heftes umstehend.

Inhalt.

Wissenschaftlicher Teil

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

- Reynolds (J. E.), William Crookes 505.
S. (A.) und R. (H. S.), Edward Frank Harrison 505.
Adriani (W.), Franchimont 505.
Jorissen (W. P.), Herrmannus Follinus 505.
Sabalitschka (T.), Emil Fischer 505.
Dubsky (J. V.), Valenzisomerie 505.
Michaud (F.), Theorem über die trivarianten Systeme 505.
Adams (L. H.), Williamson (E. D.) und Johnston (J.), Best. der Kompressibilität fester Körper bei hohen Drucken 505.
Michaud (F.) und Ballou (A.), Meßverf. für das spezifische Induktionsvermögen von Flüss. 506.
Perrin (J.), Stoff und Licht. Vers. einer Synthese der chem. Mechanik 506.

B. Anorganische Chemie.

- Ferguson (J. B.), Therm. Zers. des SO_2 510.
Diergart (P.), Vorgeschiede der Bromentdeckung in Deutschland und Österreich 510.
Briner (E.) und Baerfuß (A.), Bldg. des Ammoniaks durch elektr. Entladung 510.
Meißner (A.), Ternäre Systeme $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ und $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 511.
Kruyt (H. R.) und Spek (J. van der), Zur Kenntnis des Flockungsvorganges 511.
McCoy (H. N.) und Cartledge (G. H.), γ -Strahlenaktivität des Thorium D 512.
Jareš (V.), Ternäres System Aluminium-Kupfer-Zink bes. der Zinkecke 5 2.
Denham (H. G.), Cadmiumsuboxyd 514.
Farbe der Legierungen 514.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

- Lienegang (B. E.), Horizontal gebänderte Achate 514.
Eitel (W.), Entmischungsdispersoide in anisotropen Medien, Chloranstrakalit und das System $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 514.
Simmersbach (B.), Quarzgoldbergbau im Küstenstreifen von Südoostalaska 515.
Sorg, Mittelschwed. Molybdänervork. 515.
Beyschlag (J.), Veränderlichkeit der Form der Erzlagerstätten 515. — Manganerzlagstätte von Hohenkirchen bei Cassel 516.
Kaunhoben (F.), Russische Phosphorite 516.
Berg (G.), Mikrostruktur einiger Kupferschiefererze 516.
Hezner (L.), Manganreiche kristalline Schiefer Indiens 516.
Hentze (E.), Kohlendioxydgas im Woërreton 517.
Merrill (G. P.), Prozentzahl der Meteoritenfälle und -funde, betrachtet mit Bezug auf ihre wechselnde Basizität 518.

D. Organische Chemie.

- Datta (R. L.) u. Mitter (H. K.), Halogenisierungen. 17. Mitt. Einw. von Halogenen auf Grignardsches Reagens und der Ersatz von Halogenatomen durch andere 518.
Datta (R. L.) und Chatterjee (N. R.), Halogenisierungen. 18. Mitt. Direkte Ionisation mittels Jod und Salpetersäure 518.
Schlesinger (H. L.) u. Mullinix (R. D.), Unters. über Leitfähigkeit. 4. Mitt. Leitfähigkeit der Formiate der alkal. Erden in wasserfreier Ameisensäure 519.
Hoffmann (E. J.) und Hawse (V. P.), Nitrirung von Saccharose: Saccharoseoctonitrat 519.
Biltz (H.) u. Heyn (M.), Hydrilsäure und symmetr. Dimethylhydrilsäure 519.
Rupe (H.) und Kloppenburg (C. A.), Optisch-aktive Ketone. Ketone des 1,2,3,3-Cyclopentans 522.
Marvel (C. S.) und Kamm (O.), Organisch-chemische Reagenzien. 3. Mitt. β -Phenylhydroxylamin und Cupferon 524.
Harger (R. N.), Metol (N-Methyl-p-amidophenolsulfat) 524.
Adams (R.), Alkaliunlösliche Phenole 524.
Ruzicka (L.), Beziehungen zwischen den Jononen und Iron 528.
Krizewsky (J.) und Turner (E. E.), Bldg. von Diphenyl durch Einw. von Cuprisalzen auf metallorgan. Verbh. des Magnesiums 529.
Pummerer (R.), Konstitution der Dehydronaphthole und Darst. von Dehydro-[α -brom β -naphthol]. 4. Mitt. Über die Oxydation der Phenole 529.
Pummerer (R.) u. Cherbuliez (E.), Bldg. von β -Oxy- α , β -dinaphthyläther durch Dehydrirung von β -Naphthol. 5. Mitt. Oxydation der Phenole 531.
Pummerer (R.) und Frankfurter (F.), Dehydro-[oxybinaphthylenoxyd] und die colorimetr. Verfolgung seiner Dissoziation in Radikale. 6. Mitt. Über die Oxydation der Phenole 532.
Ruzicka (L.) und Fornasir (V.), Synthet. Vers. in der Chininreihe. Synthese des β -Kollidins 532.
Kehrmann (F.), Goldstein (H.), Tschudi (P.) und Tynowski, Nitroderiv. des C-Diphenyldihydroacridins 533.
Dey (B. B.) und Goswami (M. N.), ψ -1,8-Isonaphthoxazone 534.
Misslin (E.) und Bau (A.), Deriv. des 1,3-Dinitrophenoxazins 536.
Odén (S.), Hochmolekulare Körper. 2. u. 3. Mitt. Einige hochmolekulare Acylderiv. natürlicher Glucoside u. a. 538.
Shibata (K.), Shibata (J.) und Kasiwagi (I.), Anthocyane. Farbänderungen der Anthocyane 541.

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig

Schlossgasse 7/9

Markgrafenstr. 4/6

bietet an:

Liebigs Annalen der Chemie. Band 1—412 mit Supplement und Register 1832—1916 gebunden.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Jahrgang 1—50 mit Register 1868—1917.

Chemisches Centralblatt. Jahrgang 1—88. 1830—1917.

Chemisches Centralblatt. Jahrgang 68—88. 1897—1917.

Kataloge auf Wunsch gratis und franko.

(515)

Angebote einzelner Zeitschriften u. Werke sowie ganzer Bibliotheken stets erwünscht.

Zu kaufen gesucht

(499)

Chemisches Zentralblatt 1897—98, 1907 und später.

Chemische Berichte 1898 und später in Halblederband.

Preisangebote unter **1440** an die Expedition, Berlin N. W. 6, Karlstraße 11.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, N.W. 6, Karlstr. 11.

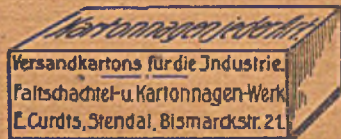
Über die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

Von

Ferd. Tiemann.

50 Seiten. groß 8. M. 1.20.

Flaschenversand - Kartons.



(476)

Kartons für Fette und Seifen.

Franz Schmidt vorm. Schmidt & Voßberg, Berlin N 4

Wöhlerstr. 20 :: :: :: Werkstätte für Glaspräzisionsarbeiten

Spezialität:

Normal-Thermometer

für die

Intervalle -200 bis $+575^{\circ}$ Celsius (517)

Hauptnormal-
Thermometer

Kalorimeter-
Thermometer

Tiefsee-Umkip-
Thermometer

Oberflächen-
Thermometer

Blei-Lötarbeiten

aller Art werden unter Garantie schnellstens ausgeführt. Schwefelsäurefabriken, Sulfit-, Cellulose-, Schwefelsäure Ammoniakanlagen, Flußsäure- und Chlorkalkfabriken usw.

Ausbleien v. Kochern, Kesseln, Bassins, Kasten, Bottichen usw.

Peter Müller, Bleilötere,

(473)

Dulsburg, Caslerfelderstraße 43.

Tüchtige Bleilöter stehen jederzeit zur Verfügung.

Anfertigung von Apparaten nach Modellen, Mustern und Zeichnung, sowie eigene Verfahren.

Armaturen © Homogene Verbleiung.

E. Biochemie.

Dubois (R.), Symbioten, Vacuoliden, Mitochondrien und Leuciten 542. — Sind die Vacuoliden Symbioten? 542.

1. Pflanzenchemie.

Buckner (G. D.), Wanderung der mineralischen Bestandteile der Jackbohne 542.
Kryž (F.), Verhalten des Farbstoffs der Beeren des wilden Efeus gegen Reagenzien 543.
Davis (L.) und Merker (H. M.), Pepsin. Chemische Änderungen bei der Reinigung des Pepsins 543.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Haehn (H.), Kartoffeldiastase der Knollen 543.
Molliard (M.), Einw. der Mineralsäuren auf den Aschengehalt von Sterigmatocystis nigra 543.
Pfeiler (W.), Bakteriennährböden mittels Dr. Eichloffs „Extrakt aus Magermilch“ 544.
Loewenthal (W.), Veränderlicher, Milchezucker spaltender Paratyphusbacillus 544.

4. Tierphysiologie.

Kito (H.), Biolog. Verhältnis des diastatischen Ferments zwischen dem mütterlichen Blute, dem fötalen Blute und der Amnioflüssigkeit der Tiere 544.
Bergeim (O.), Evvard (J. M.), Rehfuß (M. E.) u. Hawk (P. B.), Ansprechen des Magens auf Nahrungsmittel. 2. Mitt. Fraktionsweise Unters. über die Gerinnung der Milch im menschlichen Magen 545.
Bush (A. D.), Arzneimittelwirkung, modifiziert durch Krankheitstoxine. Ouabain gegenüber Diphtherietoxin 545.
Zoethout (W. D.), Synergismus und Antagonismus von Natriumsalzen bei der Anregung durch Barium 545.
Hager (B. H.) und Becht (F. C.), Wrkg. von Viburnum prunifolium 545.
Bardier (E.), Blutung und Adrenalin. Rk. der Gefäße auf kleinste Gaben 545. — Herz- und Gefäßreaktion auf große Gaben 546.

Voegtlin (C.) u. Myers (C. N.), Verteilung des antineurit. Vitamins im Weizen- und Kornsaamen 546.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Lapicque (L.) u. Lapioque (M.), Änderung der Muskelelterregbarkeit durch Ermüdung 546.
Goldschmidt (S.) und Dayton (A. B.), Mechanismus der Absorption vom Darm.
1. Mitt. Das Colon. Einseitige Durchlässigkeit der Darmwand für Chloride 546. —
2. Mitt. Durchgang von Flüss. durch die Darmwand nach beiden Richtungen 546. —
3. Mitt. Gleichgewicht im osmot. Druck zwischen dem Darminhalt und dem Blute 547. —
4. Mitt. Verhalten von Natrium- und Magnesiumsulfatlösungen 547. —
5. Mitt. Wrkg. von Natriumsulfat auf die Absorption von NaCl bei gleichzeitiger Einführung der Salze in den Darm 547.
Goldschmidt (S.) u. Binger (C.), 6. Mitt. Einfluß von Calciumsalzen auf die Absorption von NaCl im Darm 548.
Weed (L. H.) u. McKibben (P. S.), Druckänderungen in der Cerebrospinalflüssigkeit im Gefolge intravenöser Injektionen von Lsgg. verschiedener Konzentration 548. — Veränderung der Gehirnmasse 548.

6. Agrikulturchemie.

Forster und Riechelmann, Arsenhaltige Fliegenteller 548.
Lakon (G.), Insektenfeinde aus der Familie der Entomophthoreen 549.
Popoff (M.), Lsg. der Phylloxerafrage durch Reformierung der Rebenkultur 549.
Reh (L.), Homocosma nebulosa Hb. als Sonnenblumenschädling in Rumänien 549.
Kleine (R.), Welche Askäfer-Imagines (Silphiden) befressen die Rübenblätter? 549.
Burgst (S. v.), Wirtschaftliche Bedeutung der Schlupfwespen 549.
Schumacher (F.), Leucopis nigricornis Egg. als Parasit bei Pulvinaria betulae L. 550.
Andres, Kupferrote Dörrobstmotte, Plodia interpunctella Hb. 550.
F. Bibliographie 550.

Namenregister.

Adams, L. H. 505.	Briner, E. 510.	Dubsky, J. V. 505.	Hawse, V. P. 519.
Adams, R. 524.	Buckner, G. D. 542.	Eitel, W. 514.	Hentze, E. 517.
Adriani, W. 505.	Burgst, S. van 549.	Evvard, J. M. 545.	Heyn, M. 519.
Andres 550.	Bush, A. D. 545.	Ferguson, J. B. 510.	Hezner, L. 516.
Baerfuß, A. 510.	Cartledge, G. H. 512.	Fornasir, V. 532.	Hoffman, E. J. 519.
Ballou, A. 506.	Chatterjee, N. R. 518.	Forster 548.	Jareš, V. 512.
Bardier, E. 545. 546.	Cherbuliez, E. 531.	Frankfurter, F. 532.	Johnston, J. 505.
Bau, A. 536.	Datta, R. L. 518.	Goldschmidt, S. 546.	Jorissen, W. P. 505.
Becht, F. C. 545.	Davis, L. 543.	547. 548.	Kamm, O. 524.
Berg, G. 516.	Dayton, A. R. 546.	Goldstein, H. 533.	Kasiwagi, I. 541.
Bergeim, O. 545.	547.	Goswami, M. N. 534.	Käunhoben, F. 516.
Beyschlag, J. 515.	Denham, H. G. 514.	Haehn, H. 543.	Kehrman, F. 533.
516.	Dey, B. B. 534.	Hager, B. H. 545.	Kito, H. 544.
Biltz, H. 519.	Diergart, P. 510.	Harger, R. N. 524.	Kleine, R. 549.
Binger, B. 548.	Dubois, R. 542.	Hawk, P. B. 545.	

DR. WILH. A. DYES

sucht Verbindungen mit Chemikern der Wissenschaft
und der Praxis,

die eigene Verfahren und Kenntnisse ausgenutzt sehen möchten.

Berlin-Wilmersdorf
Landhausstr. 47 pt.

(468)

Fernsprecher:
Übland 20, 29.

Chemisches Zentralblatt,

Berichte u. and. chemische Zeitschriften,
ältere Jahrgänge u. Reihen kauft stets
Otto Thurm, Dresden, A. 1. (891)

Anfertig. v. Auszüg. aus Patentanmeldungen,
wissenschaftl. Zeitschriften, Patentnach-
forschg., Beschaffg. in- u. ausld. Patent-
schriften, Übersetzungen (engl. u. franz.)

übernimmt **V. Lüdke,** (498)

Berlin S.W., Waterloo-Ufer 7.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6, Karlstr. 11.

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Zu kaufen gesucht:

Vanillin
Cumarin
Hellotropin
Weinsteinsäure
Citronensäure
Borsäure, Borax
Vaselinöl
Klaueöl
Leinöl, Zimtöl
Nelkenöl
Pfefferminzöl
Citronenöl
Pommeranzenöl
Atherische Öle
Chemikalien
Paraffin
Ceresin
Bienenwachs
Schellack (462)

A. Haring, Elberfeld

Chemikalien, Chemische Produkte

Telefon 816 Jägerholstr. 1 Gegr. 1897



Keine Geruchsbelästigung mehr!

Dämpfe - Kondensations - Anlage

„System Sommer“ bietet Gewähr für

rauchfreie Lack- und Firnis-Küchen sowie Be-
seitigung aller lästigen Fabrikations - Dämpfe

Von Behörden empfohlen (480)

Einrichtung kompl. Lack- und Firnissiedereien

Lieferung sämtlicher Bedarfsartikel
Man verlange illustrierten Katalog

Heinrich C. Sommer Nachfolger,

Düsseldorf 116

- | | | | |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|
| Kloppenbug, C. A. 522. | Meißner, A. 511. | Pummerer, R. 529. | Shibata, J. 541. |
| Krisowsky, J. 529. | Merker, H. M. 543. | 531. 532. | Shibata, K. 541. |
| Kruyt, H. R. 511. | Merrill, G. P. 518. | R., H. S. 505. | Simmersbach, B. 515. |
| Kryž, F. 543. | Michaud, F. 505. 506. | Reh, L. 549. | Sorg 515. |
| Lakon, G. 549. | Mitter, H. K. 518. | Rehfuss, M. E. 545. | Spek, J. van der 511. |
| Lapicque, L. 546. | Misslin, E. 536. | Reynolds, J. E. 505. | Tachudi, P. 533. |
| Lapicque, M. 546. | Molliard, M. 543. | Riechelmann 548. | Turner, E. E. 529. |
| Liesegang, R. E. 514. | Mullinix, B. D. 519. | Rupe, H. 522. | Tynowski 533. |
| Loewenthal, W. 544. | Myers, C. N. 546. | Buzicka, L. 528. 532. | Voegtlin, C. 546. |
| Marvel, C. S. 524. | Oden S. 538. | S., A. 505. | Weed, L. H. 549. |
| Mc Coy, H. N. 512. | Pfeiler, W. 544. | Sabalitschka, T. 505. | Williamson, E. D. 505. |
| Mc Kibben, P. S. 548. | Perrin, J. 506. | Schlesinger, H. I. 519. | Zoethout, W. D. 545. |
| | Popoff, M. 549. | Schumacher, F. 550. | |

Technischer Teil.

I. Analyse. Laboratorium.

- Jungeblut (N.), U-förmiges Reaktionsgefäß 483*.
- Tätigkeit der Physikalisch-Techn. Reichsanstalt im Jahre 1918 483.
- Ward (T. J.), Best. der Löslichkeit 483.
- Maass (O.), Automat. Änderung des Gasdruckes und ihre Anwendung auf eine Vakuumpumpe, Gasumlauf u. magnetisches Röhren 483.
- Fürstenau (B.), Unters. von Metallen mittels Röntgenstrahlen 484*.
- Schloßmacher (K.), Herrichtung von schieferen und lockeren Gesteinen zum Dünnschleifen 484.
- Faust (O.), Benutzung der Lichtbrechung zu Analysezzwecken 484.
- Ehringhaus (A.), Wohlfeiler Platindrahtersatz zur Erzeugung von Flammenfärbungen 484.
- Kolthoff (I. M.) u. Vogelenzang (E. H.), Einstellen von Natriumthiosulfatlösungen 484.
- Crockatt (A. J.) und Forster (R. B.), Anleitung zum Messen kleiner Mengen Feuchtigkeit in Gasen 485.
- Aufhäuser, Detonation einer calorimetr. Bombe 485.
- Elektrisch betätigte Messer für Luft und Gase 485.

Elemente und anorganische Verbindungen.

- Schilling (H.), Neue Gaswaschflasche, besonders für SO_2 -Bestst. nach Reich in Kieselfogasen 486.
- Craig (T. J. I.), Maßanalyt. Best. schwefliger Säure 486. — Best. von Alkali in Permanganatlösungen 487.
- Vorrichtung zur Schnellbest. des Schwefels in Stahl und Eisen 486.
- Cartledge (G. H.), Unters. über die Best. des Thoriums nach der Emanationsmethode 486.
- Hartmann (W.), Trennung von Zinn, Antimon und Arsen nach Plato 487.
- Baalte (A. v.), Reaktion von Bellier 486.

II. Allgemeine chemische Technologie.

- Buchner (G.), Dringliche Probleme der Chemie für die nächste Zeit 488.
- Absperrventille mit Verbrauchsanzeigervorrichtung 488.
- Grüner (O.), Verminderung der Betriebskosten durch Ersparnisse an Kohle und Öl 488.
- Atlas-Werke A.-G., Vorrichtung zur Entlüftung von Kondensat für die Kesselheizung 488*.
- Enke (E.), Verwendung des Verf. nach Patent 304050 zum Mischen von Gasen mit Gasen oder mit pulverförmigen Stoffen oder mit Mischungen beider 489*.
- Bühning (O.), Vorrichtung zur Reinigung von Dämpfen und Gasen unter Verwendung einer spaltförmigen Düse 489*.
- Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Lothringen, Reaktions- u. Destillationskolonne 490*.
- North (W.) und Loosli (H.), Einrichtung zur Reinigung von Gasen und Dämpfen von Staub u. dgl. mittels elektr. Drehfeldes 491*.

III. Elektrotechnik.

- Andés (L. E.), Isoliermassen aus synthet. Harzen und Asbest 491.
- Conradty (C.), Bogenlichtelektrode für hohe Stromstärken 491*.
- Kühn (R.), Galvanisches Element für Taschenlampen usw. 491*.
- Jacobi (E.), Behelfselektrode für Taschenlampenbatterien 492*.
- Elektrische Spezialfabrik für Kleinbeleuchtung, Prüfung von Trockenelementen 492*

IV. Wasser; Abwasser.

- Carles (P.), Destilliertes Wasser und sein Ersatz bei der Ernährung und in der Industrie 492.
- Wasserhahn 492.
- Klinckhardt (T.), Entgasung von Speisewasser 492*.
- Anklam (G.), Filtersand 493.
- Hackl (O.), Praktische Vorrichtung zum Sammeln von Quellgasen 493.
- Herbig (W.), Einw. der Carbonathärte auf die Chlorbest. im Wasser 493.

E. DE HAËN

Chemische Fabrik „List“ G. m. b. H.

in **Seelze** bei Hannover

Garantiert reine Reagenzien

Chemisch reine Präparate für
wissenschaftliche Untersuchungen

(456)

Preisliste auf Wunsch

**Kalilauge,
Glaubersalz,
Pottasche,
Hirschhornsalz,
Formaldehyd,
Natron bic.,
Vanillin,
Tischlerleim,
Holzöl**

(528)

u. a. kauft jedes Quantum

Gustav Hartmann, Charlottenburg I,
Seesenheimerstr. 30. Tel.: Wilhelm 1880.

Carl A. Kuhlmann

Eppen-
dorferweg 148 **Hamburg** Fernspr.:
Hansa 1894

**Technische und
medizinische Öle,
geruchlose Vaselineöle,
Vaseline.**

(510)

Holzwohle

(602)

aller Nummern, spez. 5 u. 3, sowie Holz-
woll- u. Strohselle liefert billigst u. prompt

H. Gerhardt, Ehringsdorf bei Weimar.

Druckarbeiten

liefert in sauberer Ausführung
zu billigsten Preisen

K. Hischer, Osterburg

(445) Buchdruckerei

Preisangeboten bitte Druckmuster beizufügen

Kaufe

(437)

**alle chemische
Zeitschriften für eine
Fachbibliothek.**

Es wird um ausführliches Angebot
mit Preis usw. unter L. 1427 an
den Verlag dieser Zeitung ersucht.

Grösseres Quantum **Opium**

kleinasiatischen Ursprungs

(526)

hat abzugeben

J. Hatschadourian, Genf, Postfach
Fusterie 11378

VI. Glas, Keramik, Zement, Baustoffe.

- Podszus (E.), Gießproblem der Keramik, insbesondere das Gießen nicht tonhaltiger Massen 493.
- Proeger (L. W.) und Kay, Totten & Powell, Vorrichtung zum Entnehmen von Glas aus einem Vorratsbehälter 494*.
- Société Anonyme des Verreries de Fauguez, Vorrichtung zum Pressen von Glashohlkörpern mit inneren Vorsprüngen 494*.
- Fleck (C.), Chromophotokeramik 494.
- Schwaches gegossenes Spiegelglas 495.
- Kühlöfen für die Flaschenfabrikation 495.
- Baldermann (J.), Verf. für das Aussetzen der Kammern 495.
- Suchy (G.), Verf. für das Ansetzen der Kammern 495.
- Seydel (R.), Ringofenbetrachtungen 495. — Anfeuern des Ringofens 495.
- Loesser, Koksbrand im Ringofen 495.
- Moser (E.), Glasartig erschmelzbares Porzellan 495.
- Singer (F.), Glasartig erschmelzbares Porzellan 495.
- Welte (H.), Fayencen des sechzehnten Jahrhunderts 496.
- Ast jun. (T.), Risse in Zementwaren, Treibrisse und Verkrümmungen 496.
- Elsholz (O.), Töpfe 496*.
- Hambloch (A.), Schwemmstein 496.
- Platzmann, Kohlensaures Barium als Schutzmittel gegen den Angriff sulfathaltiger Legg. auf Zementbeton 496.
- Eignung von Kohlschlacke zur Herst. von Betonsteinen 496.
- Masters (H.), Lösliches Blei in der Glasur von Töpfereiwaren 496.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

- Eschweiler Bergwerks-Verein, Vorrichtung zum Wiederherstellen beschädigter Wind- und Schlackenformen, sowie der Formkühlkästen an Hochöfen u. dgl. 497*.
- Simmersbach (B.), Kristallinische Struktur des Stahls 497.
- Gawalowski (A.), Technisch wichtige elektro-negative Oxyde der Ionen des Fe, Mn, Cr, des Al und jene des Pb 497.
- Deutsch-Luxemburgische Bergwerks-u. Hütten-Akt.-Ges., Autogene Metallbearbeitung unter Wasser 497*.
- Rosen (J.), Kammerglühöfen mit Halbgasfenerung 498*.
- Berlin-Burger Eisenwerk A.-G., Kontaktverfahren zum Verbleien von Eisen und Stahl 498*.

IX. Organische Präparate.

- Vié (G.), Glycerin 498.
- Bassett (H. P.), Aceton 498.
- Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München, Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen 498.

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Hexamethylentetramindinitrat 498*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Nitrile aus Chinatoxinen 499*.

X. Farben; Färberei, Druckerei.

- Blau (E.), Einrichtungen der Färberei 499.
- Winter (A.), Färben und Appretieren von Stapelfasergeweben 499.
- XI. Harze; Lacke; Firnis; Klebmittel; Tinte.
- Andés (L. E.), Kunstfirnisse 500.
- Weber (C. F.), Siegalack 500*.
- Gewinnung des Vogelleims aus der Rinde des Mistelstengels 500.

XV. Gärungsgewerbe.

- G—e, Welchen Nutzen bringt „Ozon“ in dem Preßhefengewerbe? 501.
- Liverseege (J. F.), Über Alkohol 501.
- Zweifler (F.), Vorbereitung neuer Fässer für Most und Wein 501.
- Janke (A.), Betriebsökonomie in der Gärungsgewerbeindustrie 501.
- Merz (J. L.), Ebulioskop Vidal-Kleemann und seine Verwendbarkeit für die prakt. Alkoholbest. 501.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

- Neuartige Graupen 502.
- Grathwohl (K.), Einrichtung zum Dörren von Obst, Gemüse u. dgl. für den Hausbedarf 502*.
- Pardeller (J.), Vernachlässigte Milchverwertungsprodd. 502.
- Coste (J. H.) u. Shelbourn (E. T.), Elektr. Leitfähigkeit der Milch 502.
- Todd (C.), Unterscheidung von Kuh- und Büffelmilch 503.
- Hogan (G.) und Azadian (A.), Zus. ägyptischer Kuhmilch 503. — Zus. ägyptischer Ziegenmilch 503.
- Richmond (H. D.), Zeissche Butterrefraktometer: Umrechnung der Skalenteile in Refraktionsindices 503. — Beziehung zwischen den Kirschnerschen, Reichert-Meißischen und Polenskechen Zahlen von Butter 503.
- Munters (A. J.), Gegenstromkühler, insbesondere für Milch 504*.
- Monhaupt (M.), Best. des Wassergehalts in Margarine 504.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

- Griffiths-Jones (E.), Ägyptisches Lattichöl 505.
- Ingle (H.) und Woodmansey (A.), Polymerisiertes und oxydiertes Leinöl 505.
- Stobwasser, Zukunftsaussichten in der Seifenindustrie 505.
- Stadlinger, Nächste Zukunft unserer Waschmittelversorgung 505.
- Perl (J.) & Co., Seifenersatz 505*.
- Bottler (M.), Kerzenmaterialien 506.
- Großfeld (J.), Ätherrückgewinnung bei Fettbest. 506.



Otto E. Kober *Marburg*
Bez. Cassel
Special-Fabrik für Laboratoriums-Bedarf
Lieferung schnell, preiswert & gut.
Grosses Lager aller Geräte für das
chem. physikal. Hütten & Krankenhauslaboratorium

(436)

Chemisches Zentralblatt

1897—1903, 1908 und später zu kaufen gesucht.

Angebote auch einzelner Bände erbeten unter 1439 an die Expedition des Zentralblattes.

(439)

Gärungsphysiologisches Laboratorium Alfred Jörgensen

Kopenhagen V. Frydendalsvej 30. **Dänemark.**

Praktikum in Gärungsphysiologie. Mikrobiologische

(425) Analysen. Reinkulturen von Gärungsorganismen.

Betr. Programm und näherer Auskunft wende man sich an den Direktor.

(428)

Suche zu kaufen:

Chemisches Zentralblatt,

alle Jahrgänge, einzelne Bände u. vollständige Reihen zu besten Preisen.
Tausche auch die letzten 18 Jahrgänge einzeln gegen **ältere** Jahrgänge. Angebote unter „**Chemie**“ **B 1414** an die Expedition d. Bl.



FILTRIR PAPIER

In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 30 jähriger Erfahrung unsere

Filtrirpapier = Sonderheiten

für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie.
 Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturländern eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.

Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)

(425)

9 Steinzeug-Exhaustoren

(527) 90 cbm/min. Leistung, Bauart Steinzeugfabrik Friedrichsfeld, gut erhalten und betriebsfähig, infolge Betriebsänderung

sofort zu verkaufen.

Duisburger Kupferhütte, Duisburg

J. L. Carl Eckelt, Berlin W. 62

(428) **Konstrukteur und Erbauer alt- und neuzeitlicher chemischer Fabrikeinrichtungen.**

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstr. 11.

Die Konstitution des Benzols

Entwurf zur Stereochemie der aromatischen Verbindungen
von

Dr. F. Lindner

(Privatdozent und Assistent an der Universität Czernowitz)
24 Seiten gross-8 und 19 Abbildungen. Preis 1 Mark.

EMIL PASSBURG

Maschinenfabrik :: BERLIN NW. 23.

Vakuum* und *Trockenapparate

bestbewährter Konstruktionen.

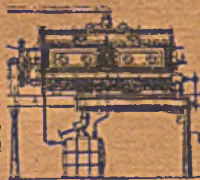
Schnellstes u. billiges Trocknen bei niedrigster Temperatur.

Vakuum - Trocken - Schränke

für alle Zwecke.

Vakuum - Trocken - Trommeln

kontinuierlich arbeitend, dampfen Flüssigkeiten und breiartige Substanzen innerhalb Sekunden bei Temperaturen von ca. 45° C bis zur Trockene ein.



Verdampfapparate speziell für salzausscheidende Laugen ohne Inkrustation.

Zylindrische Vakuumtrockner für schaufelbare Substanzen.

Staubfreie Trocknung, keine Material-Verluste.

(442)

Einrichtung kompletter chemischer und anderer Fabriken, Salinen usw.

Dampfmaschinen, Luftpumpen, Kompressoren, Kondensatoren, Rohlmotoren, Eis- und Kühlanlagen.

Gegen 4000 Vakuum-Trockenanlagen mit ca. 300000 qm Heizfläche geliefert.

Chemisches Zentralblatt.

1919 Band III.

Nr. 13.

24. September.

(Wiss. Toll.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Emerson Reynolds, *Sir William Crookes* †. Nachruf (vgl. Engineering 107. 459; Engineer 127. 348; C. 1919. III. 111). (Journ. Soc. Chem. Ind. 38. R. 146—47. 30/4.)
RÜHLE.

A. S. und H. S. R., *Edward Frank Harrison*, geb. Juli 1869, gest. 4/11. 1917, Nachruf. (Journ. Chem. Soc. London 115. 562—65. Mai.)
FRANZ.

W. Adriani, *Ein Nachruf für Professor Franchimont*. Erinnerungen an die Studienzeit in FRANCHIMONT'S Laboratorium. (Chem. Weekblad 16. 980—83. 19/7. [5/7.] Dordrecht.)
HARTOGH.

W. P. Jorissen, *Herrmannus Follinus*. (Vgl. Chem. Weekblad 11. 822). Biographische Angaben. (Chem. Weekblad 16. 947—51. 12/7. [Juni]. Leiden.)
HARTOGH.

Th. Sabalitschka, *Emil Fischer* †. Nekrolog. (Pharm. Ztg. 64. 427—28. 26/7.)
DÜSTERBEHN.

J. V. Dubsky, *Über die Valenzisomerie*. In einer zusammenfassenden Besprechung der Arbeiten von WERNER, DUBSKY, HANTZSCH u. a. kommt Vf. zum Schlußsatz: „Das Nichtbestehen der Valenzisomeren bestätigt, daß kein prinzipieller sondern nur ein gradueller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvaleanzverbb. bestehen kann.“ (Chem. Weekblad 16. 984—95. 19/7. Zürich u. Groningen. Chem. Universitätslaboratoria.)
HARTOGH.

Félix Michaud, *Theorem über die trivarianten Systeme*. Es wird das System Wasser-Äther betrachtet, in dem eine dritte Komponente aufgelöst ist, und das trivariant oder bei konstant gehaltener Temp. und bei konstant gehaltenem Drucke monovariant ist. Es wird theoretisch gezeigt, daß durch Hinzufügen der dritten Komponente die Partialdrucke des W. u. des Ä. sich im entgegengesetzten Sinne ändern oder im gleichen Sinne, je nachdem man, um die Volumina der beiden fl. Phasen ohne Beeinflussung der Konz. zu ändern, bei konstant gehaltener Maße der dritten Komponente dem System gleichzeitig W. und Ä. zufügen oder im Gegenteil die eine Fl. hinzufügen und die andere entfernen muß. (Ann. de Physique [9] 12. 291—95. Mai-Juni.)
MEYER.

Leason H. Adams, Erskine D. Williamson und John Johnston, *Die Bestimmung der Kompressibilität fester Körper bei hohen Drucken*. Im wesentlichen besteht das von den Vf. angewandte Verf. darin, die durch Druck bewirkte Änderung des Volumens eines Zylinders aus dem zu untersuchenden Material zu vergleichen mit der Volumänderung eines gleichen Zylinders aus weichem Stahl, dessen

Kompressibilität für alle Drucke mit $0,60 \cdot 10^{-8}$ qcm/Megadyne angenommen wurde. Der feste Körper wurde in einer Fl., wie Kerosen, in eine dickwandige Stahlbombe eingeschlossen, die mit einem beweglichen, dicht abschließenden Stempel versehen war; dann wurden gleichzeitig die Verschiebung des Stempels, d. h. die Volumänderung, und der Druck abgelesen, wobei eine Verschiebung von weniger als 0,01 mm mittels Mikrometers meßbar war. Zur Druckmessung wurde die Änderung des Widerstandes eines „Therlo“-Drahtes unter dem Einfluß des Druckes ermittelt; bei Benutzung einer geeigneten WHEATSTONESchen Brücke ohne bewegliche Kontakte ließen sich Drucke bis auf 1 Megabar messen. Die Vers. wurden bei Drucken bis zu 12000 Megabar vorgenommen und erstreckten sich auf folgende Stoffe: Gold, Silber, Cadmium, Blei, Aluminium, Kupfer, Zink, Messing, Stahl, Zinn, Wismut, Zinn-Wismut-Legierung (53,8% Bi, 45,6% Sn), Calcit, Natriumchlorid, Quarz, Silicaglas. Das $P \cdot \Delta v$ -Diagramm ist für Au, Cu, Messing, Ag, Al, Calcit und Stahl deutlich linear; bei Zn, Sn, Cd, Pb, SnBi, Quarz, Bi und NaCl erhält man eine Kurve, deren Krümmung auf eine meßbare Abnahme der Kompressibilität mit zunehmendem Druck hinweist. Was den Zusammenhang zwischen der Kompressibilität von Legierungen und der ihrer Komponenten anbetrifft, so ergeben die Messungen im Falle einer einfachen Legierung (Sn—Bi), daß die Kompressibilität von Gemischen, deren sonstige Eigenschaften (spezifisches Volumen, elektrische Leitfähigkeit, spezifische Wärme) annähernd lineare Funktionen der Zus. sind, in derselben Weise mit der Kompressibilität der einzelnen Komponenten verknüpft ist. Andererseits ist die Kompressibilität von Legierungen in der Art des Messings viel kleiner als die Summe der Einzelkompressibilitäten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 12—42. Januar. [7/9. 1918]. Washington, D. C. CARNEGIE Inst., Geophys. Lab.)

BUGGE.

Félix Michaud und Ahmed Balloul, *Neues Meßverfahren für das spezifische Induktionsvermögen von Flüssigkeiten*. Es wird ein von QUINCKE angegebene Prinzip benutzt, nach dem die Druckveränderung gemessen wird, welche eine zwischen den Platten eines in die zu untersuchende Fl. eintauchenden Kondensators sich befindende Luftblase unter der Einw. der elektrischen Kraft erfährt. In dem vorgeschlagenen App. ist der Kondensator zylinderförmig, und es wird die Niveaudifferenz der zu untersuchenden Fl. bestimmt, die unter dem Einflusse des elektrischen Feldes hervorgerufen wird. Für Cyclohexan ergibt sich das spez. Induktionsvermögen zu $K = 1,87$, für Benzol zu 2,28. Es werden dann noch einige Lsgg. von Phenol in Benzol untersucht. Bei einer Konz. von 11% geht K durch ein Maximum hindurch. (Ann. de Physique [9] 12. 295—322. Mai-Juni.) MEYER.

Jean Perrin, *Stoff und Licht. Versuch einer Synthese der chemischen Mechanik*. (Vgl. Ann. de Physique [9] 10. 133; C. 1919. I. 687.) Es wird eine zusammenhängende Theorie entwickelt, welche die Ursache der chemischen Vorgänge in der Einw. des Lichtes erblickt, und welche die verschiedenartigsten Erscheinungen von demselben Gesichtspunkte aus zu betrachten erlaubt. Dissoziationen und Verb., Phosphoreszenz, Radioaktivität und physikalische Zustandsänderungen gehorchen demselben Grundgesetze, durch welches eine innere Physik der Atome begründet wird. Zwischen dem Lichte und den chemischen Kräften besteht eine Beziehung, der zufolge die Valenzen sich nur unter gleichzeitiger Emission oder Absorption von Licht verbinden oder trennen können. Jede chemische Rk., sowohl die Dissoziation wie die Verb., wird durch eine Lichtstrahlung hervorgerufen. Die Geschwindigkeit dieser Rk. wird durch die Intensität dieser Strahlung bestimmt und hängt von der Temp. nur in dem Maße ab, als auch die Intensität davon abhängt. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Geschwindigkeit der Rk. der Intensität der erregenden Strahlung proportional. Es wird die Annahme gemacht, daß die chemi-

sehen Rkk. sich in einem Gebiete abspielen, das von sichtbaren und unsichtbaren Strahlen aller Art erfüllt ist und in bezug auf diese als opak betrachtet werden kann. Jeder Stoff, der sich in einem solchen Bereiche befindet, ist notwendigerweise von dieser diffusen Strahlung umgeben, die ihn in allen Punkten an jedem Molekül mit allen elementaren Strahlungen restlos durchdringt. Aus den Gesetzen der Strahlung schwarzer Körper und aus der Annahme, daß die Geschwindigkeit der chemischen Rkk. proportional der Intensität I , der erregenden Strahlung von der Frequenz ν ist, ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Rk., die durch eine Strahlung von der Frequenz ν hervorgerufen wird und sich in einem opaken Bereiche von der Temp. T abspielt, sich mit der Temp. proportional dem Ausdruck

$\frac{1}{e^{\frac{\nu}{T}} - 1}$ ändert, wo ρ eine universelle Konstante ist, die nur wenig von $0,5 \cdot 10^{-10}$

abweicht. Dieser Ausdruck wird dann in die Geschwindigkeitsgleichungen der mono- und der plurimolekularen Rkk. eingeführt. Die Geschwindigkeit einer chemischen Rk. ist allgemein $v = \frac{s}{e^{\frac{\nu}{T}} - 1} C$, wo v die Rk.-Geschwindigkeit, s eine

chemische, für die Rk. charakteristische Konstante, und C eine Funktion der Konz. der Rk.-Teilnehmer ist. Für zwei verschiedene Temp. erhält man das Verhältnis der Rk.-Geschwindigkeiten, das sich darstellen läßt in der Form:

$$d \lg v = - d \lg \left(e^{\frac{\nu}{T}} - 1 \right).$$

Die Ableitung $\frac{d \lg v}{dT}$ wird als *thermische Beschleunigung* bezeichnet. Aus der

letzten Gleichung folgt, daß zwei Rkk., die von derselben Strahlung beeinflusst werden, durch denselben Temperaturzuwachs in gleichem Maße beschleunigt werden. Kann man in der obigen Gleichung die 1 gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigen, so vereinfacht sie sich zu der Formel von ARRHENIUS $k = s e^{-\frac{a}{T}}$,

wo $a = \rho \cdot \nu$ ist. Ferner wird $\frac{d \lg v}{dT} = \frac{\rho \nu}{T^2}$. Mit dieser Gleichung wird für

eine Anzahl von chemischen Rkk. aus der thermischen Beschleunigung die Frequenz und die Wellenlänge der erregenden Strahlung berechnet, wobei man zu ganz wahrscheinlichen Werten kommt. Als korrespondierende Temp. werden solche berechnet, welche sich ebenso zueinander verhalten, wie die Frequenzen der Strahlungen, welche bei diesen Temp. chemische Vorgänge bewirken. Dann ergibt sich, daß chemische Rkk., bezogen auf korrespondierende Temp., für dieselbe relative Temperaturerhöhung denselben relativen Geschwindigkeitszuwachs erleiden.

Wenn man in der Gleichung von GIBBS-VAN'T HOFF die Gleichgewichtskonstante als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der entgegengesetzt gerichteten Geschwindigkeiten betrachtet und die Geschwindigkeitskonstanten durch die Funktionen der Frequenzen ν und ν' ersetzt, so folgt:

$$U_{AA'} = R \rho (\nu - \nu') = H (\nu - \nu'),$$

wo $U_{AA'}$ die Änderung der inneren Energie des Systems ist, wenn sich die ursprüngliche Konz. A in A' verwandelt. Man erhält also die von einer chemischen Rk. absorbierte Energie, indem man die Differenz der Frequenzen, durch welche diese Rk. bewirkt und zerstört wird, mit einer konstanten Zahl H multipliziert, wo $H = R \rho$ ist. Zählt man im C.-G.-S-System, und rechnet man die Konz. in

Molekül-Grammen, so wird $H = 4,10^{-9}$ und $U_{AA'} = \frac{\nu - \nu'}{250}$. Zählt man $U_{AA'}$ in Q -Calorien, so ist $\nu - \nu' = 10^{-10} Q$. Diese Rechnungen werden an der Hand des Beispiels Ozon \rightleftharpoons Sauerstoff durchgeführt, wobei sich befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ergibt.

Jede chemische Rk. umschließt zwei entgegengesetzte Bewegungen strahlender Energie, nämlich eine Absorption des Lichtes, durch welches die chemische Rk. veranlaßt wird, und eine Emission des Lichtes, durch welches die Rk. wieder rückgängig gemacht wird. Es seien zwei molekulare Systeme A und A' gegeben, die bei Abwesenheit jeder Strahlung stabil sind, sich aber ineinander umwandeln können, indem das System A in A' übergeht unter Absorption eines Lichtes ν von der Menge W , und indem das System A' in A übergeht unter Absorption eines Lichtes ν' von der Menge W' . Dann ist die Umwandlung $A \rightarrow A'$ notwendigerweise begleitet von der Emission des Lichtes ν' von der Menge W' , während bei der Umwandlung $A' \rightarrow A$ eine Emission des Lichtes ν von der Menge W auftritt. Durch den Wert $(W - W')$ wird dann der Zuwachs der inneren Energie $U_{AA'}$ bezeichnet. Demnach ist jede umkehrbare chemische Rk. von einer Fluorescenz oder Phosphorescenz begleitet. Da $W = H\nu$ und $W' = H\nu'$ ist, so folgt weiter: Substanz kann aus einem stabilen Anfangszustand nur dann in einen stabilen Endzustand übergehen, wenn dabei ein bestimmtes erregendes Licht absorbiert, u. ein anderes bestimmtes Licht ausgestrahlt wird. Diese Absorption und dieser Verlust an Energie, deren Differenz gleich der Energie der Rk. ist, ist gleich dem Prod. aus den Frequenzen des absorbierten, bzw. emittierten Lichtes und einem universellen Faktor. Ein einzelnes Molekül wandelt sich in ein anderes nur unter Absorption und Emission von Licht um. Dabei wird die Energie quantenweise aufgenommen und abgegeben, indem diese Quanten bis auf den Faktor h gleich den Frequenzen der absorbierten und emittierten Strahlungen sind.

Um die dargelegten Verhältnisse kurz und übersichtlich niederschreiben zu können, wird folgendes vorgeschlagen: Die chemische Rk. $A = A' + Q$, wo Q die Reaktionswärme ist, wird in der Form $\overrightarrow{H\nu} + A \rightarrow A' + \overrightarrow{H\nu'}$ geschrieben. Die Gleichung sagt aus, daß das System A unter Absorption von Licht von der Frequenz ν sich umwandelt in A' , wobei die Menge $H\nu'$ Licht von der Frequenz ν' entwickelt wird. Für die Ozonbildung lautet die Gleichung:



Für einen chemischen Gleichgewichtszustand nimmt die Gleichung folgende Form an: $\overrightarrow{H\nu} + A \rightleftharpoons A' + \overrightarrow{H\nu'}$.

An der Hand der dargelegten Annahmen und Gesetze werden dann die Bedingungen für große und geringe thermische Beschleunigungen erörtert, ferner die in mehreren Stufen verlaufenden Rkk. und die *Katalysen*. Wenn ein Katalysator die thermische Beschleunigung verkleinert, so erniedrigt er die aktive Frequenz, und umgekehrt.

Die entwickelte Theorie wird auf die Erscheinungen der *Fluorescenz* und *Phosphorescenz* angewendet. Bei beiden Vorgängen handelt es sich um eine Emission von Licht von einem Molekül oder Atom, welches sich unter Absorption einer anderen Strahlung umwandelt. Bei der Phosphorescenz rührt die absorbierte Strahlung aus einer dunklen Umgebung her, während die Fluorescenz von einer Strahlung verursacht wird, die von außen kommt und eine höhere Intensität besitzt, als der Temp. des Körpers entspricht. In einem dunkleren System kann

Fluorescenz nicht auftreten. Die Fluorescenz erlischt sofort, wenn die von außen kommende Bestrahlung aufhört.

Dasselbe Gesetz, welches die chemischen Vorgänge und die Phosphorescenzerscheinungen beherrscht, läßt sich auch auf die *radioaktiven Umwandlungen* anwenden. Auch der radioaktive Zerfall wird durch eine Strahlung hervorgerufen, die aus der heißen Mitte der Erde hervorkommt und weit durchdringender ist als die Röntgenstrahlen. Man kann sie als Ultra-X-Strahlen bezeichnen. Mit Hilfe dieser Strahlen läßt sich die Unabhängigkeit der radioaktiven Umwandlungen von der Temp. erklären. Der Zerfall des Radiums in Helium und Radeon wird unter diese Annahme erörtert. (Nach CURIE und RUTHERFORD werden die Emanationen des Ra, Th und Akt als Radeon, Thoreon und Aktineon bezeichnet, um ihre Zugehörigkeit zur Gruppe der Edelgase Neon, Argon usw. hervorzuheben.) Nach den hier gemachten Annahmen sind die radioaktiven Umwandlungen stark endotherm, während man sie bisher als exotherm aufgefaßt hat. Das Ra-Atom ist ein sehr stabiles System, das nur unter Aufwendung von viel Arbeit zerstört werden kann. Umgekehrt werden sich He und Rn (Radeon) exotherm miteinander vereinigen, aber nur unter dem Einfluß einer geeigneten äußeren Strahlung oder unter der Einw. einer Temp., wie sie vielleicht in den Tiefen der Erde herrscht. Diese Annahmen werfen vielleicht ein neues Licht auf den Ursprung der Sonnenwärme und anderer astronomischer Fragen.

Die oben dargelegten Beziehungen zwischen Stoff und Licht lassen sich auch auf die diskontinuierlichen *Zustandsänderungen* anwenden. Dabei wird die experimentell beobachtete, scheinbare *Krystallisationsgeschwindigkeit* als die Differenz einer wahren Krystallisationsgeschwindigkeit, welche der kontinuierlichen Abscheidung der Moleküle der Fl. auf der Krystalloberfläche entspricht, und einer wahren Schmelzgeschwindigkeit betrachtet. Beim Fp. ist diese Differenz gleich Null. Mit fallender Temp. nimmt die Geschwindigkeit beider Vorgänge entsprechend der Regel von ARRHENIUS ebenfalls ab, jedoch die wahre Krystallisationsgeschwindigkeit langsamer als die andere, so daß die Differenz beider und damit auch die scheinbare Krystallisationsgeschwindigkeit ein Maximum aufweist. Nimmt man nun an, daß sowohl das Schmelzen als auch das Krystallisieren durch Licht bestimmt wird, so gilt für die Geschwindigkeit beider Vorgänge die Gleichung:

$$r_{AA'} = s \cdot C_A \cdot e^{-\frac{e\nu}{T}},$$

wo A den krystallinischen und A' den fl. Zustand, C_A die Konz. des Stoffes im Krystall und ν die Frequenz einer Strahlung bedeutet, durch welche die Moleküle von der Oberfläche des Krystalls losgelöst werden, entsprechend der Gleichung:



Beim Eintritt der losgelösten Moleküle in die Fl. wird dann eine Strahlung von der Frequenz ν' entwickelt. Die Schmelzwärme berechnet sich mit diesen Annahmen zu $F = (\nu - \nu')H$. Mit Hilfe der scheinbaren Krystallisationsgeschwindigkeit lassen sich dann die beiden Frequenzen berechnen, wie am Schmelzvorgang des Benzophenons und an der Umwandlung des monoklinen Schwefels in die rhombische Form gezeigt wird. In ähnlicher Weise werden dann noch die Kurven der Schmelzdrucke, die Sublimation und die Verdampfung behandelt, wobei für

die Dampfdruckkurve die Gleichung $p = \frac{s}{\nu} R C_A T \cdot e^{-\frac{U_{AA'}}{RT}}$ abgeleitet wird. Es ergibt sich ferner, daß die Frequenz der Strahlung, welche die Verdampfung einer

Fl. bestimmt, proportional der Siedetemp. dieser Fl. ist. Zum Schluß wird noch die elektrische Verdampfung besprochen, welche in der Emission von negativen Korpuskeln in Form von diffusen und wenig schnellen Kathodenstrahlen besteht. (Ann. de Physique [9] 11. 5—108. Januar-Februar.) MEYER.

B. Anorganische Chemie.

J. B. Ferguson, *Die thermische Zersetzung des Schwefeldioxyds*. In ähnlicher Weise, wie Vf. bei der Berechnung der Kohlendioxyddissoziation verfuhr (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1626; C. 1919. I. 925), berechnet er jetzt die Dissoziation des Schwefeldioxyds aus Gleichgewichtsmessungen der Rk. $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2$. Tabellarisch werden die Werte der Gleichgewichtskonstanten für Temp. von 1000—1500° mitgeteilt; sie lassen sich berechnen mit Hilfe folgender Gleichung: $\log K = 1818^\circ/T - 1,38 \log T + 0,00061 T - 0,000000067 T^2 - 0,135$. Aus den Gleichgewichtskonstanten berechnet sich der Dissoziationsgrad des Schwefeldioxyds, der etwas kleiner ist als der Dissoziationsgrad des CO_2 , oder des W-Dampfes. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 69—72. Januar. [13/11. 1918]. Washington, D. C. CARNEGIE Inst., Geophys. Lab.) BUGGE.

Paul Diergart, *Zur Vorgeschichte der Bromentdeckung in Deutschland und Österreich*. Trotz der nachgewiesenen Brombeobachtungen durch JOS. RUD. JOSS in Wien, JUSTUS LIEBIG in Gießen und K. F. WILHELM MEISSNER in Halle vor der eigentlichen Entdeckung des Broms durch BALARD dürfte dieser weiter als Entdecker gelten, weil er als erster diesen Körper als neues Element erkannt hat. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 22. 91—92. 15/6. Bonn.) JUNG.

E. Briner und A. Baerfuß, *Beitrag zur Kenntnis der Bildung des Ammoniaks durch elektrische Entladung*. Auffälligerweise wird NH_3 zu etwa 1% durch den elektrischen Lichtbogen erzeugt, trotzdem bei 1000° dieses Gas vollständig dissoziiert ist, und trotzdem im allgemeinen der Lichtbogen nach Art hoher Temp. wirkt. Eine besondere Rolle spielt hierbei die Herabsetzung des Gasdrucks. Vf. ließen innerhalb eines Rohrs mit Lichtbogen das Gasgemisch $\text{N}_2\text{-H}_2$ unter bestimmten, aber veränderlichen Bedingungen zirkulieren; die Bedingungen betrafen den Druck, die Zus., die Stromstärke der Strömungsgeschwindigkeit, die Elektrodenentfernung, die Natur der Elektroden usw. Die Spannung des Lichtbogens erleidet in reinen Gasen wie N_2 und H_2 Erniedrigungen der gleichen Ordnung infolge der Druckverminderung wie in den Gemischen. Dadurch wird eine Vergrößerung der Energieausbeute bei der Erzeugung des NH_3 erzielt. Bei einem Gemisch der theoretischen Zus. $\text{N}_2 : 3\text{H}_2$ sind die Ausbeuten merklich die gleichen bei allen Drucken, wenn man die Ausbeute auf die Elektrizitätsmenge bezieht. Die Vergrößerung der energetischen Ausbeute ist daher auf die Vermehrung der Leitfähigkeit des Gemisches zurückzuführen. Bei Drucken in der Nähe des atmosphärischen gibt das theoretische Gemisch die besten Resultate. Bei kleinen Drucken, etwa 100 mm, wird sowohl die energetische wie die auf die Elektrizitätsmenge bezogene Ausbeute durch N_2 -Überschuß verbessert. In diesem Falle ist das günstigste Gemisch $5\text{N}_2 : 1\text{H}_2$; es ergibt doppelt so hohe Ausbeuten wie das theoretische Gemisch. Diese Resultate gelten in erster Linie für Pt-Elektroden. Für Ni und Fe, die erheblich geringere Ausbeuten ergeben, als mittels Pt erhalten werden, setzt N_2 -Überschuß die Ausbeute bei allen Drucken stark herab, und hier ist das günstigste Gemisch stets das theoretische. Abgesehen von seiner spezifischen Wrkg. erfährt jedes Metall beim Gebrauche eine Veränderung, die seine katalytische Wirksam-

keit erhöht. So ging mit Pt-Elektroden bei einem Vers. die Ausbeute innerhalb 4 Stdn. um nicht weniger als 50% in die Höhe. Bei niedrigen Drucken sind die auf die Elektrizitätsmengen bezogenen Ausbeuten unabhängig von der Elektrodenentfernung. Man kann deshalb die Elektroden einander nähern, dadurch die Spannung herabsetzen und die energetische Ausbeute vermehren. Bzgl. der Dicke der Elektroden, der Stromstärke, der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches existieren Optima, die die Vf. bestimmt haben. Günstig wirken auf die Ausbeute vor allem Erniedrigung des Druckes, N_2 -Überschuß, geeignetes Elektrodenmaterial. Durch Vereinigung dieser drei Bedingungen ließ sich die Ausbeute von 0,1% auf 0,7% steigern. Zur theoretischen Deutung der Resultate wird angenommen, daß bei den hohen Temp. des Bogens eine Dissoziation von N_2 und H_2 in die Atome stattfindet. Die Rolle der Druckerniedrigung erklärt sich dann durch den geringeren Widerstand, den die Moleküle bei Druckverminderung der Dissoziation entgegensetzen und durch Erhöhung der kinetischen Energie der Ionen infolge Vergrößerung der freien Weglänge. Daß das Optimum der Ausbeute nicht beim theoretischen Verhältnisse liegt, erklären Vf. dadurch, daß bei einer Rk. zwischen den Atomen statt zwischen den Molekülen es auf das Mengenverhältnis der aktivierten Atome und nicht der Moleküle ankommt, und daß dieses Verhältnis der Atome sehr wohl ein anderes sein kann wie das der Moleküle, weil sich die Elemente wahrscheinlich nicht gleich leicht aktivieren werden. (Helv. chim. Acta 2. 95—100. August 1918; Genf, Labor. für technische und theoretische Chemie an d. Univ.) BYK.

A. Meißner, *Über die ternären Systeme $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ und $CaO-Al_2O_3-MgO$* . 1. Das ternäre System $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Die Temp.-Konz.-Beziehungen der verschiedenen krystallisierenden Phasen im Gleichgewicht mit der fl. Phase wurden erforscht und in Diagrammen und in einem Modell dargestellt. Eine ternäre Verb. $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, instabil bei ihrem Schmelzpunkt und erheblicher Neigung zur Mischkrystall-B., wurde in zwei Formen beobachtet; die μ -Form — instabil — krystallisiert aus Gläsern bei Temp. um 950° und geht bei etwas höheren Temp. in die α -Form — stabil — über. Die Eigenschaften beider Formen, aber speziell die der α -Form, sind ähnlich denen des Kordieritminerals. 2. Das ternäre System $CaO-Al_2O_3-MgO$. Dieses ist ziemlich einfach, da keine ternären Verbb. in Verb. mit Schmelzen beständig sind. Seine Bearbeitung erfordert daher nur das Gleichgewicht der Komponenten CaO , Al_2O_3 , MgO und binären Verbb. — $3CaO \cdot Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot 5Al_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3$ — in ternären Lsgg. Die gefundenen Beziehungen wurden in einer Reihe Konz.-Temp.-Diagrammen festgehalten. Eine neue Form Al_2O_3 wurde beschrieben als $\beta-Al_2O_3$. Die Beziehung jeder der zwei Formen im binären System $MgO-Al_2O_3$ setzt feste Lsgg. voraus, deren Betrag festgestellt wurde. (Zement 8. 296—98. 3/7. 308—10. 10/7.) WECKE.

H. B. Kruyt und Jac. van der Spek, *Zur Kenntnis des Flockungsvorganges*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 23. 1104. [1915]; Chem. Weekblad 14. 950; C. 1918. I. 154; Chem. Weekblad 15. 808. [1918]; Kolloid-Ztschr. 24. 145; C. 1919. III. 370; KRUYT und VAN ARKEL, Chem. Weekblad 16. 220; C. 1919. I. 790; KRUYT, Kolloid-Ztschr. 22. 81; C. 1918. II. 241.) Zur Erklärung des *Ausflockungsvorgangs* stellen Vf. folgende Theorie auf: Die kolloiden Teilchen können sich vereinigen, je nachdem sie sich infolge der BROWNSchen Bewegung einander nähern (Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes). Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Zusammenstoß zur Vereinigung führt (Haftwahrscheinlichkeit), wird von der elektrischen Ladung der Teilchen beherrscht. Die

elektrische Ladung wird von dem zugesetzten Elektrolyten beherrscht, der Adsorption der zugesetzten Ionen entsprechend (FREUNDLICH).

Der Fällungswert von *Arsentrisulfid*sol steigt bei zunehmender Verdünnung für ein einwertiges flockendes Ion, fällt für ein dreiwertiges, zeigt für ein zweiwertiges eine geringe Abnahme. Herabsetzung des Dispersitätsgrades durch Kochen, bezw. durch Änderung der Anfangskonzentration führte eine Vergrößerung des Fällungswertes für K^+ und Ba^{++} , eine Abnahme für Al^{+++} herbei. — Analoge Verss. wurden mit *Eisenoxyd*sol ausgeführt. NaOH u. Na_2HPO_4 weisen bei diesem Sol unregelmäßige Reihen auf. (Kolloid-Ztschr. 25. 1—20. Juli 1919. [10/8. 1918.] Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) GROSCHUFF.

Herbert N. McCoy und G. H. Cartledge, *Die γ -Strahlenaktivität des Thorium D*. EVE (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 22. 477; C. 1907. I. 616) und MCCOY und HENDERSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1316; C. 1919. I. 915) haben unabhängig diejenige, im Gleichgewicht mit ihren Prodd. befindliche Menge Thorium ermittelt, die dieselbe γ -Aktivität hat wie 1 g im Gleichgewicht befindliches Radium; sie erhielten die Werte $6,9 \times 10^6$ und $6,85 \times 10^6$ g. Ferner haben MCCOY und HENDERSON das Verhältnis *Mesothorium*: Thorium bestimmt, wobei Ms die Menge darstellt, deren Aktivität gleich der von 1 mg Ra einen Monat nach der Darst. ist; dies Verhältnis ist $0,52 \times 10^{-7}$. Der reziproke Wert $19,0 \times 10^6$ ist die Anzahl von Grammen Th, die nötig ist, um 1 g Mesothorium zu liefern. Ms ist daher an der gesamten γ -Aktivität der Th-Reihe nur mit $6,9/19,0 = 36,3\%$ beteiligt, obwohl Thorium D außer ihm das einzige andere Th-Prod. ist, das γ -Strahlen aussendet. Um mit Gewißheit sagen zu können, ob die Aktivität des Ms und des Th D zusammen die gesamte γ -Aktivität ergeben, erschien eine unabhängige Best. des Verhältnisses ThD: Th wünschenswert. Auf zwei verschiedenen Wegen wurde hierfür der Mittelwert $0,956 \times 10^{-7}$ gefunden. Unter Benutzung des reziproken Wertes des von MCCOY u. HENDERSON ermittelten Thoriumäquivalents von 1 g Ra, $8,85 \times 6$, erhält man als Gewicht des Radiums, das die gleiche γ -Aktivität besitzt wie 1 g Th im Gleichgewicht, den Wert $1,46 \times 10^{-7}$ g. Kombiniert man $0,52 \times 10^{-7}$ (MCCOY u. HENDERSONS Verhältnis Ms: Th) mit $0,96 \times 10^{-7}$ (Verhältnis ThD: Th), so erhält man als Radiumäquivalent der gesondert bestimmten γ -Prodd. des Th den Wert $1,48 \times 10^{-7}$ g, der gut mit dem für gesamte γ -Aktivität der Th-Mineralien gefundenen Wert übereinstimmt.

ThD liefert 1,81 mal soviel γ -Aktivität wie das im Gleichgewicht mit dem gleichen Betrag Th befindliche Ms. Da nur 35% des Th in ThD zerfallen, so bedeutet dies, daß ThD, Atom auf Atom, 5,17 mal soviel γ -Aktivität wie Ms beibringt. Weitere Schlußfolgerungen zu ziehen, ist infolge unserer mangelhaften Kenntnisse über den Ursprung der γ -Strahlen nicht angebracht. Man darf wohl annehmen, daß ThD die von einem Gemisch von ThC und ThD ausgesandten β -Teilchen hoher Geschwindigkeit (0,93—0,95 der Lichtgeschwindigkeit) liefert, und ein Vergleich dieser Geschwindigkeiten mit der Gruppe größter Geschwindigkeit aus Mesothorium II (0,66) deutet eine sehr nahe Beziehung zwischen β - und γ -Strahlen an. — Aus der γ -Aktivität des Th und den Perioden des Ms und Radiothoriums kann man die Änderung der γ -Aktivität von Mesothorium mit der Zeit berechnen; eine Tabelle gibt die Resultate dieser Berechnung wieder. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 50—53. Jan. [9/9. 1918]. Chicago. Univ. Kent Chem. Lab.)

BUGGE.

V. Jareš, *Über das ternäre System Aluminium-Kupfer-Zink mit besonderer Berücksichtigung der Zinkecke*. Die binären Grenzsysteeme: System Al-Zn vgl. BAUER u. VOGEL (Internat. Ztschr. f. Metallogr. 8. 101; Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde 33. 146; C. 1916. I. 551). — System Al-Cu. Für Legie-

rungen mit mehr als 70% Cu sieht Vf. das Diagramm von CARPENTER u. EDWARDS (Proc. Inst. Mech. Eng. 1907. 57) als richtig an. Dagegen wird die von GWYER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 57. 113; C. 1908. I. 1033) gefundene peritektische Rk. $\text{CuAl}_2 \rightleftharpoons \text{Schmelze} + \text{CuAl}$ bei 588° zwischen 47 und 70% Cu bestätigt. — Für das System *Cu-Zn* wird das von GUERTLER (Metallographie I. 452, Berlin 1912) aufgestellte Diagramm mit den Ergänzungen von EDWARDS (Journ. Inst. Met. 1911. 127) bestätigt. Das Ende der Peritektikalen bei 424° liegt einerseits bei 2%, andererseits bei 19,6% Cu (Zus. von CuZn_4).

Das ternäre System: Die Arbeit von LEVI-MALVANO u. MARAUTONIO (Gazz. chim. ital. 41. II. 282; C. 1912. II. 786) klärt die Konstitution der Legierungen nicht auf. Dagegen kann durch die Untersuchungen von CARPENTER u. EDWARDS (Internat. Ztschr. f. Metallogr. 2. 209 [1912]) die Cu-Ecke als aufgeklärt angesehen werden. Vf. beschäftigt sich nur mit dem Teilgebiet Al-Zn-CuAl-CuZn_4 . Dieses kann in 4 Gleichgewichtsdreiecke zerlegt werden. Zu jedem von ihnen gehört ein ternärer nonvarianter pseudoeutektischer Punkt, der (bis auf einen zweifelhaften Fall) außerhalb seines Gleichgewichtsdreiecks liegt. Bei 424°, 68% Zn, 12% Cu, 20% Al findet die Rk. $\text{Al-Mischkristalle} + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Zn}_3 + \text{CuAl}$; bei 418°, 72% Zn, 11,5% Cu, 16,5% Al die Rk. $\text{CuAl}_2 + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Zn}_3 + \text{CuAl}$; bei 406°, 79,5% Zn, 9% Cu, 11,5% Al die Rk. $\text{Al}_2\text{Zn}_3 + \text{CuZn}_4 \rightleftharpoons \text{Schmelze}$; bei 385°, 94% Zn, 1% Cu, 5% Al die Rk. $\text{CuZn}_4 + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Zn}_3 + \text{Zn-Mischkristalle}$; bei 590°, 76% Zn, 23% Cu, 11% Al die Rk. $\delta + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \text{CuAl} + \text{CuZn}_4$ statt. Ternäre Verb. treten nicht auf. Für die Vers. stellte Vf. zunächst Vorlegierungen mit 20, 50 und 70% Cu her und schmolz aus diesen u. den reinen Metallen die einzelnen Legierungen im elektrischen Ofen in unglasierten Porzellantiegeln zusammen. Die Temp. wurde mit Pt-PtRh-, zum Teil mit Ag-Ni-Thermoelement (geaicht mit den FF. Bi 269°, Pb 327°, Zn 419°, Sb 630,5°) gemessen. Die Umwandlungen im festen Zustand, herrührend von der Zers. der Verb. Al_2Zn_3 bei 256° wurden nicht untersucht. Zur mkr. Untersuchung wurden die Schiffe mit 2% ig. wss. NaOH, zum Teil auch mit 2% ig. alkohol. Pikrinsäure geätzt. Die gesamten Resultate stellt Vf. unter Heranziehung der Versuche von CARPENTER und EDWARDS in einem Raummodell dar.

Vf. untersuchte weiter die *mechanischen Eigenschaften der zinkreichen Al-Cu-Zn-Legierungen*, die, um der Praxis möglichst nahe zu kommen, aus Handelszink mit etwa 1% Pb hergestellt waren. Die Härte (nach BRINELL) der langsam abgekühlten Proben steigt im System *Zn-Al* mit dem Al-Gehalt sehr schnell bis etwa 70 bei 10% Al, bleibt bis ca. 20% konstant u. wächst weiter sehr langsam an; erreicht im System *Zn-Cu* ein Maximum bei etwa 5% Cu, sinkt dann zu einem Minimum bei 12–14% Cu, und steigt dann sehr rasch wieder. Das Minimum der Zn-Cu-Legierungen findet sich bei langsamer Abkühlung im ternären System *Al-Cu-Zn* wieder. Es fehlt bei rascher Abkühlung (Guß in eiserner Kokille) ganz; auch steigt die Härte bedeutend gleichmäßiger. — Die *Zugfestigkeit* der Al-Zn-Legierungen wurde (wahrscheinlich infolge des Pb-Gehalts) niedriger, als PORTEVIN (Rev. Métallogr. 8. 190) und EWEN u. TURNER (Inst. of Metals 4. 1910) angeben, gefunden. Die Cu-Zn-Legierungen zeigen ein Festigkeitsmaximum bei etwa 10% Cu. Die Festigkeit der Zn-Al-Legierungen steigt mit dem Cu-Zusatz ziemlich schnell bis zu etwa 8–10% Cu und sinkt dann wieder. Die Bruchfläche des Zn verfeinert sich durch Al-Zusatz unter Beibehaltung der Strahlenstruktur. Durch Cu-Zusatz wird das Bruchgefüge im Bereich der Zn-Mischkristalle nur wenig verfeinert, dann aber schnell feinkörnig. Zuletzt teilt Vf. Messungen der *Druckfestigkeit* an einer Legierung von 90% Zn, 6% Cu, 4% Al mit; diese Legierung besitzt eine mehr als zweifache Quetschgrenze als das Zinnlagermetall und ist bedeutend härter als dieses. — Man kann bei den Al-Cu-Zn-Legierungen leicht die Festigkeit u. Härte

des Messings oder gewöhnlicher Bronze erreichen; wegen ihrer Sprödigkeit stellen sie jedoch keinen vollwertigen Ersatz dar.

Die techn. Anwendbarkeit der zinkreichen Al-Cu-Zn-Legierungen (Weißmessing). Der maximale günstige Cu-Gehalt kann auf etwa 10%, der minimale auf 4% geschätzt werden. Der Al-Gehalt soll 5% nicht übersteigen und ist um so niedriger zu halten, je höher der Cu-Zusatz ist. Der Zusatz sonstiger Metalle (Pb, Fe, Mn, Ni) vermag zwar Härte und Festigkeit ein wenig zu erhöhen; aber, was wichtiger ist, Zähigkeit und Dehnbarkeit werden nicht verbessert. — Die zinkreichen Al-Cu-Zn-Legierungen lassen sich als Ersatz der Lagermetalle verwenden, wenn sie auch weniger weich und plastisch sind. Für Dampf ist Weißmessing nicht geeignet. Es oxydiert sich zu schnell, verträgt nur mäßige Drucke, wird durch viele Salzlagg., Laugen, ja sogar manche Naturwässer korrodiert. Mechanisch beanspruchte Teile (Zahnräder, Schnecken) sind stark zu dimensionieren. Für feinmechanische, physikalische usw. Instrumente ist Weißmessing, bezw. Zinkguß häufig gut verwendbar. (Internat. Ztschr. f. Metallogr. 10. 1—44. Jan. Prag-Karolinental, Techn. Versuchsanstalt der Maschinenbau-A.-G. vorm. BREITFELD, DAUK & Co.)
GROSCHUFF.

Henry George Denham, *Die Darstellung des Cadmiumsuboxyds.* Beim Erhitzen von Cadmiumoxalat oder basischem Cadmiumoxalat (TANATAR, LEVIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 472; C. 1902. II. 564) hinterbleibt eine graue M., die reichlich freies Cd enthält, das bei 350° unter vermindertem Druck abdestilliert werden kann. Der bleibende grüne Rückstand der Dest. hat die Zus. des *Cadmiumsuboxyds*, Cd₂O, das jedoch auf diesem Wege nur schwierig und in geringer Ausbeute erhalten werden kann. Die Reduktion von CdO mit H bei 240° (GLASER, Ztschr. f. anorg. Ch. 36. 1; C. 1903. II. 482) gibt kein Suboxyd; dasselbe Ergebnis erhält man mit CO (BRISLEE, Journ. Chem. Soc. London 93. 162; C. 1908. I. 1030). Die Angaben von MORSE und JONES (Amer. Chem. Journ. 12. 488) konnten bestätigt werden, doch betrug die Ausbeute an gelbem Cd₂O niemals mehr als 5% des angewandten CdCl₂. (Journ. Chem. Soc. London 115. 556—59. Mai 1919. [7/11. 1918.] Brisbane. Univ. of Queensland. Chem. Abt.)
FRANZ.

Die Farbe der Legierungen. Kurze Zusammenstellung dessen, was über die Farbe der Legierungen oder genauer über die gegenseitige Beeinflussung der Farben der einzelnen Metalle in ihren Legierungen bekannt ist. (Internat. Ztschr. f. Metallogr. 10. 56—64. Jan.)
GROSCHUFF.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Rafael Ed. Liesegang, *Über horizontal gebänderte Achate.* Für einige horizontal gebänderte Achate kann man eine Entstehung durch rhythmische Fällung eines diffusiblen Stoffes in einer vorher bestehenden SiO₂-Gallerte nicht gut annehmen. Bei der Formung muß der Geodeninhalt fl. gewesen sein. Darauf weist besonders das V. von „Silicatgewächsen“ in diesen Achaten hin. — Beim Erwärmen oder Abkühlen vieler Legg. mit steigendem Konzentrationsgefälle nach unten erhält man oft eine ausgeprägte horizontale Bänderung. Vielleicht kann diese Erscheinung zur Erklärung jener Achatformen herangezogen werden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1919. 184—88.)
LIESEGANG.

Wilhelm Eitel, *Über Entmischungsdispersioide in anisotropen Medien. Chloratrokalit und das System NaCl-KCl.* Um die Vorgänge der Entmischung vorher homogener fester Legg. zu studieren, wurden systematische Schmelzverss. mit

Mischungen von NaCl und KCl in der Weise angestellt, daß wechselnde Zuss. der Mischungen von je 50% beider bis 0,39% der einen und 99,61% der anderen Komponente zusammengeschmolzen, möglichst rasch abgekühlt und dann im Krystallultramikroskop untersucht wurden. So wurden die in der Natur beim Chloronatrikalit gefundenen Erscheinungen eines typischen Entmischungsdispersoids künstlich nachgemacht. Die Präparate zeigten sämtlich zuerst starke Doppelbrechung, die mit fortschreitender Entmischung durch Abnahme der Spannung verschwand. Die hochprozentigen Mischungen zeigten stellenweise sofort den Beginn der Entmischung an der milchglasartigen Trübung und wurden nach kurzer Zeit vollständig porzellanartig. Unter dem Ultramikroskop waren sogleich, auch wenn noch die Doppelbrechung der metastabilen Mischkrystalle vorhanden war, unzählige Ultramikronen zu erkennen. Mit abnehmendem Gehalt einer der Komponenten verlangsamte sich die Nebelbildung immer mehr, bis die Präparate bei 6,25% KCl-Gehalt makroskopisch nur noch schwach opalescierten, bei 6,25% NaCl-Gehalt bereits ganz klar erschienen, während das Ultramikroskop die Nebelbildung noch erkennen ließ. Bei diesen und den Mischungen mit noch geringerem Gehalt der einen Komponente wurde die Entmischung durch Erhitzung auf 200—250°, steigend von 2 Stdn. bis zu 4 Tagen, zu Ende geführt. Die Mischung mit 1,56% KCl u. 98,44% NaCl ist bereits homogen und ohne Doppelbrechung, während ein Präparat mit 0,78% NaCl noch immer deutliche Entmischung zeigt. Völliges Verschwinden der Nebelbildung im Sylvin wird auch noch nicht bei 0,39% NaCl, sondern erst bei 0,2% NaCl erreicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1919. 173—83. 15/6. [Sept. 1918.] Frankfurt a. M. Min.-petrogr. Inst. der Universität.) BISTER.

Bruno Simmersbach, *Der Quarzgoldbergbau im Küstenstreifen von Südostalaska*. Eingehende Beschreibung der Quarzgoldvorkommen in Südostalaska, hauptsächlich in der Umgebung von Juneau, und der zu ihrer Aufbereitung benutzten Anlagen und Verff., sowie Besprechung der wirtschaftlichen Verhältnisse. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 62—69. April. Wiesbaden.) BISTER.

Sorg, *Beitrag zur Kenntnis der mittelschwedischen Molybdänervorkommen*. Beschreibung der geologischen und petrographischen Verhältnisse einiger Molybdänerglanzlagerstätten Mittelschwedens. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 35—43. März.) BISTER.

J. Beyschlag, *Über die Veränderlichkeit der Form der Erzlagerstätten*. Fortsetzung. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 1; C. 1919. I. 813.) Die Zusammengehörigkeit der Kupfererzlagerstätten verschiedener Form von Frankenberg, Geismar, Talitter, Twiste, Leitmar und Stadtberge-Niedermarsberg zu einer einheitlichen Kupferprovinz am Ostrande des rheinischen Schiefergebirges wird dadurch bewiesen, daß alle diese verschieden erscheinenden, räumlich getrennten, früher als syngenetisch angesehenen Vorkommen die gleichen Formen annehmen, sobald sie unter die Bedingungen petrographisch gleicher Mutter- u. Nebengesteine gelangen. — Ein Beweis für die epigenetische Natur der Knollenerze der Mechnicher Gegend liegt darin, daß die Bleiglanzkrystalle die Sandkörner des Sandsteins ohne Änderung ihrer Lagerung und ihres Abstandes umwachsen haben. Wären sie gleichzeitig mit der B. des Sandsteins entstanden, so hätten sie durch ihre Krystallisationskraft die losen Sandkörner beiseite geschoben, wie die Steinsalzkrystalle den Sand in einem ausgetrockneten Lagunenschlamm. Die Mechnicher Vorkommen werden durch verschiedene Übergänge mit den Aachener Lagerstätten zu einer räumlich wie genetisch einheitlichen Blei-Zinnerz-Provinz am Nordrande der Eifel und in der Gegend von Aachen verknüpft. — Die allgemeine Schlußfolgerung ist, daß die Hauptformen der Erzlagerstätten an gewisse Haupt-

formen des Nebengesteins gebunden sind: die echten und zusammengesetzten Gänge finden sich in Granit- und Schiefergebirgen; werden diese von Kalken unterbrochen, so gehen die Gänge in Stöcke, Schläuche und metasomatische Lagerstätten über; beim Übertritt der Spalten in Sandstein und Konglomerat tritt Knollenbildung und Imprägnation ein; wo tonige Massen von den Zuführungswegen der Erzlag. berührt werden, entstehen durch Adsorption konkretionäre Zusammenballungen. Alle diese verschiedenartigen Formen können durch denselben tektonischen Vorgang aus einer einzigen Magmaquelle, aus einem gemeinsamen Erzherd gebildet werden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 53–61. April.)

BISTER.

F. Kaunhowen, *Über russische Phosphorite*. Beschreibung von Phosphoritlagern in der Umgebung von Grodno, von Wolkowysk, an der Desna im Kreise Kroljewjetz und in der Umgebung von Sumy, die z. T. abbauwürdig erscheinen. Der Phosphorit findet sich hier immer an der Grenze zwischen weißer Schreibkreide und Unteroligocän. Dagegen befinden sich die Phosphoritlager der podolischen Hochfläche teils im Silur, hauptsächlich aber im Cenoman. Nur die letzteren, besonders die im Tale der Uschitza, sind abbauwürdig und vielfach auch vor dem Kriege im Raubbau ausgebeutet worden. Die angefahrenen Phosphoritmester sind meist noch nicht erschöpft. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 71–76. Mai; 89–93. Juni. Berlin.)

BISTER.

F. Beyschlag, *Die Manganzlagerstätte von Hohenkirchen bei Cassel*. Besprechung der geologischen Verhältnisse des im wesentlichen aus Manganeisenerz (derbe Mangankonkretionen und sekundäre Braunsteinausscheidungen) bestehenden Lagers, das mit negativem Erfolg ein Jahr lang während des Krieges wieder in Betrieb genommen worden ist. Gegenüber verschiedenen anderen Entstehungsmöglichkeiten hält Vf. es für eine unter Basaltschutt erhaltene unteroligocäne Verwitterungsrinde des Buntsandsteins, der überall primären Fe- u. Mn-Gehalt aufweist. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 87–89. Juni.)

BISTER.

Georg Berg, *Über die Mikrostruktur einiger Kupferschiefererze*. Das mikroskopische Gefüge der Kupfererze und der anderen Gesteinselemente im Kupferschiefer von Hasel bei Goldberg in Schlesien, im Kupferletten von Thalitter und im Sangerhausener Sanderz wird an Hand von Mikrophotogrammen beschrieben. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 93–95. Juni.)

BISTER.

Laura Hezner †, *Über manganreiche kristalline Schiefer Indiens*. Die indischen Manganzlagerstätten finden sich in stark Mn-haltigen Gesteinen, die nach L. LEIGH FERMOR in die aus Erstarrungsgesteinen bestehende Koduriterie und in die Mn-führenden metamorphen Sedimente der Dhärwårstufe einzuteilen sind. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich eingehend mit der zweiten Gruppe, besonders mit ihrer Einreihung in das von A. GRUBENMANN aufgestellte System der kristallinen Schiefer, auf Grund von Unterss. an Material, das FERMOR zur Verfügung gestellt hat. — Hinsichtlich der geologischen und petrographischen Verhältnisse sei auf die Originalarbeit und die noch umfassendere Unters. von FERMOR (The Manganese-Ore Deposits of India by L. LEIGH FERMOR, A. R. S. M., B. Sc. London, F. G. S. Assistent Superintendent, Geological Survey of India 37. 1909) verwiesen. Ein Teil der chemischen Analysen war bereits von FERMOR veröffentlicht, das Hauptmaterial ist vom Vf. analysiert worden. — Das Hauptgestein der metamorphen Sedimente besteht im wesentlichen aus Spessartin und Quarz mit etwas Apatit und Rutil und ist von FERMOR als Gondit bezeichnet worden. Alle silicatischen hochmetamorphen Mangangesteine werden als „Gonditserie“ zusammen-

gefaßt. Um einen Überblick über die zu erwartende Zus. dieser Gesteine zu erhalten, werden zunächst die Möglichkeiten der zwei einfachen Systeme $MnO-SiO_2-CO_2$ und $MnO-SiO_2-O$ erörtert. Die wichtigsten in diesen als Mineralien auftretenden festen Phasen sind: $MnCO_3$ (Rhodochrosit), $MnSiO_3$ (Rhodonit), SiO_2 (Quarz), Mn_2SiO_4 (Tephroit), Mn_2O_3 (Braunit), MnO (Manganosit), MnO_2 (Pyrolusit oder Polianit), Mn_2O_4 (Hausmannit).

Diese Erwägungen führen zur Aufstellung von drei Gesteinsgruppen. I. Carbonat-Oxydgruppe. Für diese Gesteine kann eine eigene Gruppe der *Rhodochrositfelsen* oder *Rhodochrositmarmore* gebildet werden, oder aber die Gruppe der Marmore (GRUBENMANN, Die krystallinen Schiefer, 2. Aufl., S. 269) kann für sie erweitert werden durch Aufnahme des Mn unter die chemischen Leitsubstanzen. Die Berechtigung hierzu vom chemischen Standpunkte aus läge darin, daß einmal als Hauptmerkmal das Vorherrschen der Kohlensäure als salzbildende Säure gelten darf, andererseits eine ausgesprochene Mischbarkeit von $MnCO_3$ und $CaCO_3$ vorliegt, und derartige Mischungen die Neigung haben, bei Zutritt von O und Wärmezufuhr in Calcitmarmor und Mn-Oxyde zu zerfallen. Für die Kombinationen mit vorwiegenden Mn-Oxyden müßte aber eine besondere Gruppe der *manganoxydischen Gesteine* gebildet werden, die am besten der Gruppe der Eisenoxydgesteine folgen wird. II. Silicat-Carbonat- und Silicat-Oxydgruppe. Diese Gesteine sind chemisch und mineralogisch von so ausgesprochener Eigenart, daß für sie, anschließend an die Kalksilicatgesteine, eine neue Gruppe, die der *Mangansilicatgesteine*, aufgestellt werden muß, die natürlich mehr umfassen wird, als was die Betrachtung des vereinfachten Systems $MnO-SiO_2-CO_2$ ergeben hat. Es werden Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO usw. in wechselnden Mengen eintreten; nur muß MnO der den Hauptmineralbestand bestimmende Stoff sein. Gesteine, welche nur aus reinem Mn-Silicat, Mn-Carbonat und Quarz bestehen, sind naturgemäß selten. Andererseits ist nicht zu erwarten, daß alle als wahrscheinlich abgeleiteten Kombinationen wirklich auftreten. So fehlen z. B. bei den indischen Mn-Gesteinen alle Kombinationen mit Tephroit. — Beim Hinzutreten einer neuen Komponente muß nach der Phasenregel ein weiteres Mineral bestandfähig werden. So tritt beim Hinzukommen von Al_2O_3 zu MnO und SiO_2 Spessartin auf nach der Gleichung: $3MnSiO_3 + Al_2O_3 = Mn_3Al_2Si_3O_{12}$. Ist die Tonerdemenge nicht beträchtlich, so ergeben sich Rhodonitgondite, ist sie groß, so wird das Gestein ein gewöhnlicher Gondit (Spessartin + Quarz + wenig Mn-Erz). Ist im Ausgangsmaterial Alkali vorhanden, so ist die neue Phase ein Feldspat, usw. Stellenweise sind diejenigen Mineralkomponenten vorhanden, die bei Einw. höherer Temp. zu erwarten sind, vielfach aber, unter dem Einfluß schwächer metamorphosierender Kräfte, solche, denen bei hohen Temp. wohl keine große Beständigkeit zukommt. III. Quarzitzische Gruppe. Diese können als *manganhaltige Quarzite* in die entsprechende Gruppe GRUBENMANNs eingereiht werden. (N. Jahrb. f. Mineral. 1919. 7—28. 10/5. [Juli 1916]. Zürich. Min.-petr. Inst. der Eidg. Techn. Hochschule.) BISTER.

E. Hentze, *Kohlendioxydgas im Woëvretton*. Das stellenweise Auftreten bedeutender Mengen von CO_2 im ungefähr mittleren Abschnitt der Gesamtmächtigkeit des Woëvretones, das Vf. im Sommer 1917 beobachtet hat, wird folgendermaßen erklärt: der Schwefelkies, dem der unverwitterte Woëvretton seine lavendelblaue Farbe verdankt, verwittert durch die Wrkg. von Tagewässern unter B. von Eisenoxydhydrat und freier H_2SO_4 . Diese setzt sich mit dem im Ton vorhandenen $CaCO_3$ zu Gips und CO_2 um, das mangels ausreichender Bergfeuchtigkeit nicht vollständig gelöst wird, sich in Spalten und Hohlräumen ansammelt und durch allmähliche Zufuhr von neugebildetem Gas komprimiert wird. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1919. 188—90. 15/6. Hamburg.) BISTER.

George P. Merrill, *Die Prozentzahl der Meteoritenfälle und -funde, betrachtet mit Bezug auf ihre wechselnde Basizität*. Beobachtet wurde das Fallen von nur 5% der stärksten basischen, wesentlich aus metallischem Fe bestehenden aufgefundenen Meteore. Von der Gruppe der Meteore mit 25–50% Fe hat man 16%, von der mit 5–25% Fe 87%, von einer noch säurereicheren Gruppe 95% und von den 12 säurereichsten Meteorsteinen 100% fallen sehen. Aus diesen Tatsachen schließt Vf., daß die basischen Meteorsteinen die ältesten, vielleicht weitprähistorisch, sind und jetzt immer seltener fallen. Als Erklärung käme auch in Betracht, daß die säurereicheren Meteorsteine weniger die Aufmerksamkeit des Laien auf sich ziehen, als die Meteorsteinen, und daher seltener gefunden werden. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 37–39. Febr. [9/1.*] Washington, Depart. of Geol., U. S. Nat. Mus.) BISTER.

D. Organische Chemie.

Rasik Lal Datta und Haraparbutty Kumar Mitter, *Über Halogenisierungen*. Teil XVII. *Die Einwirkung von Halogenen auf Grignardsches Reagens und der Ersatz von Halogenatomen durch andere*. (Teil XVI. Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 437; C. 1918. I. 188.) Bei der Einw. von Jod auf *Magnesiumphenylbromid* wird *Phenyljodid* in 25–30%ig. Bzl. in 30–40%ig. Ausbeute neben wenig *Diphenyl* erhalten. Gibt man *Magnesiumphenylbromid* zu einer ätherischen Lsg. von Jod, so resultiert *Phenyljodid* in 90%ig. Ausbeute. Bei der Einw. von Jod auf *Magnesiumphenyljodid* wird neben wenig *Phenyljodid* und Bzl. in der Hauptsache *Diphenyl* gebildet. Läßt man Jod auf *Magnesium-o-bromtoluol* einwirken, so entsteht *o-Jodtoluol* in 80%ig. Ausbeute. Analog resultieren *m-* und *p-Jodtoluol* in 76%ig., bezw. 74%ig. Ausbeute. Bei der Einw. von Jod auf *Magnesiumäthyljodid* resultiert in geringer Menge *Äthyljodid*. Läßt man Brom auf *Magnesiumäthyljodid* einwirken, so entsteht ein Gemisch von Bzl. (35–45% Ausbeute) und *Brombenzol* (30–40% Ausbeute) neben wenig *Diphenyl*. Aus *Magnesiumphenylbromid* und Brom erhält man neben wenig *Diphenyl* 30–40% *Phenylbromid*. Brom gibt mit *Magnesium-n-propyljodid* 30–40% *n-Propylbromid*. Bei der Einw. von Chlor auf *Magnesiumphenylbromid* entsteht ein Prod., welches mit großer Heftigkeit explodiert; mit *Magnesiumphenyljodid* erhält man geringere Mengen von *Phenylchlorid*. Aus *Magnesium-p-bromtoluol* erhält man *p-Chlortoluol* in 20%ig. Ausbeute. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 287–92. Februar 1919. [2/12. 1918] Calcutta [India]. The Presidency College and the University College of Science. Chem. Lab.) STEINHORST.

Rasik Lal Datta und Nihar Ranjan Chatterjee, *Über Halogenisierungen*. Teil XVIII. *Direkte Ionisation mittels Jod und Salpetersäure*. (Teil XVII. Journ. Amer. Chem. Soc. 41. 287; vgl. vorst. Ref.) 20 ccm *Jodbenzol* werden mit 25 g Jod und 20 ccm HNO_3 (konz.) unter Rückfluß 4–5 Stdn. erwärmt. Jede Stde. werden 5 ccm HNO_3 zugesetzt. Das erhaltene *p-Dijodbenzol* hat den F. 129,4°. — Analog resultiert *p-Chlorjodbenzol* aus A. F. 56° und *p-Bromjodbenzol*. F. 92°. — *3-Jodbenzoesäure*. B. durch Einw. von 20 g Jod auf 20 g *Benzoessäure* in 100 g Eg. und 25 ccm konz. HNO_3 , die in viertelstündigen Intervallen in Mengen von 2 g zugesetzt wird. Das Gemisch wird 6 Stdn. erhitzt. Aus Eg. F. 185°. In geringer Menge entsteht *Trinitrophenol*. — *4-Jod-o-phthalsäure*. B. durch Einw. von 6 g Jod auf 8 g *o-Phthalsäure* in 25 ccm Eg. und 12 ccm HNO_3 (D. 1,3) F. 182°. — *p-Jodphenylelessigsäure*. B. durch Einw. von 5 g Jod auf 5 g *Phenylelessigsäure* in 50 ccm Eg. In das h. Gemisch gibt man in 2 ccm-Portionen 12 ccm HNO_3 , F. 135°. — *p-Jodzimtsäure*. B. durch Einw. von 12 g Jod auf 10 g *Zimtsäure* in 25 ccm Eg.

HNO_3 wird in Mengen von 2 ccm zugefügt. Aus Eg. F. 225°. In geringer Menge ist Trinitrophenol gebildet. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41. 292—95. Februar 1919. [2/12. 1918.] Calcutta [India]. Univ. College of Science, Chem. Lab.) STEINHORST.

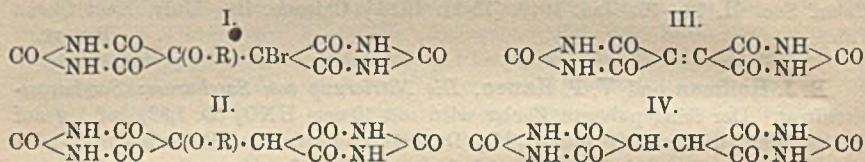
H. I. Schlesinger und R. D. Mullinix, *Untersuchungen über Leitfähigkeit.*

IV. *Die Leitfähigkeit der Formiate der alkalischen Erden in wasserfreier Ameisensäure.* (Vgl. III. Mitt.: Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 271; C. 1916. I. 1137.) Nach dem früher beschriebenen Verf. wurde die Leitfähigkeit von Lösungen von Calciumformiat u. Strontiumformiat in wasserfreier Ameisensäure bei 25° für Konzentrationen von 0 bis 0,4925 und 0,3859 Grammäquivalenten im Liter bestimmt. Bei graphischer Darst. der Versuchsergebnisse (Ordinaten: $100/\lambda$, Abszissen: χ , wobei λ die Äquivalentleitfähigkeit, χ die spezifische Leitfähigkeit ist) erhält man Kurven, die nicht — wie bei einwertigen Salzen — gerade Linien sind, sondern aus 3 Teilen bestehen. Der den niedrigeren Konzentrationen entsprechende Teil der Kurve bildet zwei gerade Linien, die sich bei einer Konz. in der Nähe von 0,1 Äquivalenten scheiden. Von diesem Schnittpunkt an aufwärts gleichen die Kurven in jeder Hinsicht denen für die Alkaliformiate. Wahrscheinlich sind die Versuchsergebnisse so zu deuten, daß die Erdalkaliformiate in ein Metallformiat-Ion dissoziieren, das in den mehr verd. Lsgg. in das einfache Metallion zers. wird, und daß diese zweite Ionisierung bei der Konz. des Schnittpunktes der beiden Linien groß genug wird, um eine merkliche Leitfähigkeit hervorzubringen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 72—75. Jan. 1919. [15/11. 1918.] Chicago, Ill. Univ. Kent Chem. Lab.) BUGGE.

E. J. Hoffman und V. P. Hawse, *Die Nitrierung von Saccharose: Saccharose-octonitrat.* Der feingepulverte Zucker wird mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,52) auf 1 g auf 0° abgekühlt und mit 20 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) versetzt. Das Reaktionsprod. wird unter Eiswasser ausgedrückt und mehrfach mit A. aufgenommen und fraktioniert abgeschieden. Das Rohprod. stellt eine zähe viscose, halbdurchsichtige M. dar, die in der Kälte eine harte pulverisierbare M. ergibt. Die Krystalle des Saccharose-octonitrats, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8(\text{NO}_3)_8$, die durch Reinigung erhalten werden, stellen gut definierte Krystalle dar, die dem orthorhombischen, wahrscheinlicher aber dem monoklinen System angehören. F. 85,5°. Das reine Nitrat ist stabil. Wl. in A., swl. in Bzl., fast unl. in Xylol, unl. in PAe. Sll. in Ä., Methylalkohol und Nitrobenzol. Die optische Drehung beträgt 56,05°. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41. 235—47. Februar 1919. [16/11. 1918.] Pittsburgh [PA.], Bureau of Mines.) STEINHORST.

Heinrich Biltz und Myron Heyn, *Hydurilsäure und symmetrische Dimethylhydrilsäure.* (Vgl. BILTZ, HEYN, HAMBURGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 662; C. 1916. I. 1061.) 5-Brom-5'-alkoxyhydrilsäuren (I.) lassen sich durch milde Reduktionsmittel, wie Kaliumjodid oder Natriumsulfit, zu 5-Alkoxyhydrilsäuren (II.) reduzieren. Diese gehen bei stärkerem Erhitzen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter Abspaltung von A. in Dehydrohydrilsäure (III.) über. Die Dehydrohydrilsäure lagert Methylalkohol oder Chlor unter B. der bekannten Verbb. an; mit Ammoniak entsteht die 5-Aminohydrilsäure, die bei der reduktiven Spaltung Uramil u. Barbitursäure liefert. Mit Brom gibt die Dehydrohydrilsäure in Ggw. von W. die 5,5'-Dibromhydrilsäure, die beim Erwärmen unter Entw. von Brom die Dehydrohydrilsäure zurückbildet. Auch die 5-Brom-5'-alkoxytetramethylhydrilsäuren werden durch Kaliumjodid glatt in die 5'-Alkoxytetramethylhydrilsäuren übergeführt, die beim Erhitzen auf 190° die Tetramethyldehydrohydrilsäure geben. Die symm. Dimethylhydrilsäure wird durch Erhitzen von symm. Dimethylalloxantin gewonnen. Auch hier lassen sich die 5-Brom-5'-alkoxydimethylhydrilsäuren und

die 5-Alkoxydimethylhydursäuren darstellen. Dagegen lassen sich diese nicht in reine Dimethyldehydrohydursäure überführen. Die rohe Dehydroverb. wird durch Reduktion zur Dimethylhydursäure und durch Überführung in die 5,5'-Dibromdimethylhydursäure mittels Bromanlagerung charakterisiert. Mit Dimethylsulfat gibt die Dimethylhydursäure die bekannte Tetramethylhydursäure. — Bei ihren Versuche erhielten die Vff. mehrfach Stoffe, die der BAEYERschen „Oxyhydursäure“ gleichen. BAEYER erhielt beim Erhitzen von Hydursäure mit Silbernitrat oder Ferrichlorid ein leicht lösliches Umwandlungsprod., das nicht rein dargestellt werden konnte u. nur durch die Farbenrk. mit Eisenchlorid nachgewiesen wurde. MATIGNON machte eine gleiche Beobachtung bei der Tetramethylhydursäure und stellte die Formel einer 5-Oxytetramethylhydursäure auf, ohne sie durch nähere Unters. oder eine Analyse begründen zu können. Mit dieser Beobachtung steht die der Vff. im Einklang, daß offenbar das gleiche Prod. bei der Oxydation von Hydursäure mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. und bei der Anlagerung von W. an die Doppelbindung der Dehydrohydursäure entsteht. In beiden Fällen werden ll., nicht krystallisierende Prodd. erhalten, die die BAEYERsche Braunrotfärbung mit Ferrichlorid zeigen. Ihre Analyse führt zu keiner bestimmten Formel; die Analyse eines krystallisierten Silbersalzes widerspricht nicht der angenommenen Formel. Zweifel an der Auffassung als 5-Oxyhydursäure erweckt nur die Beobachtung, daß die Präparate der Vff. sich nicht durch Reduktion in Hydursäure zurückverwandeln lassen.



Hydursäure (IV.) wird gewöhnlich nach der BAEYERschen Vorschrift durch Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin dargestellt und über das Cu-Salz gereinigt. Man erhält sie auch unter Fortlassung des Glycerins, indem man Dialursäure auf etwa 190–200° erhitzt. Zur Reinigung führt man die rohe Säure durch A. und Brom in die Bromäthoxyhydursäure über und wandelt diese durch Reduktion mit SnCl₂ und konz. HCl in die Hydursäure zurück. Hydursäure wird ferner beim Erhitzen von krystallwasserhaltigem Alloxantin im Rohr auf 170°, sowie bei der Oxydation von Barbitursäure in W. mit Kaliumpermanganat erhalten. Hydursäure wird in alkal. Lsg. durch Kaliumpermanganat angegriffen, wobei vielleicht Oxyhydursäure entsteht. Bei der Oxydation von *Barbitursäure* in schwefelsaurer Lsg. durch Permanganat oder Chromsäure entsteht keine Hydursäure. — *5-Methoxyhydursäure*, C₇H₉O₂N₄ (Formel II., R = CH₃). Aus 5-Brom-5'-methoxyhydursäure durch Kaliumjodid in W. oder durch Natriumsulfit in W. oder beim Kochen mit 2-n. Natronlauge. Sechsseitige Tafeln; sintert von etwa 170° an; zers. sich bei etwa 230–240°; wl. oder unl. in organischen Lösungsmitteln. Zers. sich beim Kochen mit W. Läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren. Löst sich in Kaliumcarbonat unter Entw. von Kohlensäure. Gibt in W. mit Brom die *Brom-methoxyhydursäure* und mit Chlor die *5,5'-Dichlorhydursäure*. — *Kaliumsalz*, KC₇H₉O₂N₄. Rechteckige Tafeln aus W. — *Brommethoxyhydursäure* wird durch stärker wirkende Reduktionsmittel, wie SnCl₂ + HCl oder Natriumamalgam in Hydursäure übergeführt. — *5-Äthoxyhydursäure*, C₁₀H₁₁O₂N₄. Aus Bromäthoxyhydursäure durch Natriumsulfit in W. Pyramiden oder Doppelpyramiden; rötet sich von etwa 210°, zers. sich gegen 242°; kaum l. in organischen Lösungsmitteln. Zers. sich beim Kochen mit W. Spaltet beim Erwärmen A. ab, zers. sich bei

längerem Erhitzen weitgehend. Gibt mit Brom u. W. *Bromäthoxyhydrurilsäure*. — *Dehydrohydrurilsäure* (III.). Beim Erhitzen der Methoxyhydrurilsäure auf 190—200° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Pulver; läßt sich nicht unverändert umkrystallisieren; beginnt von etwa 230° an sich zu zers., schäumt gegen 250° auf. Feste Dehydrohydrurilsäure wird durch Kaliumjodidlsg. oder durch $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ zu Hydurilsäure reduziert. Gibt mit sd. Methylalkohol *5-Methoxyhydrurilsäure* und in A. mit Chlor *5,5'-Dichlorhydrurilsäure*. Die Dehydrohydrurilsäure wird durch Schütteln mit W. verändert, indem wahrscheinlich eine *5-Oxyhydrurilsäure* entsteht. Diese Säure kann in der glasigen M. vorliegen, die beim Eindunsten einer wss. Lsg. der Dehydrohydrurilsäure erhalten wird; sie gibt in wss. Lsg. mit Eisenchlorid eine tief braunrote Färbung und liefert mit Silberoxyd ein in Prismen krystallisierendes Silbersalz, $\text{Ag}_2\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_{14}\text{N}_8$, anscheinend ein Gemisch von Mono- und Disilbersalz der Oxyhydrurilsäure. — *5,5'-Dibromhydrurilsäure*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}_2$. Aus Dehydrohydrurilsäure und Brom in W. Vierseitige Prismen; beginnt bei etwa 110° sich zu zers., zerfällt gegen 160° unter Aufschäumen; läßt sich nicht umkrystallisieren; wl. oder unl. in organischen Lösungsmitteln. Wird beim Erwärmen mit W. zers. Gibt mit Alkoholen die Bromalkoxyhydrurilsäuren. Geht beim Erwärmen auf 120° im Vakuum in Dehydrohydrurilsäure über. — *5-Aminohydrurilsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_5$. Aus Dehydrohydrurilsäure und sehr verd. Ammoniak. Blättchen mit 1 Mol. W.; zers. sich von 70° an; kaum l. oder unl. in W. und organischen Lösungsmitteln. Gibt mit konz. HCl ein Salz. Wird beim Kochen mit SnCl_2 u. konz. HCl in Uramil u. Barbitursäure gespalten. Setzt sich mit Kaliumcyanat u. schm. Harnstoff um. — Dehydrohydrurilsäure gibt mit einer wss. Lsg. von Harnstoff eine in Tafeln krystallisierende Verb.; sie ist in W. ll., sonst wl. oder unl., sintert gegen 130° u. schm. bei etwa 140° unter Zers. Beim Trocknen rötet sie sich und zeigt Zersetzungserscheinungen.

5-Methoxytetramethylhydrurilsäure. Aus 5-Brom-5'-methoxytetramethylhydrurilsäure in W. durch Kaliumjodid. — *5-Äthoxytetramethylhydrurilsäure*. Aus 5-Brom-5'-äthoxytetramethylhydrurilsäure in W. durch Kaliumjodid. — *5,5'-Dichlortetramethylhydrurilsäure*. Aus Tetramethyldehydrohydrurilsäure in A. durch Chlor. Sechseckige Tafeln aus Eg. — *Methylalloxantin*. Aus Dialursäure und Methylalloxan in sd. W. oder aus Methylalialursäure u. Alloxanmonohydrat in W. Tafeln aus W.; färbt sich von etwa 150° an gelb oder rot; zers. sich bei 230°; l. in sd. W.; swl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, reichlicher l. in Methylalkohol. Gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 170° Hydurilsäure. — Wie MATIGNON gezeigt hat, entsteht beim Erhitzen von Barbitursäure mit Dialursäure Hydurilsäure. Dementsprechend könnte man bei Verwendung von substituierten Barbitursäuren u. Dialursäure oder von Barbitursäure u. substituierten Dialursäuren unsymmetrisch substituierte Hydurilsäuren erwarten; dies ist aber nicht der Fall. Beim Erhitzen von Diäthylbarbitursäure mit Dialursäure auf 150° wird im wesentlichen Hydurilsäure erhalten. Diese Säure entsteht bei den obigen Rkk. nur aus der Dialursäure in bekannter thermischer Umsetzung, nicht aber durch Zusammentritt der Dialursäure mit Barbitursäure.

Symm. Dimethylhydrurilsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4$. Beim Erhitzen von symm. Dimethylalloxantin auf 150°. Zur Reinigung führt man die rohe Säure in die 5-Brom-5'-methoxydimethylhydrurilsäure (s. u.) über und kocht diese mit einer Lsg. von SnCl_2 in konz. HCl. Tafeln aus W., bräunt sich von 270° an, zers. sich bei 306 bis 303°; swl. in organischen Lösungsmitteln; l. in W. Gibt in wss. Suspension mit Eisenchlorid eine Grünfärbung. Mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht Tetramethylhydrurilsäure. — *5-Brom-5'-methoxydimethylhydrurilsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_4\text{Br}$. Aus Dimethylhydrurilsäure, Methylalkohol und Brom auf dem Wasserbade. Prismen; sintert von etwa 225° an, zers. sich bei 235—240°; swl. — *5'-Brom-5'-äthoxy-*

dimethylhydursäure, $C_{12}H_{18}O_7N_4Br$. Aus Dimethylhydursäure, absol. A. u. Brom aus dem Wasserbade. Tafeln aus A.; zers. sich bei 206–207°; l. in sd. Methylalkohol. — *5-Methoxydimethylhydursäure*, $C_{11}H_{15}O_7N_4$. Aus Brommethoxydimethylhydursäure durch Natriumsulfit in W. Rechteckige Tafeln aus verd. Natronlauge durch HCl; sintert von 150° an, zers. sich von 155° an unter Abspaltung von Methylalkohol; kaum l. in organischen Lösungsmitteln; zers. sich beim Kochen mit W. — *5-Äthoxydimethylhydursäure*, $C_{13}H_{17}O_7N_4$. Aus Bromäthoxyhydursäure in W. mit Natriumsulfit. Rechteckige Blättchen aus Natronlauge durch HCl; zers. sich oberhalb 300°. — *Dimethyldehydrohydursäure*. Beim Erhitzen von Methoxydimethylhydursäure im Vakuum auf 150°. Amorph; ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Die rohe Säure gibt mit $SnCl_2 +$ konz. HCl Dimethylhydursäure. — *5,5'-Dibromdimethylhydursäure*, $C_{10}H_8O_6N_4Br_2$. Aus der rohen Dimethyldehydrohydursäure, Brom u. W. Krystalle; spaltet von 80° an Brom ab und zers. sich bei weiterem Erhitzen. Ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Gibt beim Kochen mit A. Äthoxybromdimethylhydursäure. — *5,5'-Dichlordimethylhydursäure*, $C_{10}H_8O_6N_4Cl_2$. Aus Dimethylhydursäure in verd. HCl durch Kaliumchlorat. Tafeln; beginnt bei 270° sich gelb zu färben und sich zu zers.; schäumt bei 300 bis 305° auf; unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Tetramethylalloxantin* (BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3675; C. 1913. I. 515). Löslichkeit in W. 1,1, statt 11, wie früher angegeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1298–1316. 12/7. [5/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. Rupe und C. A. Kloppenburg, *Über optisch-aktive Ketone. Ketone des 1,2,2,3-Cyclopentans*. (Vgl. RUPE, WERDER, TAKAGI, Helv. chim. Acta 1. 309; C. 1919. I. 361.) Ausgehend von der 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentancarbonsäure wurden einige optisch-aktive Ketoverbb. hergestellt. — *Campholsäure* (1,2,3,4-Tetramethylcyclopentancarbonsäure) (vgl. GUERBET, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 7; C. 1909. I. 656), erhalten durch 20-stdg. Erhitzen von 50 g Campher u. 160 g KOH im Eisenrohr auf 280–290°. Neben Campholsäure bildet sich in kleiner Menge auch Isocampholsäure. Erstere bildet Krystalle; F. 105°; Kp_{13} 146°. — *Äthylester*, aus der Säure und Thionylchlorid wird zunächst das *Chlorid* (Kp_{13} 110°) dargestellt; raucht an der Luft. Aus dem Chlorid u. A. wird dann der Äthylester dargestellt; Kp_{13} 105°. — Zur Darst. größerer Mengen *Zinkmethyl* werden in einer Stahlbombe 60 g Zinkkupferpaar und 71 g CH_3J und Stahlspäne (um ein Zusammenballen der M. zu verhindern) 24 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Um dieses zu erhalten, destilliert man es aus der Bombe in eine mit festem CO_2 gekühlte Vorlage. — *Tetramethylcyclopentamethylketon* (1-Acetyl-1,2,2,3-tetramethylcyclopentan), $C_{11}H_{20}O = I$, erhalten durch Zutropfenlassen von Campholsäurechlorid in das stark gekühlte Zinkmethyl im CO_2 -Strome; Kp_{10} 93–95°. Die Reinigung erfolgte über das Semicarbazon. Das Keton ist eine farblose, cedernartig riechende Fl.; D_{20}^4 0,9163. Polarisation (I. in Substanz, II. in Bzl.):

	I	C	D	Hg ¹⁾	F	II		C	D	Hg	F
5 cm-Rohr	α	23,49	29,17	33,98	42,76	$p = 10,0\%$	α	3,83	4,75	5,47	6,83
	$[\alpha]$	51,27	63,67	74,17	93,32	$D_{20}^{25} 0,8841$	$[\alpha]$	43,45	53,89	62,06	77,49
	$[M]$	86,24	107,12	124,78	157,02	10 cm-Rohr	$[M]$	73,11	90,67	104,41	130,37

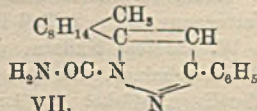
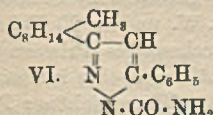
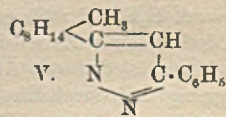
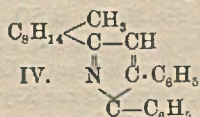
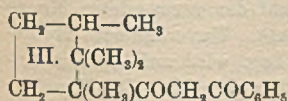
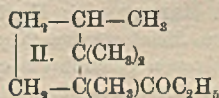
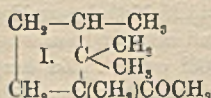
¹⁾ Linie $\lambda = 546,3 \mu$.

Bei der Einw. von Campholsäurechlorid auf Na-Malonsäureester in Toluol wurde mit schlechter Ausbeute dasselbe Keton I. erhalten. Bessere Resultate erzielten Vf. bei der Einw. von Campholsäurechlorid auf Na-Acetessigester in Ä. —

Semicarbazon des Tetramethylcyclopentamethylketons, $C_{11}H_{23}ON_2$; Krystalle aus verd. A.; zwl. in den gebräuchlichen Mitteln; F. 226° unter Zers. — *Oxim*, $C_{11}H_{21}ON$; Krystalle aus A.; F. 69,5°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{15}O_2N_2$, grünelbe Krystalle aus verd. A.; F. 134°. — *Benzalverb.*, $C_{18}H_{24}O$; gelbe Krystalle aus A.; ll. in Ä. und h. A.; F. 45°. Polarisation in Bzl. ($p = 10,0\%$; D_{20}^{20} 0,8896; 1 dm-Rohr): $\alpha_c = 3,94$; $\alpha_D = 4,83$; $\alpha_{Hg} = 5,47$; $\alpha_F = 6,17$. $[\alpha]_c = 44,29$. $[\alpha]_D = 54,29$; $[\alpha]_{Hg} = 61,49$; $[\alpha]_F = 69,36$. $[M]_c = 113,51$; $[M]_D = 139,15$; $[M]_{Hg} = 157,59$; $[M]_F = 177,75$. — *Anisalverb.*, $C_{19}H_{20}O_2$; gelbe Prismen aus A.; F. 54°; $Kp_{10,5} 234-237^\circ$; ll. in A., Ä., Bzl. Polarisation in Bzl. ($p = 10,0\%$, D_{20}^{20} 0,8924; 1 dm-Rohr): $\alpha_c = 4,52$, $\alpha_D = 5,66$, $\alpha_{Hg} = 6,61$, $\alpha_F = 8,08$. $[\alpha]_c = 50,65$, $[\alpha]_D = 63,43$, $[\alpha]_{Hg} = 74,07$, $[\alpha]_F = 90,54$. $[M]_c = 145,02$, $[M]_D = 181,58$, $[M]_{Hg} = 212,07$, $[M]_F = 259,24$. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanäthylketon*, $C_{13}H_{22}O = II$; B. 1. durch Zufießenlassen von 1 Mol. Campholsäurechlorid zu aus 70 g Zinkkupferpaar, 156 g Äthyljodid und 44 g Essigester in Toluol dargestelltem Zinkäthyljodid unter starker Kühlung; 2. durch Zutropfen von 2 Mol. Campholsäurechlorid auf 1 Mol. Zinkdiäthyl unter starker Kühlung in CO_2 -Atm.; Öl; $Kp_{10} 104^\circ$. Polarisation (I. in Substanz, II. in Bzl.):

	I	C	D	Hg	F	II	C	D	Hg	F
D_{20}^{20} 0,9124	α 23,10	28,81	33,71	42,22	$p = 10\%$	α 3,88	4,83	5,61	7,13	
0,5 dm-Rohr	$[\alpha]$ 50,64	63,15	73,89	94,08	D_{20}^{20} 0,8809	$[\alpha]$ 44,05	54,83	63,68	80,94	
	$[M]$ 92,28	115,09	134,66	171,46	1 dm-Rohr	$[M]$ 80,27	99,92	116,08	147,48	

Reagiert nicht mit Semicarbazid und Hydroxylamin. — *Nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{21}O_2N_2$, gelbgrüne Krystalle aus A.; F. 201°; ll. in gebräuchlichen Mitteln. — *1,2,2,3-Tetramethyl-1-benzoylacetylcyclopentan*, $C_{18}H_{24}O_2 = III$, konnte erhalten werden durch Kondensation von Campholsäureester mit Natriumacetophenon. Bessere Ausbeuten erhält man bei Einw. von Benzoesäureester auf Acetyltetramethylcyclopentan: 2 g Natriumamid unter Toluol werden mit 17 g Acetyltetramethylcyclo-



pentan und 15 g Benzoesäureester vermischt und am nächsten Tage 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Reinigung über das *Cu-Salz* (graugrüne Krystalle aus Chlf. + A., F. 188°). Das Diketon ist ein gelbes Öl; $Kp_{10} 205^\circ$. Gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_2$ eine Rotfärbung. Polarisation (I. in Substanz, II. in Bzl.):

	I	C	D	Hg	F	II	C	D	Hg	F
D_{20}^{20} 1,0500	α 26,35	33,51	39,94	52,98	$p = 10\%$	α 4,03	5,12	6,10	8,07	
0,5 dm-Rohr	$[\alpha]$ 50,19	63,83	76,08	100,92	D_{20}^{20} 0,8942	$[\alpha]$ 45,07	57,26	68,22	90,25	
	$[M]$ 136,66	173,79	207,15	274,77	1 dm-Rohr	$[M]$ 122,72	155,9	185,75	245,73	

Phenylhydrazinderivat, $C_{14}H_{20}N_2$ (IV. oder V.); Nadeln aus Bzl. mit A.; F. 142°.
 — *Semicarbazidderivat*, $C_{10}H_{16}ON_3$ (VI. oder VII.); Prismen aus A., ll. in A., Ä., Bzl. (Helv. chim. Acta 2. 363—78. 1/7. [12/5.] Basél, Org. Abt. Chem. Anst.)

SCHÖNFELD.

C. S. Marvel und Oliver Kamm, *Organisch-chemische Reagenzien*. Teil III. *β-Phenylhydroxylamin und Cupferron*. (Teil II. Journ. Amer. Chem. Soc. 40. 1950; C. 1919. III. 42.) *β-Phenylhydroxylamin*. Zur Herst. werden 8 l W., $\frac{1}{2}$ kg Nitrobenzol und 250 g NH_4Cl in einem 4 Gallonen fassenden irdenen Topf unter Rühren mit 670 g Zn (70—80%ig.) während 15—20 Min. versetzt. Die Temp. soll unter 60° liegen, eventuell muß mit Eis gekühlt werden. Nach Zusatz des Zn wird 15 Min. gerührt. Das Filtrat, welches nicht mehr als 10 l betragen soll, wird mit Salz gesättigt und auf 0° abgekühlt. Die Ausbeute beträgt 330—390 g, die durchschnittliche Ausbeute an getrocknetem Prod. 290 g. Zur Herst. von *Cupferron* (n-Nitroso-β-phenylhydroxylaminoammonium) wird das aus 725 g Nitrobenzol gewonnene feuchte β-Phenylhydroxylamin in 3 l Ä. gelöst. Der in Ä. unl. Anteil (NaCl) wird von dem Gewicht in Abzug gebracht. In die äth. Lsg. wird unter Kühlen bei 0° ein schneller Strom von trockenem NH_3 geleitet. Nach ca. 15 Min. wird die theoretische Menge von frisch destilliertem Amylnitrit (107 g für je 100 g β-Phenylhydroxylamin) langsam mittels eines Tropftrichters zugegeben, während der ca. $\frac{1}{2}$ Stde. dauernden Zugabe von Amylnitrit wird NH_3 weiter eingeleitet. Nach etwa 10 Min. langem Rühren wird Cupferron abfiltriert und mehrfach mit Ä. gewaschen. Man trocknet auf Filtrierpapier und verwahrt in Gefäßen über $(NH_4)_2CO_3$; zu diesem Zwecke werden die Korke mit doppelten Schichten Filtrierpapier überbunden, zwischen denen sich ein Stück $(NH_4)_2CO_3$ befindet. Die Ausbeute beträgt 80—90% auf Nitrobenzol berechnet. Ca. 50—75% des angewandten Ä., und 95% des Amylalkohols lassen sich wieder verwenden. Die Zeitdauer zur Herst. von 800 g Cupferron beträgt 6—7 Stdn. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41. 276 bis 282. Februar 1919. [3/12. 1918.] Urbana, Univ. of Illinois. Organ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Rolla N. Harger, *Die Herstellung von Metol (N-Methyl-p-amidophenolsulfat)*. Zur Herst. von *Metol* werden 20 g Hydrochinon und 20 ccm 10-n. wss. Methylamin in zugeschmolzenen Glasröhren ca. 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Zu langes Erhitzen ist wegen der Zers. des Metols zu vermeiden. Der Inhalt der Röhren wird in verd. H_2SO_4 (1 : 20) gegossen, die Menge H_2SO_4 entspricht der verwendeten Menge Methylamin. Es wird gekocht und dann auf 1 l verdünnt. Unverändertes Hydrochinon wird durch Ätherextraktion entfernt. Die wss. Lsg. wird auf 100 ccm eingengt und durch Einstellen in Eiswasser zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle werden auf einem BÜCHNERSchen Trichter mit A. gewaschen. F. 250—260° (bei 245° tritt Verteerung ein). 1 Teil ist in 6 Teilen h. W. und in 20 Teilen W. von 25° l. Aus W. farblose Nadeln, die u. Mk. als sechsseitige Prismen mit dachartigen Enden erscheinen. Mit Quecksilberacetat erhält man eine intensive Purpurfärbung. Metallsg. stärker als 1 : 1000 ergeben Ausfällung schöner Platten von Mercuracetat. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41. 270—76. Februar 1919. [21/11. 1918.] U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry. Lab. of Soil fertility.)

STEINHORST.

Roger Adams, *Alkaliunlösliche Phenole*. Es ist eine eingehende Unters. verschiedener *Phenylhydrazone* der *o-Oxyaldehyde* und *Ketone* angestellt. Aus den Unters. folgt, daß die Einföhrung irgend eines Atomes oder einer Gruppe von Atomen in irgend einen Teil des Moleküls eine Verringerung der Löslichkeit in 10%ig. wss. Alkali hervorruft. Die Unwahrscheinlichkeit verschiedener Theorien für die Erklärung dieser Theorien ist eingehend erläutert. Nach Ansicht des Vfs. beruht die Unlöslichkeit auf der erhöhten Tendenz dieser Alkalisalze, zu hydroly-

sieren, und der Tatsache, daß die freien Phenole in W. fast unl. sind. Verschiedene Nitrophenolderivate rufen eine Vergrößerung der Löslichkeit hervor. Wahrscheinlich beruht dieses Verhalten auf der B. von Acinitroverb., die stärkere Säuren als die Phenole darstellen. — *Päonol*-(2-Oxy-4-methoxyacetophenon), $C_9H_8O_2 = C_6H_5(OH)(OCH_3)(COCH_3)$. 100 g Resacetophenon löst man unter Schütteln in einer genügenden Menge kaltem 10%ig. NaOH und fügt dann 83 g Dimethylsulfat zu. Das Gemisch wird auf 90° erwärmt. Nach Zusatz von wenig Alkali wird gut durchgeschüttelt und nochmals erwärmt. Das mit HCl angesäuerte Gemisch wird mit Bzl. extrahiert. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdest. Große, durchsichtige Krystalle, die bei 50° schmelzen. — *Päonolphenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5(OH)(OCH_3)[C(NNHC_6H_5)CH_3]$, schwachgelbe Nadeln vom F. 108°; l. in h. Alkali. *Päonolhydrazon*, $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_5(OH)(OCH_3)[C(NNH_2)CH_3]$. Ein Molekül Päonol in Alkohol wird mit etwas mehr als einem Mol. Hydrazinhydrat schwach erwärmt. Nach Filtration wird mit W. ausgefällt. Aus A. weiße Platten vom F. 73 bis 75°, die am Licht leicht gelb werden; l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln; l. in k. Alkali. — *Päonolazin*, $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5(OH)(OCH_3)(CCH_3)]_2N_2$. 2 Mol. Päonol und 1 Mol. Hydrazinhydrat werden in alkoh. Lsg. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus Eg. feine, citronengelbe Krystalle vom F. 226—227°; unl. in h. Alkali. — *Päonol-2,4,6-tribromphenylhydrazon*, $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_3 = C_6H_2(OH)(OCH_3)[C(NNHC_6H_2Br_3)CH_3]$. Gleiche Mol. Tribromphenylhydrazin und Päonol werden in alkoh. Lsg. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus A. weiße Nadeln vom F. 162°; unl. in h. Alkali. Um die Verb. zur Analyse vollständig zu zersetzen, muß mau mit rauchender HNO_3 auf 500—600° erhitzen. — *Brompäonol*, $C_9H_7O_2Br = C_6H_5(OH)(OCH_3)(Br)(COCH_3)$. Es wird zu einer Lsg. von Päonol in 80%ig. Eg. 1 Mol. Br hinzugefügt. Aus A. lange, weiße Nadeln vom F. 169°. — *Brompäonolphenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_5(OH)(OCH_3)(Br)[C(NNHC_6H_5)CH_3]$. Gleiche Mol. von Brompäonol und Phenylhydrazin werden in alkoh. Lsg. 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Aus A. lange, schlanke, gelbe Nadeln vom F. 172,5—173,5°; unl. in h. Alkali. — *Brompäonol-p-bromphenylhydrazon*, $C_{15}H_{13}O_2N_2Br_2 = C_6H_3(OH)(OCH_3)(Br)[C(NNHC_6H_3Br_2)CH_3]$. B. in Eg. + A. Aus Eg. stumpfe, gelbe, monokline Platten vom F. 189,5°; unl. in kochendem Alkali. — *Brompäonol-2,4,6-tribromphenylhydrazon*, $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_4 = C_6H_2(OH)(OCH_3)(Br)[C(NNHC_6H_2Br_3)CH_3]$. B. aus gleichen Mol. in Eg. und A. Aus 80%ig. Eg. weiße Nadeln vom F. 169 bis 171°; unlöslich in kochendem Alkali. Zur Zersetzung muß mit rauchender HNO_3 auf 500—600° erhitzt werden. — *Brompäonolmethyläther*, $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5(OCH_3)(Br)COCH_3$. Brompäonol wird in etwas mehr als ein Mol. 5%ig. NaOH gelöst und nach Zusatz von 1 Mol. Dimethylsulfat auf 90° erwärmt. Nach tüchtigem Schütteln scheidet sich die Verb. aus. Die gleiche Verb. resultiert bei Einw. von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Päonolmethyläther in verd. A. Aus verd. A. weiße Nadeln, F. 139—140°. Ein Phenylhydrazon konnte nicht erhalten werden. — *ω-Tribrombrompäonol*, $C_9H_6O_2Br_3 = C_6H_2(OH)(OCH_3)(Br)(COBr_2)$. 2 g absolut trockenes Brompäonol werden mit 3—3,5 g Brom behandelt. Die Rk. wird mit wenig Jod eingeleitet. Nach 10—12stdg. Stehen wird mit W. ausgewaschen und aus A. umkrystallisiert. Citronengelbe Nadeln vom F. 123—124°. — *Nitrobrompäonol*, $C_9H_7O_2NBr = C_6H_5(OH)(OCH_3)(Br)(NO_2)(COCH_3)$. 1 Mol. alkoholfreies Brompäonol wird in dem zehnfachen Gewicht Eg. gelöst und mit dem gleichen Vol. HNO_3 (D. 1,42) 15—20 Stdn. stehen gelassen. Aus absol. A. lange, weiße, haarfeine Nadeln vom F. 112—114°. — *Nitrobrompäonolphenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}O_2N_3Br = C_6H_5(OH)(OCH_3)(Br)(NO_2)[C(NNHC_6H_5)CH_3]$. B. in warmem A. (nicht kochend) unter Vermeidung von überschüssigem Phenylhydrazin. Aus A. oder verd. Eg. safranfarbene Krystalle vom F. 204,5—205,5°; wl. in k., ll. in h. Alkali. — *Nitropäonol*, $C_9H_7O_2N = C_6H_5(OH)(OCH_3)(NO_2)(COCH_3)$. 1 Teil Päonol wird in 6 Tln. Eg. ge-

löst und mit 4 Tln. HNO_3 (D. 1,42) versetzt. Aus A. weiße Nadeln vom F. 155° . — *Nitropäonolphenylhydrazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCH}_2)(\text{NO}_2)[\text{C}(\text{NNHC}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2]$. Die Herst. erfolgt in alkoh. Lsg. Aus Eg. orangefarbene Nadeln vom F. 215,5—216,5°; wl. in k., ll. in h. Alkali. — *Nitropäonolmethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_2)_2(\text{NO}_2)(\text{COCH}_3)$. Nitropäonol wird in etwas mehr als ein Mol k., 5%ig. NaOH gelöst und mit 1 Mol. Dimethylsulfat versetzt. Unter tüchtigem Schütteln erwärmt man auf etwa 100° . Aus A. schlanke, weiße Nadeln vom F. 131° . Durch Einw. von Licht werden die Krystalle gelbrot. Die gleiche Verb. resultiert durch Nitrieren des Päonolmethyläthers. Läßt man Phenylhydrazin in kochendem A. auf Nitropäonolmethyläther einwirken, so resultiert das Phenylhydrazon des Nitropäonols. — *Aminopäonol*, $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})(\text{OCH}_2)(\text{NH}_2)(\text{COCH}_3)]$. B. durch Reduktion von Nitropäonol mit $\text{Sn} + \text{HCl}$. Das Hydrochlorid wird mit konz. HCl ausgefällt. Aus verd. A. grünlichgelbe, monokline Prismen vom F. $112-113^\circ$. — Das *Hydrochlorid* gibt mit einer konz. Lsg. von Chlorplatinssäure das Salz: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N})\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Braunes Krystallpulver.

Nitrierung des Monoacetylresacetophenons. *Acetylresacetophenon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})^2(\text{OCOCH}_3)^1(\text{COCH}_3)^3$, wird in Eg. gelöst und mit HNO_3 behandelt. Es resultiert *Dinitroacetylresacetophenon*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^2(\text{OCOCH}_3)^1(\text{NO}_2)_2^{3,5}(\text{COCH}_3)^1$, F. 121° , und *Dinitroresacetophenon*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2^{2,4}(\text{NO}_2)_2^{3,5}(\text{COCH}_3)^1$. Aus absol. A. sehr schwachgelb gefärbte Krystalle, die feinem Sand ähneln, F. $166-167^\circ$. Durch Behandeln mit A. sind beide Verbb. trennbar, während die erstere sich leicht in A. löst, löst sich letztere nur in kochendem A. — *Dinitroresacetophenonphenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2[\text{C}(\text{NNHC}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2]$. B. in alkoh. Lsg. Aus Eg. rotbraune Krystalle vom Zers.-Punkt $242,5^\circ$. — *Acetaminoresacetophenon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2^{2,4}(\text{NHCOCH}_3)^1(\text{COCH}_3)^1$. Resacetophenon wird nitriert und dann reduziert. Während des Eindampfens des Hydrochlorids wird H_2S eingeleitet. Das Hydrochlorid wird mit überschüssiger Thioessigsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Es wird dann mit wenig W. gekocht. Aus W. Nadeln vom F. 254° .

Derivate des Resodiacetophenons, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2^{2,4}(\text{COCH}_3)_2^{1,5}$. Resodiacetophenon ist nach der Methode von EICKMANN (Chemisch Weekblad 1. 453; C. 1904. I. 1597) hergestellt. — *Nitroresodiacetophenon*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2^{2,4}(\text{COCH}_3)_2^{1,5}(\text{NO}_2)^1$. Resodiacetophenon wird in einer Kältemischung mit 12 Tln. k., rauchender HNO_3 behandelt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen wird in W. gegossen. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn 1 Teil des Resodiacetophenons in 3 Teilen Eg. bei 0° mit 5 Tln. rauchender HNO_3 kurze Zeit behandelt wird. Aus Eg. kleine, weiße Nadeln vom F. 231° . Behandelt man 1 Teil Resodiacetophenon oder Nitroresodiacetophenon mit 6 Tln. rauchender HNO_3 , so tritt unter äußerst heftiger Rk., die durch 5—10 Min. langes Kochen vervollständigt wird, B. von *symmetrischem Trinitroresorcin* ein, woraus folgt, daß die NO_2 -Gruppe zwischen den beiden (OH) -Gruppen eingetreten war, (*Styphinsäure*) $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_8\text{N}_3$. Aus Eg. weiße Nadeln vom F. 175° . — *Nitroresodiacetophenonmonophenylhydrazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{COCH}_3)_2[\text{C}(\text{NNHC}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2](\text{NO}_2)$. Ein Mol. Phenylhydrazin läßt man auf ein Mol. Nitroresodiacetophenon in Eg. einwirken. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen filtriert man und fällt mit W. aus. Aus verd. A. lichtgelbes Pulver vom Zers.-Punkt 235° ; l in k. Alkali. — *Nitroresodiacetophenondiphenylhydrazon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_5 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2[\text{C}(\text{NNHC}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2]_2(\text{NO}_2)$. B. mit 2 Mol. Phenylhydrazin. Aus Aceton massive, citronengelbe Nadeln, die sich bald orange färben. Fällt man die Acetonlsg. mit A. aus, so resultiert gleich die dunklere Verb. Zers.-Punkt 273° . In k. Alkali swl., ll. in der Wärme. — *Bromresodiacetophenon*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2^{2,4}(\text{COCH}_3)_2^{1,5}(\text{Br})^1$. In eine Lsg. von Resodiacetophenon in Eg. wird Brom in Gasform eingeblasen oder 1 Mol. in Eg. gelöst langsam zugesetzt. Aus Eg. weiße Platten vom F. 205° . Aus

Bzl. große, durchsichtige Krystalle, die wahrscheinlich Bzl. enthalten, da dieselben zu einem weißen Pulver zerfallen. Bei der Behandlung mit rauchender HNO_3 resultiert symmetrisches Trinitroresorcin, es ist Brom durch NO_2 ersetzt, demnach muß das Bromatom zwischen den beiden Hydroxylgruppen eingetreten sein.

Derivate des Salicylaldehyds. Salicylaldehyd-o-tolyldiazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CHNNHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$. B. nach AUWERS (LIEBIGS Ann. 385. 320; C. 1909. II. 1996). In h. Alkali l. — *Salicylaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CHNNHC}_6\text{H}_2\text{Br}_3)$. Gleiche Mol. von Salicylaldehyd und Tribromphenylhydrazin werden in alkoh. Lsg. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und dann in W. gegossen. Aus verd. A. lange, weiße Nadeln, F. 100° ; unl. in h., allmählich unter Zers. l. in kochendem Alkali. — *5-Nitrosalicylaldehydbenzidin*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4 = [\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)(\text{CH})_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]$. Eine alkoh. Lsg. von 1 Mol. Benzidin u. 2 Mol. 5-Nitrosalicylaldehyd wird erwärmt. Aus Nitrobenzol rote Krystalle, F. 275° . Teilweise l. in kochendem Alkali. — *3-Nitrosalicylaldehydbenzidin*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$. B. auf analoge Weise. Aus Nitrobenzol leuchtendrote Krystalle, die bis 275° nicht schmelzen. In kochendem Alkali wl. — *Derivate des p-Homosalicylaldehyds. p-Homosalicylaldehydphenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)(\text{OH})(\text{CHNNH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)^5$; l. in w. Alkali. — *p-Homosalicylaldehyddiazon*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)(\text{OH})(\text{CHNNH}_2)^5$. p-Homosalicylaldehyd wird in wenig A. mit ca. 1 Mol. Hydrazinhydrat vermischt. Weißes Pulver vom F. $72-74^\circ$; l. in k. Alkali. — *Monobrom-p-homosalicylaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)(\text{OH})(\text{CHO})(\text{Br})$. 1 Mol. Brom läßt man auf einen Teil p-Homosalicylaldehyd in 10 Tln. Eg. einwirken. Nach 1 Stde. wird in W. gegossen. Aus verd. A. gelbe Krystalle vom F. 65° . — *Monobrom-p-homosalicylaldehydphenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)(\text{OH})(\text{Br})(\text{CHNNHC}_6\text{H}_5)$. B. in alkoh. Lsg. Aus 50% ig. A. schmutziggelbe Krystalle vom F. $140-141^\circ$; l. in w. Alkali. — *Derivate des 5-Methyl-2-oxybenzophenons*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)^5$. B. aus p-Kresolmethyläther, Benzoylchlorid u. AlCl_3 (AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3892; C. 1904. I. 93). — *5-Methyl-2-oxybenzophenonazin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{CH}_2)(\text{CC}_6\text{H}_5)]_2\text{N}_2$. B. 2 Mol. des Ketons werden in wenig A. gelöst und mit 1 Mol. Hydrazinsulfat in W. versetzt. Nach Zusatz von wenig warmem Alkali wird 8–10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus Eg. citronengelbe Krystalle vom F. $259-260^\circ$; unl. in kochendem Alkali.

Die Hydrolyse einiger der hergestellten Verbb. mit 10% ig. HCl (0,1 g Substanz in 50 cem Säure) beim Kochen ergab folgende Resultate:

	Hydrolyse
1. Salicylaldehyd-o-tolyldiazon	15 Min., vollständig,
2. „ p-bromphenylhydrazon	30 „ teilweise,
3. p-Homosalicylaldehydphenylhydrazon	15 „ vollständig,
4. „ p-bromphenylhydrazon.	60 „ teilweise,
5. Päonolphenylhydrazon	30 „ vollständig.

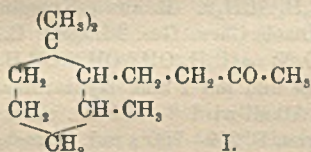
Tabelle I.

	Na-Salz des Päonolphenylhydrazons	Na-Salz des Bromacet- naphtholphenylhydrazons
k. W.	vollständige Hydrolyse	vollständige Hydrolyse
h. W.	„ „	„ „
1% k. NaOH	„ „	„ „
1% h. „	teilweise Lsg.	„ „
10% k. „	vollständige Hydrolyse	„ „
10% h. „	vollständige Lsg.	„ „
k. A.	„ „	vollständige Lsg.
h. A.	„ „	„ „

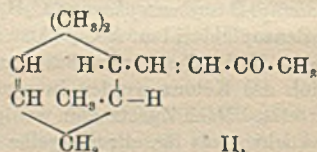
Setzt man wenige Tropfen A. hinzu, so tritt die Hydrolyse bei 1, 3 u. 5 vollständig in 10 Min., bei 2 und 4 in ca. $\frac{1}{2}$ Stde. ein. Die Na-Salze des Päonolphenylhydrazons und des Bromacetylnaphtholphenylhydrazons sind ebenfalls eingehend untersucht u. die Ergebnisse aus der Tabelle I. ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 247—70. Februar 1919. [20/11. 1918.] HARVARD Univ. and Univ. of Illinois. Chem. Lab.)

STEINHORST.

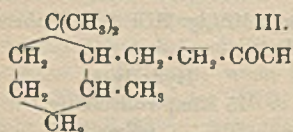
L. Ruzicka, Über die Beziehungen zwischen den Jononen und Iron. Bei der katalytischen Reduktion des Irons mit Platinmetallen wurde *Tetrahydroiron* (I.) erhalten. Dadurch ist der exakte chemische Beweis geliefert, daß das Iron zwei Doppelbindungen enthält, denn der Nachweis derselben über das Iron ist insofern unsicher, als sich beim Kochen mit HJ leicht Doppelbindungen aus einem bicyclischen System bilden können. Nach den Formeln für die *Jonone* und für Iron (vgl. TIEMANN, KRÜGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2675) sollte man erwarten, daß die Tetrahydroderivate dieser Körper identisch seien bis auf die optische Aktivität. Der Kp. des Tetrahydroirons (143° , 13 mm) liegt aber um 14° höher als der des Tetrahydrojonons. Dies kann nur auf cis-trans-Isomerie beruhen. Für die *Jonone* u. das Tetrahydrojonon kommt die cis-Stellung der beiden Seitenketten, für das Iron (II.) die trans-Stellung in Frage. — Versuche. Reduktion des Irons. 5 g Iron wurden in wss.-alkoh. Lsg. mit kolloidalem Pd und H bei 30 cm Wassersäule geschüttelt. Das erste Mol. H war in 6 Stdn., das zweite in 2 Tagen aufgenommen unter B. von *Tetrahydroiron*, $C_{16}H_{24}O$; Kp.₁₃ 143—145°; Öl mit Cederngeruch; entfärbt Br in CS_2 unter HBr-Entw. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{27}ON_3$, Kristalle aus A.; F. 202—203°. Auch durch Reduktion mit Platinschwarz läßt sich Iron in Tetrahydroiron überführen. — Ein Dihydroiron ließ sich auf dem Wege



I.



II.



III.

der katalytischen Reduktion nicht herstellen. Es ist daher unsicher, ob SKITA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3313; C. 1913. I. 396) die reinen Dihydrojonone erhalten hat. — Die Reduktion von β -Jonon mit kolloidalem Pd nach SKITA bei gewöhnlichem Druck, wozu einige Tage nötig waren, führte zu *Tetrahydrojonon*, Kp.₁₆ 131—134°. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{27}ON_3$, Kristalle aus A.; F. 183—184°. — Aus α -Jonon hergestelltes *Tetrahydrojonon* siedet bei 128—130° (14 mm) und liefert dasselbe Semicarbazon. D.¹⁵ des Tetrahydrojonons 0,9158 und 0,9151. — Bei der Reduktion der *Jonone* in äth. Lsg. mit $\frac{1}{5}$ des Gewichts Platinschwarz werden in 8 Tagen 2 Mol. H aufgenommen; das Reaktionsprod. liefert das gleiche Semicarbazon. Schüttelt man weiter, so wird in 2 Tagen noch 1 Mol. H_2 aufgenommen, und es entsteht *Tetrahydrojonol*, Kp.₁₇ 142 bis 143° ; D.¹⁵ 0,9144. Liefert kein Semicarbazon. — Wesentlich verschieden verlief die Reduktion mit dem Nickelkatalysator von KELBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1868; C. 1916. II. 720). Als 25 g α -Jonon in 50%ig. A. einige Wochen mit H unter öfterem Zusatz von je 10 g Katalysator geschüttelt wurden, resultierte ein Öl vom Kp.₁₄ 135—140°, das kein Semicarbazon liefert. Es bildete sich wahrscheinlich *Dihydrojonol*. Das Ni scheint also die Reduktion der Carbonylgruppe vor der C-Bindung im α -Jonon zu begünstigen. Liefert bei der Oxydation mit $CrO_2 +$

Eg. ein Keton, in dem das *Dihydrojononsemicarbazon*, $C_{14}H_{25}ON_2$ (Krystalle aus A., F. 166—168°) erhalten wurde. Das *Keton*, $C_{13}H_{22}O$, hat den Kp.₁₄ 130—132°. — *Tetrahydroironsäure*, $C_{12}H_{22}O_2$ = III., erhalten durch Schütteln von Tetrahydroiron in einer Lsg. von Natriumhypobromit unter Dampfheizung; Kp. 185—190°; F. roh ca. 80°; sll. Liefert mit NaOH eine seifenartige Lsg. — *Tetrahydrojononsäure*, B. analog aus Tetrahydrojonon; Kp.₁₂ 173—178°. — Bei der Oxydation von Tetrahydrojonon mit $KMnO_4$ wurden größere Mengen Oxalsäure gefaßt. Analog verlief die Oxydation von Tetrahydroiron. Auch bei der Oxydation der Tetrahydrojononsäure mit $KMnO_4$ bildet sich Oxalsäure. Tetrahydroironsäure liefert außerdem kleine Mengen einer bei 180° schm. Säure. (Helv. chim. Acta 2. 352—63. 1/7. [5/5.] Chem. Lab. Techn. Hochschule Zürich.) SCHÖNFELD.

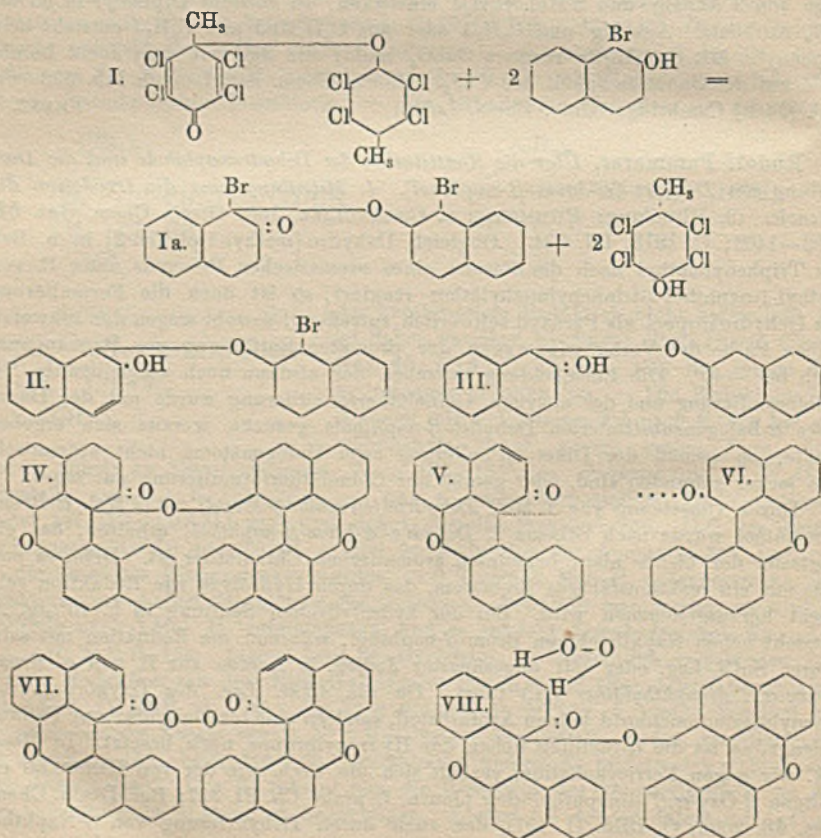
Jacob Krizewsky und Eustace Ebenezer Turner, *Bildung von Diphenyl durch Einwirkung von Cuprisalzen auf metallorganische Verbindungen des Magnesiums*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 105. 1057; C. 1914. II. 133.) Beim Zusammengeben von Mg-Feile, Ä., Brombenzol und wasserfreiem *Cuprichlorid* entsteht nach der Gleichung: $2CuCl_2 + 2C_6H_5MgBr = Cu_2Cl_2 + 2ClMgBr + C_6H_5 \cdot C_6H_5$ Diphenyl in fast quantitativer Ausbeute. Wasserfreies *Cuprisulfat* reagiert langsam mit C_6H_5MgJ , wobei anscheinend CuJ als Zwischenprod. entsteht, das vielleicht auf diesem Wege dargestellt werden kann. Läßt man 1 Mol. $CuSO_4$ auf eine äth. Lsg. von 2 At. Mg und 3 Mol. C_6H_5J einwirken, so entsteht Diphenyl in 65 bis 70% Ausbeute. Aus Mg und C_6H_5J oder aus C_6H_5MgJ und C_6H_5J entsteht kein Diphenyl. Mit C_6H_5MgBr reagiert $CuSO_4$ nicht; die Rk. mit dem Jodid beruht wohl auf der Unbeständigkeit des CuJ_2 . (Journ. Chem. Soc. London 115. 559—61. Mai. [24/4.] Cambridge. Univ. Chem. Labb.) FRANZ.

Rudolf Pummerer, *Über die Konstitution der Dehydronaphthole und die Darstellung von Dehydro-[α -brom- β -naphthol]*. 4. Mitteilung über die Oxydation der Phenole. (3. Mitteilung: PUMMERER u. CHERBULIEZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1392—1402; C. 1919. III. 334.) Obgleich Dehydro-[methyl-1-phenol-2] in h. Bzl. mit Triphenylmethyl nach der Formel eines aromatischen Peroxyds unter B. von Methyl-1-naphthol-2-triphenylmethyläther reagiert, so ist doch die Formulierung des Dehydrokörpers als Peroxyd schwerlich zutreffend, sowohl wegen der schwefelgelben Farbe der Verb., wie wegen der prompten Entfärbung von Permanganat noch bei -40° . Die Entscheidung zwischen der alsdann noch verbleibenden Diketofomulierung und der unsymm. Chinolätherformulierung wurde mit der Darst. eines α -halogensubstituierten Dehydro- β -naphthols gesucht, woraus sich ergeben mußte, ob gemäß der Diketofomulierung zwei Halogenatome nicht aromatisch, also locker gebunden sind, oder gemäß der Chinolätherformulierung nur eines.

Durch Umsetzung von 1 Mol. *Dehydro-[tetrachlor-p-kresol]* mit 2 Mol. α -Brom- β -naphthol wurde nach Schema I. *Dehydro-[α -brom- β -naphthol]* erhalten, das ein Vertreter der bisher nicht bekannten aromatischen Chinoläther ist. Denn es enthält nur ein reaktionsfähiges Bromatom, das durch Hydrolyse wie Reduktion sehr leicht herausgenommen wird. Bei der hydrolytischen Spaltung in h. 70%ig. A. entsteht neben Naphthochinon Brom- β -naphthol, während die Reduktion mit salzsaurer $SnCl_2$ -Lsg. oder mit angesäuerter Jodlsg. in Aceton zur B. von α' -Brom- β -oxy- α, β -dinaphthyläther (II.) führt. Da die alkal. Lsg. des Oxykörpers mit Phenyl diazoniumchlorid keinen Azofarbstoff, sondern eine blaßfleischfarbene Fällung erzeugt, so ist die α -Stellung neben der Hydroxylgruppe noch besetzt. In dieser Rk. wie gegen Ferricyankalium verhält sich die Verb. wie der von HINSBERG erhaltene β -Oxy- α, β -dinaphthyläther (Journ. f. prakt. Ch. 91. 307; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2092; C. 1915. H. 191), der auch durch Dehydrierung von β -Naphthol

in alkal. Lsg. mit Ferricyankalium in geringer Menge erhalten wird. Es ist anzunehmen, daß die Dehydrierung des β -Naphthols zunächst zum Dehydro- β -naphthol führt, das aber im Gegensatz zu den α -substituierten Prodd. als Ketoform nicht beständig ist, sondern sofort in die zugehörige Enolform, den β -Oxy- α,β -dinaphthyläther (III.), übergeht.

Für *Dehydrooxybinaphthylenoxyd* (IV.), das ähnlich den Hexaaryläthanen in seinen mehr oder weniger violett gefärbten Lsgg. zum Teil in Radikale gespalten ist, ist die Formulierung als aromatisches Peroxyd abzulehnen, da es selbst beim Auflösen in Aceton bei -40° noch Permanganat entfärbt. Durch die äußerst empfindliche, spektroskopische Methode wurde nachgewiesen, daß in dieser Lsg. keine Spur des violetten, oxydablen Radikals enthalten ist. Die Diketoformel muß für die farblose Verb. reserviert bleiben, die durch direkte Einw. von 3 Mol. Ferricyankalium auf β -Binaphthol entsteht, so daß für den Dihydrokörper nur die unsymm. Chinolätherformel übrig bleibt. Aus dem festen Dehydrokörper wird beim mehrtägigem Stehen mit einer konz. Bzl.-Lsg. von Benzoylperoxyd (vgl. hierzu die 6. Mitteilung, C. 1919. III 532) ein Anlagerungsprod. von 2 Atomen Sauerstoff an Dehydrooxybinaphthylenoxyd erhalten, das zum Unterschied von dem früheren mit Sauerstoffgas erhaltenen α -Peroxyd (VII.) als β -Peroxyd (VIII.) bezeichnet wird. Beide Peroxyde zers. sich unter Umständen unter B. von violetterm Radikal und geben beim Eintragen in sd. Eg. und Zinkstaub Oxybinaphthylenoxyd, da-



gegen ist das β -Derivat im Gegensatz zur α -Verb. gegen Permanganat in Pyridinlösung beständig und zeigt wie alle O-Derivate des Oxynaphthylenoxyds intensiv citronengelbe Farbe. Das β -Peroxyd läßt sich demnach ungezwungen nur von der Chinolätherformel des Dehydrooxybinaphthylenoxyds ableiten.

Während das β -Peroxyd nur aus festem Dehydrokörper erhalten wird, werden auch die konz. Lsgg. durch Benzoylperoxyd sehr rasch entfärbt, wobei unter dem entstehenden Gemisch von Oxydationsprodd. kein β -Peroxyd, wohl aber α -Peroxyd enthalten ist. Bei der B. des α -Peroxyds handelt es sich um eine ausgesprochene Radikalreaktion des α -Ketomethyls, analog der B. von Triphenylmethylperoxyd aus Triphenylmethyl. Prinzipiell verschieden verhält sich das α -Ketomethyl von den vorher bekannten Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff bei seinen Oxydationswrkgg. Dimethylanilin reduziert den Dehydrokörper glatt zu Oxybinaphthylenoxyd; Hydrochinon wird unter bestimmten Bedingungen in geringem Betrag zu Chinon oxydiert. Dehydro-[methyl-1-naphthol-2] ist in k. Bzl.-Lsg. stundenlang gegen diese Reagenzien beständig, während es bei Siedehitze wegen der wahrscheinlichen Spaltung in Radikale äußerst prompt reagiert.

Die Oxydationswrkgg. des Radikals aus Oxybinaphthylenoxyd, die an ganz bestimmte Lösungsmittel u. Versuchsbedingungen gebunden sind, sowie die Addition von Triphenylmethyl an Dehydro-[methyl-1-naphthol-2] unter ausschließlicher B. eines S-Derivats führten den Vf. zu der Hypothese, daß die bei der Dissoziation der Dehydrophenole auftretenden Radikale nicht nur als Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff (α -Ketomethyle V.), sondern auch als solche mit einwertigem Sauerstoff (Azoxyle VI.), denen starke Oxydationswrkg. zukommt, reagieren können. Ebenso scheint die B. nicht nur symmetrischer, sondern auch unsymmetrischer Verb., wie der aromatische Chinoläther bei der Dehydrierung der Naphthole am leichtesten verständlich, wenn man als primäre Dehydrierungsprodd. die Radikale Azoxyl und Ketomethyl annimmt, die sich wechselseitig ineinander umlagern können und nach Maßgabe ihrer Beständigkeitsverhältnisse unsymmetrisch oder symmetrisch zu Endprodukten der Dehydrierung zusammentreten. Die Widersprüche in der Reaktionsweise der Dehydronaphthole werden ebenfalls durch Annahme der obigen Tautomeriehypothese sehr gut erklärt.

Versuche. *Dehydro- α -brom- β -naphthol* (Ia.). B. beim Übergießen von 2 g Dehydro-[tetrachlor-p-kresol] mit einer lauwarmen Auflösung von 2 g α -Brom- β -naphthol in 85 cem trockenem Ä. und kräftiges Schütteln für einige Minuten; Täfelchen vom F. 115–116° (korr.) aus h. Bzl.; gibt beim Schütteln seiner Bzl.-Lsg. mit Hg sofort Hg₂Br₂ unter B. einer noch bromhaltigen, gelben Verb.; spaltet sich mit alkoh. Anilinslg. in Naphthochinon und α -Brom- β -naphthol. — *α -Brom- β -oxy- α , β' -dinaphthyläther* (II.). B. beim Eintragen von Dehydro- α -brom- β -naphthol] in eine Mischung von 30 cem Aceton u. 15 cem salzsaurer SnCl₄-Lsg., Absaugen des Acetons im Vakuum bei 30–50°, Aufnehmen in Ä., Abdestillieren des Ä. und kurzes Aufkochen mit W., Prismen oder Platten vom F. 135,5–136,5° (korr.) aus Lg.; ll. in verd. NaOH, aus der Lsg. fällt auf Zusatz von konz. Lauge ein Na-Salz; gibt in benzolischer Lsg. beim Kochen mit Bleiperoxyd keine Braunfärbung; gibt mit kochendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetylierungsprod.; Platten, schm. nach vorherigem Sintern bei 94°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1403 bis 1413. 12/7. [12/5.] München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften.)

FÖRSTER.

Rudolf Pummerer und Emil Cherbuliez, Bildung von β -Oxy- α , β' -dinaphthyläther durch Dehydrierung von β -Naphthol. (5. Mitteilung über die Oxydation der Phenole.) Während β -Naphthol durch saure und neutrale Oxydationsmittel, z. B. FeCl₃ in Ä. oder Kupferacetat in wss. Lsg. glatt in ein kernkondensiertes, s. Prod., β , β' -Binaphthol übergeführt wird, verläuft die Rk. mit Ferricyankalium in alkal.

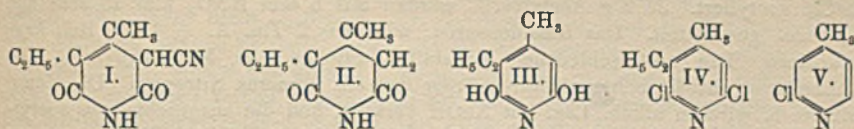
Lsg. in ganz anderer Richtung. In stark alkal. Lsg. entstehen sofort alkaliunlösliche, dunkle Prodd., mit einem Äquivalent Alkali und einem Äquivalent Oxydationsmittel jedoch ein alkalilösliches, kaum gefärbter Nd. von Reaktionsprodd., die bei weiterer Oxydation in rote, wieder reduzierbare Verbb. übergehen. Als einziger, kristallisierbarer Anteil wurde in geringer Menge bisher β -Oxy- α, β -Dinaphthyläther (siehe Formel III. des vorst. Ref.) dargestellt. Er gibt wie alle α -substituierten β -Naphthole mit Ferricyankalium eine blaßgelbe, unl. Fällung, kann also nicht Zwischenprod. bei der B. der in der Hauptmenge auftretenden Körper sein, sondern muß als Resultat einer Nebenrk. aufgefaßt werden. — Die günstigsten Bedingungen zur Darst. möglichst wenig stark oxydierter Prodd. liegen vor beim Eintragen einer an β -Naphthol gesättigten Lauge in die dem vorhandenen Alkali entsprechende Menge Ferricyankalium in verd., mit Eis versetzter Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1414—15. 12/7. [12/5.] München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) FÖRSTER.

Rudolf Pummerer und Fritz Frankfurter, *Über Dehydro-[oxybinaphthylenoxyd] und die colorimetrische Verfolgung seiner Dissoziation in Radikale.* (6. Mitteilung über die Oxydation der Phenole.) I. β -Peroxyd aus Dehydro-[oxybinaphthylenoxyd], $C_{10}H_{12}O_6$ (Formel VIII. der 4. Mitteilung). B. bei mehrtägigem Stehenlassen im Dunkeln von 1 g Dehydro-[oxybinaphthylenoxyd] in einem mit schwarzem Papier gegen Licht geschützten ERLÉNMEYERSchen Kolben mit einer konz. Benzollsg. von 4 g Benzoylperoxyd; gelbe mikrokristalline Prismen vom F. 210° (korr., unter Zers.) durch Lösen in Chlf. und Zusatz von viel A.; l. in Chlf., swl. in den anderen üblichen Mitteln; enthält keinen Benzoylrest im Molekül; gibt beim Kochen mit Zinkstaub in Eg. Oxybinaphthylenoxyd.

Colorimetrische Versuche. Es wurden für Dehydro-[oxybinaphthylenoxyd] in verschiedenen Lösungsmitteln die Konz. festgestellt, bei der totale Dissoziation eintritt, wobei sich eine verschiedene Wrkg. der dissoziierenden Konst. der gebräuchlichen Lösungsmittel ergab. In Chlf., das am stärksten dissoziiert, ist bereits eine 0,6 volumprozentige Lsg., die ein Grammol in 964 l ($n = 964$) enthält, bei Zimmer-temp. vollständig in Radikale gespalten. In Bzl. und Toluol tritt völlige Dissoziation bei $n = 20400$, in Ä. bei $n = 25500$ ein. In Essigsäureäthylester, Schwefelkohlenstoff und Nitroblz. tritt auch in verdünntesten Lsgg. sofortige Zers. ein. — Der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels kommt bei dieser Art der Dissoziation geringe Bedeutung zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1416—20. 12/7. [12/5.] München. Chem. Lab. der Bayer. Akad. d. Wiss.) FÖRSTER.

L. Ruzicka und V. Fornasir, *Synthetische Versuche in der Chininreihe. I. Synthese des β -Kollidins.* Vff. beschreiben einen Weg, der für Gewinnung von Verbb. des Cincholoipon- wie des Merochinentypus führen dürfte. GUARESCHI (C. 96. I. 601) erhielt bei der Kondensation von Acetessigester und seiner Monoalkylderivate mit Cyanessigester durch NH_3 Verbb. von der Konstitution des Glutaconimids, speziell aus Äthylacetessigester das Prod. I. Dieses konnte mit konz. HBr in Methyläthylglutaconimid (II.) übergeführt werden. Dieses Prod., das auch als 2,6-Dioxy- β -kollidin (III.) aufgefaßt werden kann, wurde durch Erhitzen mit POCl₃ auf 200—210° in Dichlor- β -kollidin (IV.) übergeführt. Daraus läßt sich durch Erhitzen mit HJ Chlor- β -kollidin und reines β -Kollidin gewinnen. — Versuche 2,6-Dioxy- β -äthyl 4-methyl-5-cyanpyridin (1-Äthyl-2-methyl- β -cyanlutaconimid) (I.). Vers., bei der Kondensation von Äthylacetessigester mit Cyanacetamid an Stelle von NH_3 saure Kondensationsmittel anzuwenden, blieben erfolglos. Dagegen konnte durch Erhitzen der beiden Körper in alkoh. Lsg. auf 150° in geringer Menge das Ammoniumsalz des Prod. I. infolge seiner Schwerlöslichkeit in W. isoliert werden. Dieses wurde dann nach GUARESCHI dargestellt; Krystalle, F. ca. 315°; beim Be-

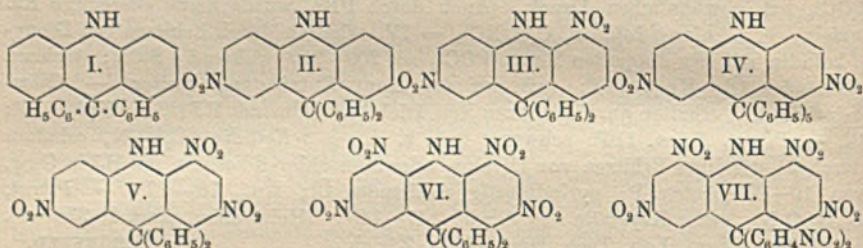
handeln des Salzes mit HCl wird die freie Dioxyverb. vom F. ca. 220° erhalten. Wird durch längeres Kochen mit wss. NaOH nicht angegriffen. Mehrstdg. Erhitzen mit



konz. HCl auf 120° greift die Cyangruppe nicht merklich an. Erst vierstündiges Erhitzen mit HCl auf 150° verwandelt die Verb. in *Dioxy-β-kollidin*. Zweckmäßig ist die Verseifung mit 48%ig. HBr. Nach zehnstündigem Kochen mit HBr wurde das Ammoniumsals der Verb. I in das *Hydrobromid des Dioxy-β-kollidins* übergeführt; krystallwasserhaltig, F. 80–81°. F. des wasserfreien Salzes ca. 165°, wl. in Chlf. und in W. Um daraus das freie *Dioxy-β-kollidin* zu gewinnen, wird das Bromwasserstoffsals in A. gelöst, der A. verdampft und der Rückstand in h. W. gelöst; F. 175° aus W.; farblos aus säurehaltigem W.; die wss. Lsg. färbt sich beim Stehen blau und wird durch Zusatz von Säure oder Alkali farblos. In alkoh. Lsg. erzeugt FeCl₃ Violettfärbung; zll. in Chlf., in A. schwerer l. als das Hydrobromid. Beim Erhitzen des Dioxy-β-kollidins mit PCl₅ auf 200–220° bildete sich eine kleine Menge eines bei ca. 150° siedenden Öles, das hauptsächlich aus Pentachlorprod. zu bestehen scheint. Ähnlich verlief eine Chlorierung mit PCl₅, bzw. POCl₃ bei gewöhnlichem Druck. (Auch durch PBr₃ wurde keine eindeutige Rk. erzielt.) — *Dichlor-β-kollidin*, C₈H₉NCl₂ = IV, erhalten durch Erhitzen von Dioxy-β-kollidin mit der doppelten Menge POCl₃ auf 200–210° während 4 Stdn.; stechend riechendes Öl; Kp.₁₂ 140°; ruft auf der Haut Entzündung hervor. — *Chlor-β-kollidin* (V.) erhalten durch Erhitzen von Dichlorkollidin mit HJ (1,96); Kp.₁₂ 110°; Öl. — *Pikrat*, F. ca. 110°; schwerer l. in k. A. — *β-Kollidin*, C₈H₁₁N, erhalten durch 24-stündiges Erhitzen von Dichlor- oder Monochlor-β-kollidin mit HJ in Ggw. von 10–20% rotem P; pyridinartig riechendes Öl; Kp.₁₂ 76–77°. — *Pikrat*, C₁₄H₁₄O₇N₄, gelbe Krystalle aus A.; F. 147–148° (Helv. chim. Acta 2. 338–48. 1/7. [16/4.] Chem. Lab. Tech. Hochschule, Zürich.) SCHÖNFELD.

F. Kehrman, Henri Goldstein und Peter Tschudi, *Über Nitroderivate des C-Diphenyldihydroacridins*. Vf. unternahmen es, die Hypothese vom 6-wertigen C-Atom (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 915; C. 1918. II. 532) durch neue Verss. zu stützen. *C-Diphenyldihydroacridin* (v. BAYEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3202; C. 1904. II. 1471) der Formel I ist ein unverkennbares Analogon der Leukokörper mehrerer o-chinoider Chromogene und gehört mit Phenyldihydrophenazin, Thio-diphenylamin und Phenazoxin in eine Reihe. Die Formel zeigt, wie diese Körper, die Besonderheit, daß das den mittleren Ring schließende Element kein wegoxydierbares H-Atom bindet. Bei der o-chinoiden Oxydation werden deshalb N, O oder S 5-, resp. 4-wertig, und, falls für I derselbe Oxydationsverlauf möglich wäre, so müßte ein Chromogen mit 6-wertigem C resultieren (II). Gemeinsam mit Tynowski durchgeführte Verss. ergaben, daß Diphenyldihydroacridin in Ggw. von Säuren durch Oxydationsmittel, wie FeCl₃, H₂O₂, MnO₂ und PbO₂, sich sehr leicht schon bei Zimmertemp. in farbige Prodd. von Salzcharakter umwandelt. Von k., mit Eg. verd. HNO₃ wird Diphenyldihydroacridin stark angegriffen unter B. mehrerer Nitroderivv., von denen 6 isoliert wurden. Die durch Reduktion derselben erhaltlichen Aminoverbb. verhalten sich gegenüber Oxydationsmitteln wie Leukokörper von Chinonimidfarbstoffen. Das Verh. der Nitroverbb. gegenüber alkoh. Laugen berechtigte zu der Annahme, daß in ihnen mindestens eine Nitrogruppe in p-Stellung zum dreiwertigen Ring-N steht. Sie sind in Laugen mit zwischen Grün, Rot und

Blau variierenden Farben l. — Versuche. *Mononitroverb.*, $C_{25}H_{19}O_2N_2$ = II. B. Diphenyldihydroacridin wird durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ acetyliert. Je 2 g Acetylverb. werden mit 6 ccm HNO_3 und 18 ccm Eg. $\frac{1}{4}$ Stde. geschüttelt. Das Reaktionsprod. wird aus 2 Tln. A. + 1 Tl. Bzl. kristallisiert. Die ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus Mononitroverb. Die Mutterlauge enthält höher nitrirte Körper und ein isomeres Nitroprod. Die Mononitroverb. wird in alkoh. Lsg. mit NaOH versetzt, und die ausgeschiedene acetylfreie Mononitroverb. aus Bzl. kristallisiert. Krystalle von $K_2Cr_2O_7$ -Farbe; oranges Pulver; unl. in W.; zwl. in A., Bzl., Eg. mit orangegelber Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe unter Zers.; F. 300—301°. Die orange Lsg. in h. A. wird durch Lauge dichroitisch grüngelb in dünner, rot in dicker Schicht. Die Ursache ist wohl die B. eines Salzes. Zusatz von viel W. zersetzt das Salz unter Rückbildung des Nitrokörpers. — *Acetylnitroverb.*, erhalten durch Erwärmen der Nitroverb. mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$; gelbe Tafeln aus A. + Bzl., weißes Pulver; F. 215°. — *Dinitroderivate.* 5 g Diphenyldihydroacridin wurden in 50 ccm Eg. mit 2 ccm HNO_3 behandelt. Die Ausscheidung besteht aus 2 isomeren Dinitrokörpern, die Mutterlauge enthält eine Trinitroverb. Über die Trennung der Dinitrokörper s. im Original. *Dinitroverb.*, $C_{25}H_{17}O_4N_4$ = III, orangegelbe Krystalle aus A. + Bzl.; gelbes Pulver, swl. in sd. A. Die h. alkoh. Lsg. zeigt nach Zusatz von Alkali violettbraune Farbe in dicker, grüngelber Farbe in dünner Schicht; F. 287—288°. — *Dinitrokörper*, $C_{25}H_{17}O_4N_4$ = IV, gelbe Krystalle, grün-

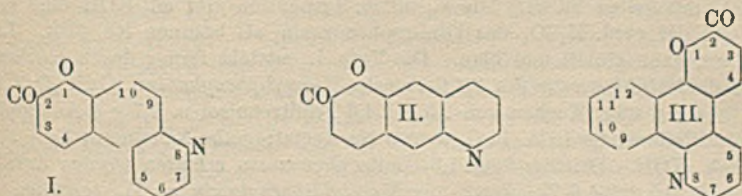


gelbes Pulver, F. 322,5° unter Zers. Die alkoh. Lsg. (zll. in h. A.) zeigt nach Zusatz von Lauge in dünner Schicht blaue, in dicker Purpurfarbe. — *Trinitroderivat*, $C_{25}H_{16}O_6N_6$ = V, erhalten durch Versetzen von 1 g Diphenyldihydroacridin in 15 ccm Eg. mit 2,5 ccm HNO_3 in 2,5 ccm Eg. Beide Dinitrokörper geben bei weiterem Nitrieren das Trinitroderivat. Orangegelbe Blättchen aus Bzl.-A., enthält Krystallbenzol. Gelbes Pulver; unl. in W.; swl. in A.; zll. in Bzl.; F. 257 bis 258°, Lsg. in alkoh. Lauge fuchsinrot, nach Zusatz von wenig W. rotviolett u. wird durch mehr W. gefällt. — *Tetranitroderivat*, $C_{25}H_{15}O_8N_8$ = VI, B. Durch Eintragen von 3 g Diphenyldihydroacridin in 12 ccm HNO_3 + 20 ccm Eg.; orangegelbe Nadeln aus Bzl.-A.; gelbes Pulver, unl. in W. und k. A.; wl. in Bzl., A.; besser l. in alkoholhaltigem Bzl., Lsg. in alkoh. Lauge rot; F. ca. 180° unter Gasentw. — *Hexanitroverb.*, $C_{25}H_{13}O_{10}N_{10}$ = VII, erhalten durch Eintragen von 1 g Di- oder Trinitroverb. in 15 ccm HNO_3 ; gelbe Krystalle aus Eg.; unl. in k. A. u. k. Bzl., etwas l. in der Hitze, etwas mehr l. in sd. Eg. Alkoh. Lauge löst rot; F. 317—318° unter Zers. (Helv. chim. Acta 2. 315—23. 1/7. [8/4.] Chem. Lab. Univ. Lausanne.)

SCHÖNFELD.

Biman Bihari Dey und Mahendra Nath Goswami, ψ -1,8-Isonaphthoxazone. Bei der Einw. von Glycerin und H_2SO_4 auf 6-Nitrocumarin entsteht im Sinne der SKRAUPschen Synthese ψ -1,8-Isonaphthoxazon (I), indem offenbar aus Glycerin entstandener Allylkalkohol die Nitroverb. zum Amin reduziert, das sich mit dem gleich-

zeitig gebildeten Acrolein kondensiert, worauf die Rk. ihren gewöhnlichen Verlauf nimmt. Die ψ -Naphthoxazone haben im wesentlichen die Eigenschaften der Chinoline, nur sind sie in h. Alkalien unter Hydrolyse des Pyronringes I.; die freien Säuren sind jedoch nicht beständig. Bei der Reduktion wird der Pyridinkern zuerst hydriert, dessen Existenz durch die B. von Chinolin bei der Zn-Staubdest. bewiesen wird. Neben der Formel I. kommt auch II. in Frage; eine sichere Entscheidung zwischen beiden konnte nicht getroffen werden, da die Synthese von II. aus 6-Amino-7-methyleumarin und Glyoxal nicht gelang, doch spricht die Tatsache, daß die 7-Methylgruppe die B. des Pyridinkernes nicht craschwert oder gar verhindert, zugunsten von I. Die Konstitution von ψ -Benzo-1,8-isonaphthoxazon, das aus 1,2- α -Naphthapyron erhalten wurde, kann nur III. sein.



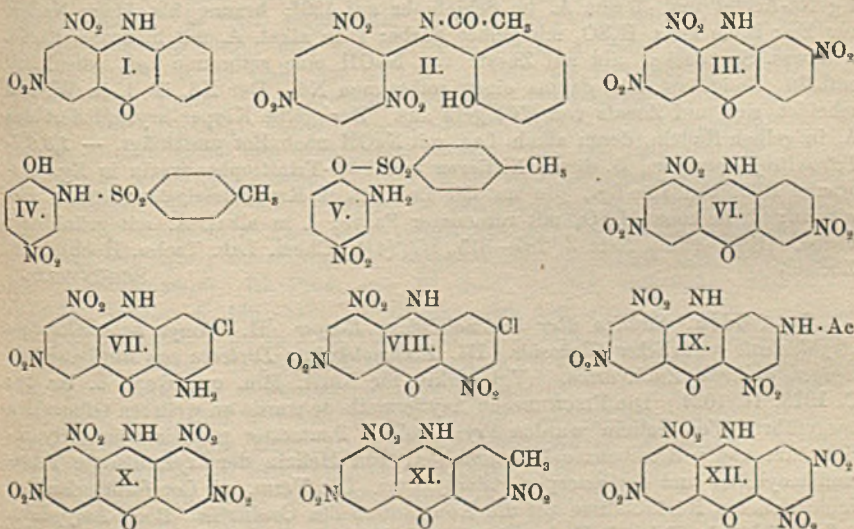
Experimentelles. ψ -1,8-Isonaphthoxazon, $C_{12}H_7O_2N$ (I.), aus 16 g 6-Nitrocumarin, 19 ccm Glycerin und 17 g H_2SO_4 bei 5–6 stdg. Erhitzen auf 160–170° nach vorherigem Erhitzen bis zum Eintritt der stürmischen Rk., schwach gelbe Nadeln aus verd. A., F. 232° (unkorr.), ll. in A., Ä., Chlf., die Lsgg. in verd. H_2SO_4 und HCl fluorescieren bläulich; die Lsg. in sd. verd. NaOH ist tiefgelb, beim vorsichtigen Neutralisieren scheidet sich der Stoff wieder ab. — $(C_{12}H_7O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbbraune Nadeln mit $1H_2O$. — Pikrat, gelbes Krystallpulver, F. 212°. — Jodmethylat, $C_{13}H_{10}O_2NJ$, scharlachrote Tafeln aus W., F. 246°, l. in W. mit schwachgelber Farbe, die Lsg. in h. Xylol ist dunkelrot und fluoresciert violett, unl. in den gewöhnlichen organischen Fll. — Jodäthylat, $C_{14}H_{12}O_2NJ$, orangefarbene Krystalle aus W., F. 206°, die rotviolette Lsg. in Xylol fluoresciert stark rot. — Jod-n-butylat, $C_{16}H_{16}O_2NJ$, dunkelgelbes Pulver, F. 209° (Zers.). — Jodamylat, $C_{17}H_{18}O_2NJ$, gelbes Pulver, F. 210° (Zers.). — Bromallylat, $C_{15}H_{12}O_2NBr$, weiße Nadeln, F. 320° (Zers.). — Chlorbenzylat, $C_{13}H_{14}O_2NCl$, farblose Nadeln aus W., F. 265°. — Bromphenylacetyl, $C_{20}H_{14}O_2NBr$, $C_{20}H_{14}O_2NBr$, gelbliches Krystallpulver, F. 350° (Zers.). — 5,6,7,8-Tetrahydro- ψ -1,8-isonaphthoxazon, $C_{13}H_{11}O_2N$, aus 2 g ψ -1,8-Isonaphthoxazon in 30 ccm konz. HCl und 5 g gekörntem Sn bei 6–8 stdg. Kochen, goldgelbe Nadeln aus W., F. 148°, zl. in h. W. — N-Nitrosoderivat, $C_{13}H_{10}O_2N_2$, fast farblose Nadeln aus A., F. 175°. — Benzoylderivat, $C_{15}H_{12}O_2N$, farblose Tafeln, F. 252°, wl. in A.

9-Methyl- ψ -1,8-isonaphthoxazon, $C_{13}H_9O_2N$, aus 6-Nitro-7-methylcumarin wie die unsubstituierte Verb., farblose Nadeln aus verd. A., F. 200°. — Pikrat, Nadeln, F. 209°. — 5,6,7,8-Tetrahydro-9-methyl- ψ -1,8-isonaphthoxazon, $C_{15}H_{13}O_2N$, aus dem Methylisonaphthoxazon durch Reduktion mit Sn und konz. HCl, goldgelbe Nadeln, F. 180°. — N-Nitrosoderivat, $C_{15}H_{12}O_2N_2$, farbloses Krystallpulver, F. 155°. — 4,9-Dimethyl- ψ -1,8-isonaphthoxazon, $C_{14}H_{11}O_2N$, aus 6-Nitro-4,7-dimethylcumarin beim Erhitzen mit Glycerin und H_2SO_4 , Nadeln aus A., F. 238°. — Ferrocyanid, rote Prismen, zers. sich oberhalb 300°. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 197°. — Jodmethylat, $C_{15}H_{14}O_2NJ$, dunkelbraune Nadeln aus W., F. 195°. — 5,6,7,8-Tetrahydro-4,9-dimethyl- ψ -1,8-isonaphthoxazon, $C_{14}H_{13}O_2N$, gelbe Nadeln aus A., F. 190°, unl. in h. W. — N-Nitrosoderivat, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, farbloses Pulver, F. 161°. — ψ -Benzo-1,8-isonaphthoxazon, $C_{16}H_9O_2N$ (III.), aus 6-Nitro-1,2- α -naphthapyron

beim Erhitzen mit Glycerin und H_2SO_4 , gelbliche Nadeln, F. 243°. — 6-Nitro-1,2- α -naphthapyron, $C_{13}H_7O_4N$, aus 1,2- α -Naphthapyron in Eg. beim Nitrieren mit HNO_3 und H_2SO_4 , gelbliche Warzen aus Eg., F. 197°. — 4-Methyl- ψ -benzo-1,8-isonaphthoxazon, $C_{17}H_{11}O_2N$, aus 6-Nitro-4-methyl-1,2- α -naphthapyron beim Erhitzen mit Glycerin und H_2SO_4 , gelbliche Nadeln, F. 234°. (Journ. Chem. Soc. London 115. 531—41. Mai. [15/3.] Calcutta. Presidency College. Org.-chem. Lab.) FRANZ.

Emil Misslin und Adolf Bau, *Über Derivate des 1,3-Dinitrophenoxazins*.
 1,3-Dinitrophenoxazin, $C_{12}H_6O_4N_2$ = I., erhalten durch Versetzen von 24,3 g 2,4,6-Trinitroanisol u. 10,9 g o-Aminophenol in A. bei 70° mit 5,6 g KOH in A., braune Krystalle aus Nitrobenzol; rote Nadeln aus Eg.; F. 215°; schwer l. in k. A., besser in sd. A. mit gelber Farbe. Die k., alkoh. Suspension gibt mit KOH eine violette Lsg., aus der verd. H_2SO_4 das Dinitrophenoxazin als braunen Nd. fällt. Lsg. in H_2SO_4 rot, dann violett und blau. Die Verb. I. entsteht ferner durch Kochen von 1 g p-Toluolsulfosäureester des 2,4,6-Trinitro-2'-oxydiphenylamins ($C_{19}H_{14}O_6N_2S$, erhalten durch 6-stdg. Kochen von 2,5 g 2,4,6-Trinitroanisol u. 2,7 g o-Aminophenol-p-toluolsulfosäureester in A. in Ggw. von Na-Acetat; gelbe Nadeln aus Eg.; F. 202°) mit alkoh. KOH. Drittens kann 1,3-Dinitrophenoxazin erhalten werden durch Versetzen von 0,5 g 2,4,6-Trinitro-2'-oxy-N-acetyldiphenylamin = II. (erhalten durch Versetzen von 7,5 g o-Acetylaminophenol in A. bei 10° mit alkoh. KOH u. Zugabe von 12,5 g Pikrylchlorid; gelbe Krystalle aus A.; F. 165°; spaltet beim Erwärmen in Eg. + HCl die Acetylgruppe ab unter B. von Pikryl-o-aminophenol, orange Nadeln aus Eg., F. 173° unter Zers.) mit 0,5 g NH_3 . — 1,3-Dinitro-7-chlorphenoxazin, $C_{12}H_{10}O_4N_2Cl$, B. 1. aus molekularen Mengen 2,4,6-Trinitroanisol, 4-Chlor-2-aminophenol und KOH in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Rote Nadeln; schwer l. in k., besser, mit gelber Farbe, in sd. A.; l. in konz. H_2SO_4 mit Bordeauxfarbe und wird auf Wasserzusatz ausgeschieden. Die k., alkoh. Suspension färbt sich auf Zusatz von KOH oder NaOH violett. 2. 1 g p-Toluolsulfosäureester des 2,4,6-Trinitro-5'-chlor-2'-oxydiphenylamins, $C_{19}H_{13}O_6N_2HClS$ (erhalten durch Erhitzen von 15 g 4-Chlor-2-aminophenol-p-toluolsulfosäureester mit 12,2 g 2,4,6-Trinitroanisol u. 5 g Na-Acetat in A.; gelbe Krystalle aus Eg.; F. 210°. — 4-Chlor-2-aminophenol-p-toluolsulfosäureester wird dargestellt durch Reduktion von 2-Nitro-4-chlor-p-toluolsulfosäureester mit $SnCl_2$ + HCl oder aus 4-Chlor-2-aminophenol u. p-Toluolsulfchlorid mit überschüssigem KOH bei 60°; Krystalle aus A.; F. 115°) in 70 ccm A. suspendiert, wird durch Zusatz von 1 g alkoh. KOH gel. und bei 50° stehen gelassen. — 1,3,7-Trinitrophenoxazin (III.), B. aus 2,4,6-Trinitroanisol, 4-Nitro-2-aminophenol u. KOH; rote Nadeln aus Eg. oder Nitrobenzol; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbbraun, auf Zusatz von W. wieder fällbar; bordeauxfarben l. in alkal. A. Vers. aus 2,4,6-Trinitroanisol oder Pikrylchlorid und 4-Nitro-2-aminophenol-p-toluolsulfosäureester den p-Toluolsulfosäureester des 2,4,6,5'-Tetranitro-2'-oxydiphenylamins zu bilden, aus dem mittels KOH das gleiche 1,3,7-Trinitrophenoxazin erhalten werden müßte, waren erfolglos. — 4-Nitro-2-aminophenol-p-toluolsulfosäureester (IV.) bildet sich neben der p-Toluolsulfosäureverb. (V.), wenn p-Toluolsulfchlorid in molekularem Verhältnis auf die wss. Lsg. des Alkalisalzes von 4-Nitro-2-aminophenol bei 40—90° einwirken. Die durch Kochen des Prod. mit Sodalsg. aus dem Filtrat abgeschiedene Verb. V. bildet Krystalle aus Eg., F. 128°. Verb. IV. bildet gelbliche Nadeln aus Eg. oder A.; F. 122°. Einheitlich erhält man IV., wenn man p-Toluolsulfchlorid und 4-Nitro-2-aminophenol in Aceton mit überschüssigem Alkali bei mäßiger Temp. einwirken läßt. — 1,3-Dinitro-7-acetaminophenoxazin, $C_{14}H_{10}O_6N_2$, entsteht, wenn die h., alkoh. Lsg. des 4-Acetamino-2-aminophenols (0,8 g) mit 1,6 g 3,5-dinitro-4,4'-dimethoxychinolnitrosäurem Kalium kurze Zeit erwärmt wird; braune Nadeln aus Eg.; rot l. in konz. H_2SO_4 , Wasserzusatz erzeugt einen braungelben

Nd.; die alkoh. Suspension wird durch KOH violett gefärbt. — *1,3,6-Trinitrophenoxazin* = VI. (vgl. KEHRMANN, SAAGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 475; C. 1903. I. 650), erhalten durch Versetzen der 70° w., alkoh. Lsg. von 12,2 g 2,4,6-Trinitroanisol und 7,7 g 5-Nitro-2-aminophenol mit 3 g KOH in A.; tiefrote Krystalle aus Nitrobenzol oder Eg.; ll. in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe, daraus durch W. fällbar; die alkoh. Suspension wird durch Alkali blau gefärbt. — *5-Nitro-2-aminophenol-p-toluolsulfosäureester*, B. aus p-Toluolsulfochlorid u. Nitroaminophenolalkali bei 60–70°; gelbe Krystalle aus A. oder Eg.; F. 185°. Reagiert nicht mit Pikrylchlorid oder 2,4,6-Trinitroanisol unter B. des Diphenylaminderivats. — *1,3-Dinitro-5-amino-7-chlorphenoxazin*, C₁₃H₇O₅N₄Cl = VII., erhalten durch Kondensation von 2,6-Diamino-4-chlorphenol mit 2,4,6-Trinitroanisol in A. in Ggw. von KOH bei 70°. Rotbraune Nadelchen aus Eg.; gelbbraun l. in konz. H₂SO₄; die alkoh. Suspension wird durch KOH violett. — *1,3-Dinitro-5,7-dichlorphenoxazin*, C₁₂H₅O₅N₂Cl₂, erhalten durch Versetzen von 2,1 g 4,6-Dichlor-2-aminophenolchlorhydrat (B. durch Reduktion von 4,6-Dichlor-2-nitrophenol mit SnCl₂ + HCl) und 2,4,6-Trinitroanisol in A. bei 40° mit 3 g Soda. Die Reaktionsmasse wird bei 50° mit 2 g KOH in A. behandelt. Rotbraune Krystalle aus Eg.; swl. in konz. H₂SO₄ mit violetter Farbe; violett l. in alkal. Alkohol. — *1,3-Dinitro-5,7-dibromphenoxazin*, C₁₂H₅O₅N₂Br₂, B. analog aus Dibromaminophenolchlorhydrat; rotbraune Nadeln aus Eg.; swl. in konz. H₂SO₄ mit blauer Farbe; violett l. in alkal. A.



1,3,5-Trinitro-7-chlorphenoxazin = VIII. B. analog aus 2,4,6-Trinitroanisol u. 4-Chlor-6-nitro-2-aminophenol; braune Krystalle aus Eg.; l. braunorange in konz. H₂SO₄, auf Wasserzusatz scheiden sich gelborange Flocken aus; violett l. in alkal. A. — *1,3,7-Trinitro-5-aminophenoxazin*, C₁₂H₇O₇N₅, B. analog aus 2,6-Diamino-4-nitrophenol in h. A. mit 3,5-dinitro-4,4'-dimethoxychinolnitrosäurem Kalium; rote Nadelchen aus Nitrobenzol; braungelb ll. in konz. H₂SO₄; die alkoh. Suspension geht auf Zusatz von KOH unvollständig mit braunroter Farbe in Lsg. Kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat verwandelt es in *1,3,7-Trinitro-5-acetaminophenoxazin*. Am besten gelang die Darst. dieser Acetylverb., als 4,2 g 4-Nitro-6-acetamino-2-aminophenol mit 6,2 g 3,5-dinitro-4,4'-dimethoxychinolnitrosäurem K in A. aufgeköcht wurden. Braungelbe Blättchen aus Eg.; ll. in konz.

H_2SO_4 mit orangegelber Farbe, beim Erwärmen tritt Verseifung ein; teilweise l. in alkal. A. mit violetter Farbe. — *1,3,7-Trinitro-5-chlorphenoxazin*, $C_{12}H_5O_7N_3Cl$, B. analog durch Kondensation von 4-Nitro-6-chlor-2-aminophenol und 2,4,6-Trinitro-anisol in A. mittels KOH; braune Krystalle aus Eg.; ll. in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe; l. in alkal. A. mit violetter Farbe. — *1,3,5-Trinitro-7-acetaminophenoxazin* = IX., erhalten durch Erhitzen von 4-Acetamino-6-nitro-2-aminophenol mit 3,5-dinitro-4,4'-dimethoxychinolnitrosäurem K in A.; rotbraune Nadeln aus Eg.; braunorange l. in konz. H_2SO_4 ; l. in alkal. A. mit violetter Farbe. — *1,3,6-Trinitro-7-chlorphenoxazin*, $C_{12}H_5O_7N_3Cl$. B. 1. Durch Kondensation von 4-Chlor-5-nitro-2-aminophenol mit 2,4,6-Trinitroanisol. 2. Durch Zutropfen von HNO_3 zu 1,3-Dinitro-7-chlorphenoxazin in Eg.; rote Nadeln aus Eg., welche Eg. gebunden enthalten; ll. in konz. H_2SO_4 mit blauroter Farbe; die alkoh. Suspension färbt sich mit KOH blau, Säure scheidet daraus einen orangen Nd. aus. — *1,3,6,8-Tetranitrophenoxazin*, $C_{12}H_5O_8N_4$ = X., B. durch Zufießen von HNO_3 (1,52) zu 1,3,6-Trinitrophenoxazin in Eg.; rote Nadeln aus Eg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blau-purpurfarbig; l. in alkal. A. mit grünblauer Farbe. — *1,3,6-Trinitro-7-methylphenoxazin*, $C_{13}H_7O_7N_3$ = XI., B. durch Kondensation von 2,4,6-Trinitroanisol mit 5-Nitro-2-amino-p-kresol in A. in Ggw. von KOH; rotbraune Nadeln aus Eg.; braunrot ll. in konz. H_2SO_4 . KOH verwandelt die alkoh. Suspension in eine blaue Lsg. — *1,3,5,7-Tetranitrophenoxazin* (XII.), erhalten durch Erhitzen von 2,5 g 2,4,6-Trinitroanisol, 2 g Pikraminsäure, 1 g Na-Acetat und 40 ccm A. im Schießrohr auf 130° ; braune bis blaue Nadeln aus Eg.; ll. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; l. in alkal. A. mit blauroter Farbe. Die wss. Suspension gibt auf Zusatz von NaOH eine rotbraune Lsg., die Nitrit enthält. Essigsäure fällt daraus einen rotbraunen Nd. Der Nd. ist l. in W. und scheidet sich auf Zusatz von HCl gelb aus. Der gelbe Körper krystallisiert aus A. in gelben Nadeln, deren alkoh. Lsg. mit NaOH nach Rot umschlägt. — *1,3,6,7-Tetranitrophenoxazin*, B. durch Nitrieren von 1,3,7-Trinitrophenoxazin in Eg.; rotbraune Blättchen aus Eg., die an der Luft durch Krystallessigsäureverlust verwitern; ll. in konz. H_2SO_4 mit rotoranger Farbe; l. in alkal. A. mit grünblauer Farbe. (Helv. chim. Acta 2. 285—315. 1/7. [4/4.] Chem. Lab. Techn. Hochschule, Zürich.)

SCHÖNFELD.

Sven Odén, *Studien über hochmolekulare Körper*. II. *Einige hochmolekulare Acylderivate natürlicher Glucoside*. III. *Hochmolekulare Derivate von Raffinose und einigen anderen Zuckerarten*. (Vgl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 6. Nr. 18; C. 1918. II. 1034.) Die FISCHERSche Acyliermethode wurde an weiteren Glucosiden ausgeführt. Von Salicin wurden krystallisierte Pentaester mit Zimtsäure, Hydrozimtsäure und p-Brombenzoesäure erhalten, von Helicin der krystallisierte Tetracinnamoyl ester und der amorphe Palmityl ester. Die Verss. mit Coniferin erlaubten keine sicheren Rückschlüsse auf die Konstitution des Coniferins. Beim Amygdalin ließen sich sämtliche 7 Hydroxylgruppen glatt acylieren. Vf. erhielt das Hexabenzoat, krystallinische Ester mit p-Chlorbenzoesäure und p-Brombenzoesäure und amorphe Prodd. mit Anis- und Stearinsäure. Beim Phlorrhizin wurden mit p-Brombenzoylchlorid die 4 Hydroxylgruppen im Glucoseresat und auch die 3 freien Hydroxyle im Phloretinrest esterifiziert. Auch Sulfonsäurederivv. von Zuckerarten wurden dargestellt, doch verlief die Rk. hier weniger glatt. Diese Derivv. sind leicht zerstäubend und bestehen u. Mk. aus kleinen, stark lichtbrechenden Glaskugeln.

Pentacinnamoylsalicin, $C_{12}H_{13}O_7(CH:CHC_6H_5CO)_5$. Darst.: Salicin, in Chlf. suspendiert, wurde mit Zimtsäurechlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt (ansteigend bis 40°) und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Filzartige Büschel von feinen Nadeln (aus sd. A.) F. 173° , ll. in Chlf. und Pyridin, zl. in Bzl., Ä. u. Essig-

äther, swl. in CS_2 , Lg. und Eg. $[\alpha]_D^{10} = 46,5^\circ$. — *Pentahydrocinnamoylsalicin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_7(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_5$. Darst.: Salicin, in Chlf. suspendiert, wurde mit Zimtsäurechlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Lange, prismatische Nadeln (aus verd. Lsg. in A.) F. 58° , ll. in Chlf., Bzl., CS_2 , Aceton und Pyridin, zl. in Ä. und sd. A., sowie Essigäther, swl. in W. u. Lg. $[\alpha]_D^{18} = -3,5^\circ$. — *Penta-p-brombenzoylsalicin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_7(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCO})_5$. Darst.: Salicin, in Chlf. suspendiert, wurde mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Feine Nadeln (aus sd. A.), F. 158° , ll. in Chlf., Bzl. und Aceton, zl. in CS_2 , Ä., sd. A. u. Essigäther, swl. in W., Eg. und Lg. $[\alpha]_D^{10} = 30,2^\circ$. — *Tetracinnamoylhelicin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5\text{CO})_4$. Darst.: Helicin, in Chlf. suspendiert, wurde mit Zimtsäurechlorid und Chinolin geschüttelt und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Prismatische Nadeln (aus A.), F. 176° , ll. in Chlf., Bzl., sd. Aceton, wl. in CS_2 , k. Ä., Eg., Essigäther und sd. A. swl. in Lg., k. A. und W. $[\alpha]_D^{16} = 77,3^\circ$. — *Tetracinnamoylhelicin-p-bromphenylhydrazon*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{N}:\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5\text{CO})_4$. Darst.: Tetracinnamoylhelicin, in Bromoform gelöst, wurde mit p-Bromphenylhydrazin, in Bromoform + A. gelöst, 1 Stde. lang erwärmt. Nach Ausscheidung des überschüssigen Bromphenylhydrazins und Einengung der Lsg. durch Ausfrieren des Bromoforms wurde das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Körniges, gelbes Pulver, an der Luft verharzend. — *Tetrapalmitylhelicin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO})_4$. Darst.: Helicin, in Chlf. suspendiert, wurde mit Palmitylchlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Amorph (aus Aceton), F. 68° , ll. in Chlf. und CS_2 , zl. in Bzl., sd. Lg. und Aceton, swl. in A., Eg. und Pyridin. — *Tetrapalmitylhelicin-p-bromphenylhydrazon*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{N}:\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO})_4$. Darst.: Tetrapalmitylhelicin und p-Bromphenylhydrazin wurden in Chlf. gelöst und nach Zusatz von A. 1 Stde. lang erwärmt. Vgl. Cinnamoylderivat, F. 45° (aus Aceton), zl. in k. A. — *Pentacinnamoylconiferin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_8(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5\text{CO})_5$. Darst.: Coniferin, in Chlf. suspendiert, wurde mit Zimtsäurechlorid und Chinolin 6 Tage lang geschüttelt ($40-60^\circ$). Nach Ausfällung des Chinolins mit H_2SO_4 wurde mit W. ausgeschüttelt, getrocknet und unter Zusatz von A. eingedampft, Rk.-Prod. aus W. + A. + Chlf. ausgefällt. Gelbliches, amorphes Pulver, F. $145-147^\circ$, ll. in Chlf., Bzl. und w. Aceton, zl. in Pyridin, CS_2 und Essigäther, wl. in k. Ä., Lg. und A. — *Tetrastearylconiferin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_8\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_4$. Darst.: Coniferin, in Chlf. suspendiert, wurde mit Stearylchlorid und Chinolin 7 Tage lang geschüttelt ($40-60^\circ$) und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. F. $69-70^\circ$, ll. in Chlf. und Bzl., zl. in CS_2 u. w. Aceton, wl. in A., Ä. u. Lg. — *Heptabenzoylelmygdalin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{NO}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_7$. Darstellung: Amygdalin, in Chlf. suspendiert, wurde mit Benzoylchlorid und Chinolin 10 Stdn. lang geschüttelt und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Lockere, weiße Nadeln (aus A. + Chlf.), F. 218° , $[\alpha]_D^{18} = -10,5^\circ$, ll. in Chlf., Bzl., Pyridin, Aceton, zl. in CS_2 , Essigäther und sd. Ä., wl. in Eg. und Aceton. — *Hepta-p-chlorbenzoylelmygdalin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{NO}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCO})_7$. Darst.: Amygdalin, in Chlf. suspendiert, wurde mit p-Chlorbenzoylchlorid und Chinolin 4 Tage lang geschüttelt ($40-60^\circ$) und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 234° , ll. in Bromoform, Chlf., Bzl. zl. in CS_2 , Pyridin und sd. Aceton, wl. in Essigäther und Ä. — *Hepta-p-brombenzoylelmygdalin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{NO}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCO})_7$. Darst.: Amygdalin, in Chlf. suspendiert, wurde mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin geschüttelt und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Fadenartige Nadeln (aus Bromoform), F. 229° , ll. in Bromoform und Bzl., zl. in Chlf. u. Aceton. — *Heptaanisoylmygdalin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{NO}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{CO})_7$. Darst.: Amygdalin, in Chlf. suspendiert, wurde mit Anissäurechlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Weißes Pulver (aus A. + Ä.), F. 110° , $[\alpha]_D^{20} = +13,2^\circ$, ll. in Chlf., Bzl., Pyridin, Aceton und

Eg., zl. in Ä., wl. in Lg., CS₂ und A. — *Heptastearylamygdalin*, C₃₀H₅₀NO₁₁·(C₁₇H₃₃CO)₇. Darst.: Amygdalin, in Chlf. suspendiert, wurde mit Stearylchlorid und Chinolin geschüttelt (40°) und das Rk.-Prod. mit A. ausgefällt. Amorphes Pulver (aus A. + Ä.), F. 92°, [α]_D^{16,5} = -8,40°, ll. in Chlf., Bromoform und w. Bzl., zl. in CS₂, sd. Ä. und Aceton, wl. in Lg., Eg. u. A. — *Hepta-p-brombenzoylphlorrhizin*, C₂₁H₁₇O₁₀(C₆H₄BrCO)₇. Darst.: Phlorrhizin, in Chlf. suspendiert, wurde mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin geschüttelt und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Amorph., F. 130° (aus Chlf. + A. und Ä. + A.), [α]_D¹⁶ = +19,5°, ll. in Chlf., Bzl., Aceton, CS₂, Essigäther zl. in Ä., wl. in A., Lg. und Eg. — *Heptapalmitylphlorrhizin*, C₂₁H₁₇O₁₀(C₁₅H₃₁CO)₇. Darst.: Phlorrhizin, in Chlf. suspendiert, wurde mit Palmitylchlorid und Chinolin geschüttelt und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt, F. 51° (aus Ä.), [α]_D^{16,5} = -9,05°, ll. in Chlf., Bzl., CS₂, zl. in Aceton, sd. A., Lg., wl. in Eg. und Essigäther. — *Tetra-β-naphthalinsulfosäure-α-methyl-d-glucosid*, C₆H₇O₆OCH₂(C₁₀H₇SO₂)₄. Darst.: Methyl-d-glucosid, in Chlf. suspendiert, wurde mit β-Naphthalinsulfochlorid und Chinolin geschüttelt. Nach dem Ausschütteln mit H₂SO₄ und dem Trocknen mit Na₂SO₄ wurde das Chlf. verdampft. Weißes, amorphes Pulver (aus Aceton + A.), F. 147°, ll. in Chlf., Aceton, unl. in Bzl. — *Tetra-(α-bromcampher-π-sulfosäure)-α-methyl-d-glucosid*, C₆H₇O₆OCH₂(C₁₀H₁₅OBrSO₂)₄. Darst.: Methyl-d-glucosid, in Chlf. suspendiert, wurde mit α-Bromcampher-π-sulfochlorid geschüttelt u. das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Weißes Pulver (aus A.), F. 150,5°, [α]_D²³ = +128,2°, ll. in Chlf., Aceton, sd. Ä., zl. in Bzl. und w. A., unl. in W. — *Tetra-(α-bromcampher-π-sulfosäure)-2,4,6-tribromphenol-d-glucosid*, C₁₈H₉O₆Br₃(C₁₀H₁₄OBrSO₂)₄. Darst.: 2,4,6-Tribromphenol-d-glucosid, in Chlf. suspendiert, wurde mit α-Bromcampher-π-sulfochlorid geschüttelt (60°) u. das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Amorphes Pulver. Sehr leicht elektrisch, F. 181°, [α]_D²⁰ = +75,1°, ll. in k. Ä., Aceton, Chlf., zl. in A. — *Tetrapalmityl-α-methyl-d-glucosid*, C₆H₇O₆CH₂(C₁₅H₃₁CO)₄. Darst.: Methyl-d-glucosid, in Chlf. suspendiert, wurde mit Palmitylchlorid und Chinolin geschüttelt und nach dem Verdampfen des Chlf. der Rückstand mit k. Ä. digeriert. Nadeln, F. 69°, [α]_D¹⁸ = +46,9°, ll. in Chlf., Bzl., CS₂, zl. in sd. Ä. und Aceton, wl. in Lg. und A.

Weiterhin hat Vf. nach der gleichen Methode vollständig acylierte Derivate von Raffinose dargestellt, doch geht die Lsg. des Kohlenhydrates hier langsamer vonstatten (3—4 Tage, 50°). Auch von Saccharose, Dulcitol, Mannit und Inositol wurden Derivate dargestellt.

Hendekabenzoylraffinose, C₁₈H₂₁O₁₆(C₆H₅CO)₁₁. Darst.: Raffinose, in Chlf. suspendiert, wurde mit Benzoylchlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt (30°) und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Weißes Pulver (aus A.), F. 113°, [α]_D^{20,5} = +106,8°, ll. in Chlf., Ä., Aceton, Bzl., sd. A. und Methylalkohol, wl. in sd. W. — *Hendeka-p-chlorbenzoylraffinose*, C₁₈H₂₁O₁₆(C₆H₄ClCO)₁₁. Darst.: Raffinose, in Chlf. suspendiert, wurde mit p-Chlorbenzoylchlorid und Chinolin 20 Stdn. lang geschüttelt und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Lockeres Pulver (aus Chlf. + A.), F. 130—132°, [α]_D¹⁸ = 96,8°, ll. in Chlf., Bzl., Pyridin, Aceton, zl. in Ä. u. Essigäther, wl. in Lg. und A. — *Hendeka-p-brombenzoylraffinose*, C₁₈H₂₁O₁₆(C₆H₄BrCO)₁₁. Darst.: Raffinose, in Chlf. suspendiert, wurde mit p-Brombenzoylchlorid u. Chinolin 2 Tage lang geschüttelt (30°) und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Weißes Pulver (aus Ä. + A.), F. 138°, [α]_D¹⁸ = 85,2°, ll. in Bzl., Chlf., Pyridin, Essigäther, l. in Aceton u. sd. Ä., zl. in A. — *Hendekapalmitylraffinose*, C₁₈H₂₁O₁₆(C₁₅H₃₁CO)₁₁. Raffinose, in Chlf. suspendiert, wurde mit Palmitylchlorid und Chinolin 4 Tage lang geschüttelt (60°) und Rk.-Prod. mit A. ausgefällt. Weißes Pulver (aus Ä. + A.), ll. in Chlf., Bzl., Essigäther, zl. in sd. Ä., wl. in A. und Aceton, F. 52—53°. [α]_D^{20,5} = +31,8°. — *Hendekastearylraffinose*, C₁₈H₂₁O₁₆(C₁₇H₃₃CO)₁₁. Darst.: Raffinose, in Chlf. suspendiert, wurde mit Stearylchlorid und Chinolin 4 Tage lang ge-

schüttelt (60°) und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Pulver (aus Ä. + A.), F. 63°, $[\alpha]_D^{20} = +28,3^{\circ}$. Löslichkeit ähnlich der des Palmitylkörpers. — *Hendekacerotylraffinose*, $C_{18}H_{31}O_{16}(C_{23}H_{51}CO)_{11}$. Darst.: Raffinose, in Chlf. suspendiert, wurde mit Cerotylchlorid und Chinolin 5 Tage lang geschüttelt (30—70°) und das Rk.-Prod., das sich teilweise von selbst ausschied, mit A. weiter ausgefällt. F. 68° (aus Chlf.). Amorph, l. in Chlf. u. Bzl. — *Hendekahexabromstearylraffinose*, $C_{18}H_{21}O_{16}(C_{17}H_{29}BrCO)_{11}$. Darst.: Raffinose, in Chlf. suspendiert, wurde mit Hexabromstearylchlorid und Chinolin geschüttelt (wie Cerotylderivat). Schwach gelbliches, amorphes Pulver (aus Chlf. + A.), F. 147—148°. — *Hendeka- β -naphthalinsulfosäureraffinose*, $C_{18}H_{21}O_{16}(C_{10}H_7SO_2)_{11}$. Darst.: Raffinose, in Chlf. suspendiert, wurde mit β -Naphthalinsulfochlorid und Chinolin 75 Stdn. lang geschüttelt (40°) und nach dem Filtrieren mit verd. H_2SO_4 , K_2CO_3 -Lsg. und W. ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit festem Na_2SO_4 wurde das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt (—15°). Gelbliches, amorphes Pulver (mit A. aus Chlf. ausgefällt), F. 126°, ll. in Chlf., Aceton und Eg., wl. in A. und Bzl. — *Octocinnamoylsaccharose*, $C_{12}H_{14}O_{11}$. (CH:CH·C₆H₅CO)₈. Darst.: Saccharose, in Chlf. suspendiert, wurde mit Zimtsäurechlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt (40°) und das Rk.-Prod. mit A. ausgefällt, F. 87—88° (aus Chlf. + A.), $[\alpha]_D^{18} = +12,5^{\circ}$, ll. in Chlf., Bzl., Essigäther, Pyridin und Aceton, zl. in Ä. und CS₂, wl. in A. und Lg. — *Octo-p-brombenzoylsaccharose*, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_6H_4BrCO)_8$. Darst.: Saccharose, in Chlf. suspendiert, wurde mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin 6 Tage lang geschüttelt (40—60°) und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Amorph (aus Ä. + A.), F. 114—117°, ll. in Chlf., Bzl., sd. Ä., wl. in sd. A. — *Hexa-p-chlorbenzoyldulcit*, $C_6H_5O_6(C_6H_4ClCO)_6$. Darst.: Dulcit, in Chlf. suspendiert, wurde mit p-Chlorbenzoylchlorid und Chinolin 8 Tage lang geschüttelt (ansteigend bis 60°), wobei das Rk.-Prod. sich ausschied im Gemisch mit p-Chlorbenzoesäureanhydrid, aus dem es mit Chlf. herausgelaut werden konnte. Kleine, tafelförmige Krystalle (aus Chlf.), F. 238°, zl. in sd. Bromoform. Opt.-inakt. — *Hexapalmityldulcit*, $C_8H_5O_6(C_{15}H_{31}CO)_6$. Darst.: Dulcit, in Chlf. suspendiert, wurde mit Palmitylchlorid und Chinolin 50° Stdn. lang geschüttelt (50°) und das Rk.-Prod. mit k. A. ausgefällt. Weißes Pulver (aus Ä. und A. + Chlf.), F. 74°, ll. in Chlf., zl. in Bzl., Pyridin, CS₂ und sd. Ä., wl. in Lg., Eg., Essigäther, k. Aceton und k. A. Opt.-inakt. — *Hexa-p-brombenzoyl-d-mannit*, $C_6H_5O_6(C_6H_4BrCO)_6$. Darst.: d-Mannit, in Chlf. suspendiert, wurde mit p-Brombenzoylchlorid u. Chinolin 8 Tage lang geschüttelt (40—70°), wonach das Rk.-Prod. zusammen mit p-Brombenzoesäureanhydrid ausfiel, von dem es durch Umkrystallisation aus Chlf. und Aceton getrennt wurde, F. 96°. War vielleicht ein Gemisch zweier Isomere, $[\alpha]_D^{18} = +29,6^{\circ}$, ll. in w. Chlf., zl. in w. Aceton und Bzl. — *Hexa-p-brombenzoyl-i-inosit*, $C_6H_5O_6(C_6H_4BrCO)_6$. Darst.: i-Inosit, in Chlf. suspendiert, wurde mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin 5 Tage lang geschüttelt (ansteigend bis 60°) und die danach beim Verdunsten des Chlf. sich abscheidenden Krystalle von Brombenzoylchlorid und Chinolinchlorhydrat abfiltriert. Die beim vollständigen Verdunsten des Chlf. zurückbleibende M. wurde in Chlf. wieder gelöst und mit A. ausgefällt. Kurze Prismen (aus Chlf. + A.), F. 264°. Auch amorph: F. 242—250°, ll. in Bzl. und Chlf. Opt.-inakt. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 15. 38 Seiten. 5/6. [April] 1918. Upsala, Chem. Lab. d. Univ.)

GÜNTHER.

Keita Shibata, Juji Shibata und Itizo Kasiwagi, Studien über Anthocyane. Farbänderungen der Anthocyane. Myricetin u. Myricitrin erhält man durch Extraktion der Rinde von *Myrica rubra* mit 80%ig. A. (5 l auf 1 kg Rinde). Man erwärmt, bis die Lsg. tief orange gefärbt ist. Der Extrakt wird stark eingedickt, wobei rohes Myricitrin auskrystallisiert. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus h. W. erhält man das Prod. rein. Myricetin resultiert durch Kochen des Myricitrins mit 1 bis

2%ig. HCl. Aus A. rein erhalten. Myricitrin gibt in alkohol. Lsg. mit Mg + Eg eine intensive Blaufärbung, während Myricetin eine Grünfärbung ergibt. Zwei- u. dreibasische Säuren ergeben rote Oxoniumsalze. Wasserzusatz ruft meist Rotfärbung hervor. *Quercetin* ergibt in gleicher Weise Grünfärbung, *Quercitrin* Purpurfärbung, desgl. *Rutin* u. *Chrysin*, *Kempferol* Rotfärbung und *Toringin* Scharlachfärbung. Zur Isolierung der grünen und blauen Farbstoffe werden 2 g Myricetin in 200 ccm absol. A. gelöst u. mit fein pulverisiertem Mg versetzt. Eg wird tropfenweise zugesetzt, zur Vermeidung von Erwärmung wird gekühlt. Nach Zugabe von 20 ccm Eg läßt man einige Zeit stehen und filtriert dann. Der grüne Farbstoff wird mit Ä. ausgefällt. Der filtrierte Nd. wird 5—6mal gewaschen. Der Farbstoff der Zus.: $C_{14}H_{11}O_8MgC_3H_5O_5[Mg(C_2H_3O_2)_2]_4$ stellt eine hygroskopische grüne, feste M. dar, in A. und W. mit grüner Farbe neutral l. — Auf analoge W. resultiert aus Myricitrin, einem Glucosid des Myricetins, ein grünblauer Glucosidfarbstoff der Zus. $C_{21}H_{31}O_{13}MgC_3H_5O_5[Mg(C_2H_3O_2)_2]_4$ l. in W., wl. in A. — Aus Myricetin resultiert bei Verwendung wasserfreier Reagenzien ein hellgrüner Farbstoff der Zus.: $C_{14}H_{11}O_8MgC_3H_5O_5[Mg(C_2H_3O_2)_2]_4$. In alkoholischer HCl geben beide Produkte aus Myricetin carminrote Lösungen, aus denen ein braunrotes krystallinisches Pulver ausfällt (Delphinidinchlorid). Wird bei der Reduktion an Stelle von Eg HCl verwendet, so erhält man aus Myricetin eine tiefgrüne Verb., die u. Mk. Prismen zeigt der Zus. $C_{13}H_{11}O_8MgCl$. l. in W. und A. Es ist eine Reihe von *Blütenfarbstoffen* (Lsgg. 1:5 in 80%ig. Spirit) mit Metallsalzen untersucht. In bezug auf die Einzelheiten der erhaltenen Färbungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 208—20. Febr. 1919. [20/9. 1918.] Tokyo [Japan]. Imperial Univ. of Tokyo, Botanical and Chemical Institutes.] STEINHORST.

E. Biochemie.

Raphael Dubois, *Symbioten, Vacuoliden, Mitochondrien und Leuciten*. Vf. verweist gegenüber Zitaten von PORTIER darauf, daß er die zunächst 1887 als „Vacuoliden“ bezeichneten Gebilde längst mit den von SCHIMPER beschriebenen „Leuciten“ identisch gefunden hat, ebenso mit den Gebilden, die man damals „Plastidules“, „Bioblasten“, „Leukoplasten“ usw. nannte. Nichts anderes sind auch die „Mitochondrien“, und die neuerdings von REGAUD vorgeschlagenen Bezeichnungen „Electosomen“ und „Plastosomen“ dürften nur weitere unnötige Komplikationen in die schon genügend verwirrte Nomenklatur bringen. Auf die Frage, ob die Vacuoliden mit den „Symbioten“ PORTIERS in Beziehung gebracht werden können, soll besonders (C. r. soc. de biologie 82. 475; folgendes Ref.) eingegangen werden. (C. r. soc. de biologie 82. 473—75. 10/5.) SPIEGEL.

Raphael Dubois, *Sind die Vacuoliden Symbioten?* (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 473; vorst. Ref.) Vf. verweist darauf, daß er nicht, wie PORTIER angibt, die „Vacuoliden“ der leuchtenden Insekten usw. als symbiotische Leuchtbakterien aufgefaßt habe, vielmehr bei seinen Prüfungen einer solchen Auffassung zur gegenteiligen Überzeugung gelangt sei. (C. r. soc. de biologie 82. 475—77. 10/5.) SPIEGEL.

I. Pflanzenchemie.

G. Davis Buckner, *Die Wanderung der mineralischen Bestandteile der Jackbohne*. Die Jackbohne (*Canavalia ensiformis*) zeigt ein bemerkbares Zurückhalten von Ca, Mg, P und Si in den Samenlappchen während des Wachstums der Säm-

linge in destilliertem W. Das Ansammeln dieser mineralischen Bestandteile in den Blättern beruht, wie erwartet, auf der großen metabol. Aktivität u. der Verdampfung. In den Wurzeln werden die geringsten Mengen gefunden. Mit Ausnahme von Phosphor werden die gewanderten mineralischen Bestandteile in den Teilen gefunden, die die größten Oberflächen haben. Um äußere mineralische Bestandteile fernzuhalten, werden die Pflänzchen unter Glocken aus paraffiniertem Papier gehalten. (Vgl. BUCKNER, Journ. Agricult. Research 5. 449; C. 1916. I. 849.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 282—87. Febr. 1919. [5/12. 1918.] Lexington [Kentucky]. Kentucky Agric. Expt. Station.) STEINHORST.

Ferdinand Kryz, *Über das Verhalten des Farbstoffs der Beeren des wilden Efeus gegen Reagenzien*. Der rotviolette Farbstoff der Beeren des wilden Efeus zeigt gegen verschiedene Reagenzien ein im wesentlichen identisches Verhalten mit dem der Farbstoffe der Holunderbeeren und der Beeren des wilden Weins (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 87. 125; C. 1919. III. 495) der Efeufarbstoff dürfte daher ebenfalls in die Reihe der Anthocyanfarbstoffe zu stellen sein. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 22. 92—93. 15/6. Wien.) JUNG.

Lewis Davis und Harvey M. Merker, *Studien über Pepsin*. Teil I. Chemische Änderungen bei der Reinigung des Pepsins. Die Reinigung des Pepsins besteht anscheinend in der Entfernung von sekundären Proteinderivaten einschließlich der α -Aminosäuren. Calcium und Schwefel sind in dem gereinigten Prod. unverändert vorhanden, während der Gehalt an Phosphor verringert ist; Chloride werden völlig entfernt. Die optische Drehung des gereinigten Prod. ist die gleiche wie die des Rohprod. in wss. Lsg. Muster von hoher proteolytischer Stärke (1:40000) besitzen eine nahezu neutrale Rk. Pepsin erreicht die aktuellen Eigenschaften eines Proteins (möglicherweise eines Glykoproteins) mit steigender proteolytischer Aktivität. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 221—28. April 1919. [23/9. 1918.] Detroit [Michigan]. Research Lab. and the Dept. of Glandular Extrakte. PARKE, DAVIS & Co.) STEINHORST.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

H. Haehn, *Zur Kenntnis der Kartoffeldiastase der Knollen*. Es handelt sich um orientierende Verss. Bei 10-tägigem Lagern eines zentrifugierten Kartoffelsaftes im offenen Kolben bei Zimmertemp. im Sommer, bei Zimmerlicht, verringert sich die diastatische Kraft nur um 50%, was auf gute Resistenz des Enzyms hindeutet. Die Abnahme des Enzyms erfolgt in der ersten Zeit besonders schnell. Eine größere Menge Fluornatrium, 5%, hat keinen Einfluß auf die Diastase. In Anbetracht der größeren Mengen proteolytischer Enzyme und des langsamen Tempos der Vernichtung der Diastase möchte Vf. die Frage, ob die Zerstörung des Enzyms durch die proteolytischen Enzyme hervorgerufen wird, verneinen. Bei der Vers.-Anordnung könnte auch eine Oxydation die Vernichtung bewirken. Die Diastase scheint also keine gewöhnliche, verdauliche Eiweißverb. zu sein. Im Verlaufe des Lagervers. nimmt der Zuckergehalt zu. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 42. 241—42. 17/7. Berlin, Rohstoffabtlg. Inst. f. Gärungsgewerbe.) RAMMSTEDT.

M. Molliard, *Einwirkung der Mineralsäuren auf den Aschengehalt von Sterigmatocystis nigra*. Es ist bekannt, daß das Mycel des genannten Pilzes in sauren Nährböden ein besonderes Aussehen annimmt und steril bleibt, aber die dabei zu erwartenden chemischen Veränderungen sind bisher nicht untersucht. Bzgl. des

Aschengehalts zeigt sich während des ganzen Verlaufs der Entw. eine Verminderung. (C. r. soc. de biologie 82. 754—56. 28/6.) SPIEGEL.

W. Pfeiler, *Zur Herstellung von Bakteriennährböden mittels Dr. Eichloffs „Extrakt aus Magermilch“*. Die Herst. des genannten, dem LIEBIGSchen Fleischextrakt ähnelnden Präparates erfolgt nach einem besonderen Verf., das aus Magermilch einen die Milchsalze in konz. Form enthaltenden Sud u. durch dessen Eindickung den fertigen Extrakt liefert. Auf damit hergestellten gewöhnlichen oder differentialdiagnostischen Nährböden zeigten die meisten in den Laboratorien gezüchteten Bakterien genügendes, oft auch ihr charakteristisches Wachstum, das aber im allgemeinen bei verschiedenen pathogenen Mikroorganismen nicht ganz so üppig wie auf den sonst üblichen Nährböden war. Eine weitere Verbesserung des Extraktes ist daher erwünscht. Es sind auch bereits seitens des Deutschen Nährmittelwerks Dr. EICHOFF, G. m. b. H., in Greifswald nach etwas abgeänderten Verfahren hergestellte Extrakte (N. V., bezw. A. V.) von verschiedenem Salzgehalte gewonnen worden, mit oder ohne zugeknetetes Salz, von denen sich bisher N. V. II. ohne Salz am günstigsten erwies. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 298 bis 299. Bromberg, Kaiser WILHELMS-Inst. f. Landwirtsch., Abt. f. Tierhygiene.) SPIEGEL.

Waldemar Loewenthal, *Ein veränderlicher, Milchzucker spaltender Paratyphus-bacillus*. Von den aus einer Stuhlprobe auf der Drigalskiplatte blau gewachsenen Kolonien bildete eine aus Traubenzucker Gas, die andere nicht; jene wurde durch Paratyphus B-Serum agglutiniert, diese durch Typhusserum. Die danach zunächst zu stellende Diagnose wurde aber durch das Ergebnis der Untersuchung einer zugehörigen Blutprobe erschüttert, u. nähere Prüfung zeigte, daß beide Stämme von Paratyphus B-Serum gut agglutiniert, aber auch von dem benutzten Typhusserum beeinflusst wurden, wonach beide als Paratyphus B anzusehen waren. Das bestätigten auch weitere Unterss. Bei der hierbei zunächst erfolgten nochmaligen Überimpfung auf Blauplatten wurde jeder der beiden Stämme in je eine gasbildende u. gaslose Unterkultur gespalten; dabei zeigte die gaslose aus dem gasbildenden Ausgangsstamm die Besonderheit, daß sie auf CONRADI-DRIGALSKISCHEM Agar rot wuchs, also aus Milchzucker Säure bildete. Nach mehrmonatlicher Fortzüchtung unter häufiger Überimpfung wurden die Stämme aus sämtlichen 4 Unterkulturen auf dem genannten Nährboden blau, und bildeten sie sämtlich aus Traubenzucker Gas. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 227—31. Berlin, Medizinalamt d. Stadt, Bakteriolog. Abt.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

H. Kito, *Ein experimenteller Beitrag zu dem biologischen Verhältnis des diastatischen Ferments zwischen dem mütterlichen Blute, dem fötalen Blute und der Amniosflüssigkeit der Tiere*. Die an Meerschweinchen angestellten Verss. führten zu folgenden Ergebnissen: Wenn durch Unterbindung der Nierengefäße oder durch Erzeugung einer Nephritis mittels Uraneinspritzung Retention von Diastase im mütterlichen Blute hervorgerufen wird, nimmt auch die Diastase im Blute des Fötus zu, während eine Zunahme in der Amniosfl. im Falle der Urannephritis nicht festzustellen war. — Gleichzeitige Injektion von Takadiastase und Glucose in die Vene steigert den Zuckergehalt im mütterlichen und fötalen Blute, nicht aber in der Amniosfl.; der Diastasegehalt wird dabei im mütterlichen Blute nicht verändert, im Fötus u. in der Amniosfl. ein wenig vermehrt. — Man kann hieraus eine Durchgängigkeit der Placenta für das diastatische Ferment folgern, ferner, daß der Verlust von

parenteral zugeführtem Ferment im Tierkörper nicht einem toxischen Einfluß des Fermentes, noch der Regelung durch die Placenta, sondern der regelnden Tätigkeit irgendeines anderen Körperteiles zuzuschreiben ist. (Amer. Journ. Physiol. 48. 481—96. 1/5. [12/3.] Tokyo [Japan], Imp. Univ., Dep. of Forensic Medicine.) SPIEGEL.

Olaf Bergeim, John M. Evvard, Martin E. Rehfuß und Philip B. Hawk, *Das Ansprechen des Magens auf Nahrungsmittel. II. Eine fraktionsweise Untersuchung über die Gerinnung der Milch im menschlichen Magen.* Vff. stießen bei ihren Unterss. auf einen Mann mit der besonderen Fähigkeit, nach Belieben Proben des Mageninhalts im ganzen oder in kleinen Mengen in kurzen Zwischenräumen auszustoßen. Die Unterss. an diesem besonders günstigen Objekt zeigten u. a. folgendes: Rohe Kuhvollmilch bildet einen großen harten Kuchen, während gekochte in viel feinerer und weicherer Form gerinnt. Ggw. von viel Milchfett sichert B. besonders weicher Gerinnsel, die nur langsam den Magen verlassen, während abgerahmte Milch einen besonders harten Kuchen liefert. Pasteurisierte Milch zeigt kleinere Gerinnsel als rohe, aber größere, als gekochte Vollmilch. Kalte Milch gerinnt langsamer als warme, langsam getrunkene gerinnt in größeren Stücken und verläßt den Magen langsamer, als sehr schnell getrunkene. (Amer. Journ. Physiol. 48. 411—18. 1/5. [8/3.] Philadelphia, JEFFERSON Medical College, Lab. of Physiol. Chem.) SPIEGEL.

A. D. Bush, *Arzneimittelwirkung, modifiziert durch Krankheitstoxine. I. Ouabain gegenüber Diphtherietoxin.* Verss. an Fröschen und Hunden zeigen, daß vorhergehende Behandlung mit Diphtherietoxin das Herz für die Wrkg. des Ouabains empfänglicher macht. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 13. 55—59. April [5/3.] Univ. of Missouri.) SPIEGEL.

W. D. Zoethout, *Der Synergismus und Antagonismus von Natriumsalzen bei der Anregung durch Barium.* Bei der anregenden Wrkg. der Ba-Salze auf den Muskel sind zwei Komponenten zu unterscheiden, die „direkte Reizung“, die sich in Kontraktionen des Muskels, während er sich in der Lag. befindet, äußert, und die „Kontakterregbarkeit“, die der Muskel erst nach Entfernung aus der Lag. erkennen läßt. Für jene ist die Ggw. von Na-Salzen erforderlich, während bei der zweiten manche Na-Salze antagonistisch wirken, so daß ihre Entfernung durch Waschen des Muskels in Zuckerlsg. nötig ist, um den Effekt erkennen zu können. Die Salze von K, Ca und Mg sind für beide Komponenten antagonistisch. (Amer. Journ. Physiol. 48. 497—503. 1/5. [13/3.] Chicago, LOYOLA Univ., School of Medicine, Physiol. Lab.) SPIEGEL.

B. H. Hager und F. C. Becht, *Die Wirkung von Viburnum prunifolium.* Nach älteren Literaturangaben wäre anzunehmen, daß Viburnum prunifolium drohenden Abort zu verhindern vermöge. Diese Droge wurde daher auch in einigen für diesen Zweck empfohlenen Spezialitäten vermutet. Die pharmakologische Unters. ergab, daß keins dieser Mittel die Uterusbewegungen in positivem oder negativem Sinne beeinflußt, daß alkoh. Extrakte der Rinde von Viburnum bald im einen, bald im anderen Sinne wirken, keinesfalls aber den spezifischen Mitteln, wie Pilocarpin oder Pituitrin, nahekommen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 13. 61—70. April [27/2.] Univ. of Chicago, Dep. of Pharmacol., HULL Biological Labb. Northwestern Univ. Medical School, Dep. of Pharmacol.) SPIEGEL.

E. Bardier, *Blutung und Adrenalin. Bemerkungen über die Reaktion der Gefäße auf kleinste Gaben.* An mit Chloralose betäubten Hunden ruft einmalige Injektion

von 1 cem Adrenalinlösung selbst bei Konz. von 1:70000 bis 1:1000000 eine mehr oder minder deutliche Erhöhung des Blutdrucks hervor. Die Empfindlichkeit des Gefäßreflexes gegen diese kleinen Gaben schwindet unter dem Einfluß eines Aderlasses erst, wenn dadurch der Blutdruck um ca. 10 mm Hg fällt. (C. r. soc. de biologie 82. 758—60. 28/6. Toulouse, Faculté de Médecine, Lab. de Pathol. expérim.)
SPIEGEL.

E. Bardier, *Blutung und Adrenalin. Bemerkungen über die Herz- und Gefäßreaktion auf große Gaben.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 758; vorst. Ref.) Auch die Empfindlichkeit des Herzens und der Gefäße gegen starke Adrenalingaben nimmt bei Blutverlust mit dessen steigendem Umfang ab, verschwindet aber erst in der allerletzten Periode ganz, so daß selbst nach sehr starken Blutentziehungen (6—7^o/₁₀), wenn der Blutdruck fast auf Null gesunken und jede Atembewegung verschwunden ist, die Herzstätigkeit schon die dem Tode vorangehende Verlangsamung aufweist, Injektion von ca. 0,03 mg Adrenalin pro kg noch eine energische Wrkg. erkennen läßt. (C. r. soc. de biologie 82. 760—63. 28/6. Toulouse, Faculté de Médecine, Lab. de Pathol. expérim.)
SPIEGEL.

Carl Voegtlin und C. N. Myers, *Verteilung des antineuritischen Vitamins im Weizen- und Kornsamen. Ein Beitrag zur Biologie des antineuritischen Vitamins.* Die Verss. an Tauben zeigten, daß das gesamte antineuritische Vitamin der genannten Getreidesamen im Keimling enthalten ist, daß daher solches Mehl, das die Keimlinge enthält, von höherem Nährwerte ist als die hoch ausgemahlene Prodd. Aus dem Vergleiche der Verteilung des antineuritischen Vitamins in den genannten Samen und im Tierkörper geht hervor, daß dieser Ergänzungsstoff für den Stoffwechael der wachsenden Pflanze ebenso nötig ist, wie für denjenigen des Tierkörpers, und daß Zellen mit besonders tätigem Stoffwechsel reich daran zu sein scheinen. (Amer. Journ. Physiol. 48. 504—11. 1/5. [13/3.] U. S. Public Health Service, Hygienic Lab., Division of Pharmacol.)
SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Louis und Marcelle Lapicque, *Änderung der Muskelerregbarkeit durch Ermüdung.* Ergographische Unterss. am Batrachiermuskel bei stündiger elektrischer Reizung ergaben als Effekt der Ermüdung Steigerung der Chronaxie ohne merkbare Änderung der Rheobasis. (C. r. soc. de biologie 82. 772—74. 28/6. Lab. de Physiol. de la Sorbonne.)
SPIEGEL.

Samuel Goldschmidt und Arthur Bliss Dayton, *Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. I. Das Colon. Ein Beitrag zur einseitigen Durchlässigkeit der Darmwand für Chloride.* An Hunden wurde festgestellt, daß das in natürlicher Lage befindliche Colon keine streng ausgesprochene einseitige Durchlässigkeit besitzt. Vielmehr besteht ein Schwellenwert, unterhalb dessen Chloride aus dem Blutstrom in den Darminhalt diffundieren. Die Höhe dieses Schwellenwertes wird von dem Gehalte des Blutes an Chloriden mitbestimmt. (Amer. Journ. Physiol. 48. 419—32. 1/5. [12/3.] Baltimore, JOHN HOPKINS Univ., HUNTERIAN, Lab. of exp. Pathol.)
SPIEGEL.

Samuel Goldschmidt und Arthur Bliss Dayton, *Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. II. Das Colon. Über den Durchgang von Flüssigkeit durch die Darmwand nach beiden Richtungen.* (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 48. 419; vorst. Ref.) Hypertonische Lsgg. von NaCl, die leicht durch die Darm-

wand hindurchgehen, ziehen oberhalb eines gewissen Schwellenwertes — ca. $1,20\%$ mit $\Delta = 0,786$ — Fl. in den Darm hinein. Gleichzeitig gehen Chloride in konz. Lsgg. in das Blut über. Konz. an NaCl und Δ beim Schwellenpunkte, dem Punkte, bei dem das Fl.-Gleichgewicht eben nicht mehr zugunsten des Colons wirkt, zeigten in einer langen Reihe von Verss. auffällige Konstanz, scheinen aber durch steigenden Chloridgehalt des Blutes beeinflusst zu werden. (Amer. Journ. Physiol. 48. 433—39. 1/5. [12/3.]. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., HUNTERIAN Lab. of exp. Pathology.) SPIEGEL.

Samuel Goldschmidt und Arthur Bliss Dayton, *Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. III. Das Colon. Das Gleichgewicht im osmotischen Druck zwischen dem Darminhalt und dem Blute.* (II. vgl. Amer. Journ. Physiol. 48. 433; vorst. Ref.) Im Colon befindliche Lsgg. von NaCl oberhalb oder unterhalb des Blutspiegels kommen in ein Gleichgewicht des Chloridpartialdrucks mit dem Blute. Zunahme der Blutchloride beeinflusst dieses Gleichgewicht. Es zeigt sich auch das Bestreben zur Herst. eines Gleichgewichtes im gesamten osmotischen Druck zwischen Darminhalt und Blut. Ferner ergaben sich Anzeichen dafür, daß andere Blutbestandteile in im Colon befindliche Lsg. von NaCl übergehen, namentlich, wenn deren Konz. sich derjenigen der Chloride im Blute nähert. (Amer. Journ. Physiol. 48. 440—49. 1/5. [12/3.]. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., HUNTERIAN Lab. of exp. Pathol.) SPIEGEL.

Samuel Goldschmidt und Arthur Bliss Dayton, *Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. IV. Das Colon. Das Verhalten von Natrium- und Magnesiumsulfatlösungen.* (III. vgl. Amer. Journ. Physiol. 48. 440; vorst. Ref.) Gegen Lsgg. von Na_2SO_4 verhält sich das Colon im wesentlichen wie eine halbdurchlässige Membran. Aus hypertonischen Lsgg. wird W. absorbiert, und Δ nimmt zu bis zum Blutspiegel. Bei hypertonischen Lsgg. nimmt das Volumen zu, die Konz. ab, und nähert sich Δ dem Blutspiegel; dies ist bis zu sehr dichter Annäherung der Fall bei nahezu isosmotischen Lsgg., die nur geringe Änderung des Volumens erfahren. Der Fehlbetrag an Na_2SO_4 ist sehr gering, ohne bestimmtes Verhältnis zur Gesamtmenge des eingeführten und unabhängig von der Dauer des Aufenthaltes im Colon; er scheint daher eher durch Adsorption als durch Diffusion bedingt zu sein. MgSO_4 wird vom Colon noch weniger absorbiert als Na_2SO_4 . Das Fehlen einer Absorption dieser Salze seitens des Colons hebt die spezifische Bedeutung des Dickdarms bei der Salzkatarrhese hervor. (Amer. Journ. Physiol. 48. 450—58. 1/5. [12/3.]. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., HUNTERIAN Lab. of exp. Pathol.) SPIEGEL.

Samuel Goldschmidt und Arthur Bliss Dayton, *Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. V. Das Colon. Die Wirkung von Natriumsulfat auf die Absorption von Natriumchlorid bei gleichzeitiger Einführung der Salze in den Darm.* (IV. vgl. Amer. Journ. Physiol. 48. 450; vorst. Ref.) Wenn den in das Colon eingeführten Lsgg. von NaCl vorher Na_2SO_4 oder MgSO_4 zugesetzt war, so verringert sich die Konz. an Chlorid schnell und nähert sich dem Nullpunkte, während die Konz. an Na_2SO_4 oder MgSO_4 sich der isosmotischen mit dem Blute nähert. In schwache Lsgg. von Na_2SO_4 diffundieren weniger Chloride als in destilliertes W., und mit zunehmender Sulfatkonz. nimmt dieser Betrag weiter ab. Na_2SO_4 beschleunigt die Geschwindigkeit der Absorption von NaCl durch die Colowand, wenn beide Salze zugleich eingeführt werden. Diese Beschleunigung, mit der Sulfatkonz. zunehmend, findet sich sowohl bei hypotonischen als bei hypertonischen Lsgg. Nach vorheriger Anwesenheit von Na_2SO_4 im Darm ist die fol-

gende Absorption von NaCl und W. bis zu einem gewissen Grade gesteigert, niemals herabgesetzt. Andere Faktoren, wie z. B. mechanische Waschungen, Einführung verschiedener Konz. von NaCl oder von destilliertem W., haben keine solche Steigerung zur Folge. (Amer. Journ. Physiol. 48. 459—72. 1/5. [12/3.]. Baltimore JOHNS HOPKINS Univ., HUNTERIAN Lab. of exp. Pathol.) SPIEGEL.

Samuel Goldschmidt und Carl Binger, *Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. VI. Das Colon. Der Einfluß von Calciumsalzen auf die Absorption von Natriumchlorid im Darm.* (V. vgl. GOLDSCHMIDT und DAYTON, Amer. Journ. Physiol. 48. 459; vorst. Ref.) Calciumlactat in wachsenden Konz. beschleunigt zuerst und behindert dann die Absorption der Chloride aus NaCl-Lsgg. im Colon, anscheinend in Beziehung zu dem Verhältnis zwischen Ca und Cl. Das erste Stadium der Wrkg. des Ca-Salzes ähnelt derjenigen von Na_2SO_4 , während das letzte im Gegensatz dazu steht. (Amer. Journ. Physiol. 48. 473—80. 1/5. [12/3.]. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., HUNTERIAN Lab. of exp. Pathol.; Lab. of Pharmacol.) SPIEGEL.

Lewis H. Weed und Paul S. McKibben, *Druckänderungen in der Cerebrospinalflüssigkeit im Gefolge intravenöser Injektionen von Lösungen verschiedener Konzentration.* Der Druck wurde an ätherisierten Katzen mittels eines mit der Punktionsnadel verbundenen Manometers im Subarachnoidealraum gemessen. Er betrug durchschnittlich unmittelbar nach der Verb. 119 mm der Rückenmarks-Fl., stieg aber nach einigen Minuten auf durchschnittlich 129 mm, was wenigstens zum Teile dem Ersatze von Fl., die in das Manometer gestiegen oder bei Herst. der Verb. verloren war, zuzuschreiben ist. Intravenöse Einspritzungen von RINGERScher Lsgg. bewirken keine dauernde Änderung dieses Druckes, solche von hypotonischen Lsgg. aber eine deutliche und anhaltende Steigerung, solche von hypertonischen Lsgg. nach anfänglicher Steigerung alsbald deutliches Sinken, oft bis unter den Nullpunkt. (Amer. Journ. Physiol. 48. 512—30. 1/5. [22/3.]. Baltimore [Maryland], JOHNS HOPKINS Medical School, The Army Neuro-Surgical Lab.) SPIEGEL.

Lewis H. Weed und Paul S. McKibben, *Experimentelle Veränderung der Gehirnmasse.* Mit den Änderungen des Druckes der Rückenmarks-Fl. (vgl. Amer. Journ. Physiol. 48. 512; vorst. Ref.) geht eine Änderung des Gehirnvolumens einher in dem Sinne, daß mit sinkendem Drucke jener ein Schrumpfen, mit steigendem eine Schwellung der Gehirn-M. verbunden ist, jenes also durch intravenöse Einspritzung hypertonischer, diese durch eine solche von hypotonischer Lsg. herbeigeführt werden kann. Diese Veränderungen sind unabhängig von der Menge der injizierten Fl. und wahrscheinlich den osmotischen Wrkkg. der Fl. zuzuschreiben. Die Gehirne alter Katzen sprechen weniger leicht an, besonders gegen hypotonische Lsgg. — Wo diese Operationen ohne Trepanation vorgenommen worden waren, fanden sich histologisch nachweisbare, innere Veränderungen des Gehirns. (Amer. Journ. Physiol. 48. 531—55. 1/5. [22/3.]. Baltimore [Maryland], JOHNS HOPKINS Medical School, The Army Neuro-Surgical Lab.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

Forster und Riechelmann, *Arsenhaltige Fliegenteller.* Es wird über Fliegenteller, die sich im Handel befanden, mit bis 0,212 g As_2O_3 berichtet; die zulässige Menge beträgt nach den einschlägigen Verordnungen 0,01 g. Die gesetzliche

Regelung des Handels mit As-haltigem Papier wird erörtert. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 25. 75—78. 15/4. [8/4.] Plauen i. V. Lab. FORSTER und RIECHELMANN.) RÜHLE.

Georg Lakon, *Die Insektenfeinde aus der Familie der Entomophthoreen*. Es wird die Forderung aufgestellt, im Kampf gegen schädliche Insekten der künstlichen Infektion durch insektenfeindliche, parasitäre Pilze erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. Zu diesem Zwecke ist eine genaue Kenntnis der biologischen Verhältnisse dieser Pilze notwendig; Vf. gibt eine Monographie der in Frage kommenden Pilze. Versuche, durch Reinkulturen Epidemien unter den Insekten zu erzeugen, sind bisher zwar noch nicht geglückt, doch scheint diese Bekämpfung möglich, wenn die Pilze in der Form von Dauersporen verwendet werden; die Kultur auf künstlichen Substraten bietet keine Schwierigkeit. (Ztschr. f. angew. Entomologie 5. 161—216. April.) VOLHARD.

Methodi Popoff, *Die Lösung der Phylloxerafrage durch Reformierung der Rebenkultur*. Vf. sieht eine wirksame Bekämpfung der Reblausgefahr nur in einer gänzlich veränderten Weise der bisherigen Kultur. Der Weinstock muß zunächst gekräftigt werden; das geschieht dadurch, daß man ihn nicht schneidet, sondern zum Baum auswachsen läßt. Damit deckt sich die Ansicht des Vfs. mit der von OBERLIN. Das Auswachsen allein genügt aber noch nicht; der Boden darf nicht so oft durch mechanische Bearbeitung gelockert werden; er muß fest bleiben, um dem Eindringen der Phylloxera möglichst großen Widerstand zu leisten. Diese zweite Forderung wird durch die angedeutete Form der Rebenkultur gleichfalls erfüllt, da die zum Baum ausgewachsene Rebe ein umfangreiches, kräftiges Wurzelsystem entwickelt, das einen gelockerten Boden nicht in dem Maße bedarf, wie die hochgezüchtete, stark verschnittene Rebe. (Ztschr. f. angew. Entomologie 5. 217—25. April. Universität Sofia.) VOLHARD.

L. Reh, *Homoesoma nebulella Hb. als Sonnenblumenschädling in Rumänien*. Vf. gibt eine Biologie des Schädling, der bis zu $\frac{2}{3}$ der Samenernte vernichten kann; der Schmetterling fliegt vom Mai ab in drei Generationen; die Eiablage erfolgt nur in noch blühende Köpfe. Die Bekämpfung erfolgt am besten durch sofortige Beseitigung aller Rückstände bei der Ernte; da die erste Generation ihre Eier auf Disteln ablegt, so ist ferner energische Bekämpfung der Disteln unerläßlich. Tiefes Bearbeiten des Bodens und möglichst frühe Aussaat würden den Kampf gegen den Schädling wirksam unterstützen. (Ztschr. f. angew. Entomologie 5. 267—77. April. Hamburg.) VOLHARD.

R. Kleine, *Welche Aaskäfer-Imagines (Silphiden) befressen die Rübenblätter?* Die von anderen Autoren festgestellte Tatsache, daß Phosphuga kein Rübenschädling ist, wird durch langjährige Beobachtungen bestätigt. Es ist nie gelungen, das Tier mit Rübenblättern zu erziehen. Die Anwesenheit auf Rübenschlägen ist durch andere Ursachen bedingt. Vielleicht lockt der zu den Rüben gegebene Stallmist den Käfer zur Nahrungsaufnahme und Eiablage. Als rübenfressende Silphiden kommt nur die Gattung Blitophaga mit beiden Arten in Frage. Bekämpfung: Beseitigung der befallenen Rüben, wenn die Schädigung ihren Höhepunkt erreicht hat, alsdann kräftige Stickstoffdüngung. (Ztschr. f. angew. Entomologie 5. 278—85. April. Stettin.) VOLHARD.

Smits van Burgst, *Die wirtschaftliche Bedeutung der Schlupfwespen*. Vf. empfiehlt eine künstliche Züchtung der Schlupfwespen in Gegenden, wo pflanzen-

schädliche Insekten (Nonne, Apfelwickler etc.) epidemisch auftreten. (Ztschr. f. angew. Entomologie 5. 291—94. April. Ginneken, Holland.) VOLHARD.

F. Schumacher, *Leucopis nigricornis* Egg. (Dipt., als Parasit bei *Pulvinaria betulae* L. (Coccid.). *Leucopis nigricornis* verdient als Parasit Beachtung, da er die Schildläuseier, wenn auch nicht restlos, vernichtet. Im beobachteten Fall waren nach Schätzung etwa 90% der Eier zugrunde gegangen. (Ztschr. f. angew. Entomologie 5. 314. April. Charlottenburg.) VOLHARD.

Andres, *Etwas über die kupferrote Dörrobstmotte, Plodia interpunctella* Hb. Der Schädling wird am besten bekämpft durch Behandlung mit Cyanwasserstoff. Einige Tage nach der Durchgasung ist keine Spur von HCN mehr vorhanden, so daß die behandelten Vorräte unbedenklich zu Ernährungszwecken verwandt werden können. (Ztschr. f. angew. Entomologie 5. 316—17. April.) VOLHARD.

F. Bibliographie.

- Schenk, F.**, und **Gürber, A.**, Leitfaden der Physiologie des Menschen. 18. Auflage. Stuttgart 1919. gr. 8. VIII u. 269 SS. mit 17 Figuren. Mark 12.
- Schuchardt, G.**, Die technische Gewinnung von Stickstoff, Ammoniak u. schwefelsaurem Ammonium, nebst Übersicht der Deutschen Patente. Stuttgart 1919. (Aus der HERZschen Sammlung: Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge.) gr. 8. mit 13 Figuren. Mark 2,50.
- Schulz, F. N.**, Praktikum der Physiologischen Chemie. 5. Auflage. Jena 1919. 8. III u. 112 SS. mit 4 farbigen Tafeln u. 15 Figuren. Mark 3,50.
- Schwarz, R.**, Die Mineralölindustrie Österreich-Ungarns. Berlin 1919. gr. 8. 224 SS. mit 1 colorierten Karte u. 1 colorierten Tafel. Pappband. Mark 16.
- Strasburger, E.**, Das kleine Botanische Praktikum. Anleitung zum Selbststudium der mikroskopischen Botanik und Einführung in die mikroskopische Technik. 8. Auflage, bearbeitet von M. KÖRNICKE. Jena 1919. gr. 8. X u. 264 SS. mit 139 (3 farbigen) Abbildungen. Mark 11,50.
- Thoms, H., Mylius, E., Gilg, E., und Jordan, K. F.**, Schule der Pharmazie. (5 Bände.) Band I: Praktischer Teil. 5., vermehrte Auflage, bearbeitet von **A. Stephan**. Berlin 1919. gr. 8. VII u. 394 SS. mit 143 Figuren. Halbleinenband. Mark 12.
Band II (Chemischer Teil). 6. Auflage 1917. 454 SS. mit 90 Figuren. Leinenband. Mark 14. — Band III (Physikalischer Teil). 4. Auflage. 1912. 260 SS. mit 153 Figuren. Leinenband. Mark 7. — Band IV (Botanischer Teil). 5. Auflage. 1915. 457 SS. mit 559 Figuren. Leinenband. Mark 11,20. — Band V (Warenkunde). 4. Auflage. 1911. 530 SS. mit 389 Figuren. Leinenband. Mark 11,20.
- Tognoli, E.**, La vigilanza igienica sulle Sostanze Alimentari. Milano 1919. 8.
- Wagner, P.**, Grundfragen der allgemeinen Geologie in kritischer und leichtverständlicher Darstellung. 2. Auflage. Leipzig 1919. 8. 146 SS. Mark 1,25.
- Wilbrandt, F.**, Leitfaden für den methodischen Unterricht in der Chemie. 10. Auflage, bearbeitet von A. KÜSEL. Hildesheim 1919. 8. XI u. 253 SS. mit 115 Figuren. kart. Mark 6.
- Winkler, C.**, Lehrbuch der technischen Gasanalyse. 4. Auflage, bearbeitet von **O. Brunck**. Leipzig 1919. gr. 8. XII u. 254 SS. mit 103 Figuren. Mark 12.