

# Chemisches Zentralblatt.

1920 Band III.

Nr. 6.

11. August.

(Wiss. Teil.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Humboldt, Liebig und Dumas, *Zum 150-jährigen Gedenken Alex. v. Humboldts*. (Vgl. Pharm. Monatsh. 1. 17; C. 1920. I. 809.) An Hand biographischer Einzelheiten wird der fördernde Einfluß besprochen, den HUMBOLDT auf das Lebenswerk LIEBIGS u. DUMAS' gehabt hat. (Pharm. Monatsh. 1. 33—40. 1/3.) BACHSTEZ.

Prof. Dr. Karl Dieterich †. Nachruf. (Pharm. Post 53. 89—91. 17/3.) BACHSTEZ.

B. Rassow, *Karl Dieterich* †. Nachruf. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 93. 20/4.) PFL.

Alexander Bauer, *Zur Erinnerung an Dr. Heinrich Hlasiwetz, Mag. Pharm. und Hochschulprofessor*. Kurze Biographie. (Pharm. Monatsh. 1. 49—52. 1/4.) BACHSTEZ.

L. B., *Alfred Werner*. Nachruf. Würdigung seiner wissenschaftlichen Tätigkeit. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 31. 265—66. 15/5.) RÜHLE.

Johannes Scheiber, *Hans Reckleben* †. Nachruf. (Chem.-Ztg. 44. 389. 25/5.) RHLE.

K. Bergwitz, *Julius Elster* †. Nachruf. (Chem.-Ztg. 44. 457. 19/6. Braunschweig.) JUNG.

T. Thunberg, *Die auf prozentuale Beziehungen angewandte Bezeichnungsweise des Dezimalsystems, insbesondere Konzentrationsbezeichnungen*. („Milliprozent“, „Mikroprozent“, „Minimiprozent.“) Vf. empfiehlt, die genannten Bezeichnungen für  $10^{-3}$ ,  $10^{-6}$  und  $10^{-9}\%$  im Hinblick auf die in der Physiologie vorkommenden ganz geringen Konz. einzuführen. Auch der Ausdruck „Millisekunde“ wird vorgeschlagen. (Svensk Kem. Tidskr. 32. 68—71. 16/4. Lund.) GÜNTHER.

J. Frederick Corrigan, *Der Urstoff*. Der Aufbau der Materie. (Chem. News 120. 242—44. 21/5. 258—60. 28/5.) JUNG.

Walter Peters, *Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung*. Besprechung der Struktur des Atoms (Serienspektren, BALMERSche Gleichung, Theorie von RUTHERFORD, PLANCKSche Quantentheorie, BOHR'Sches Atommodell usw.). (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 133—36. 1/6. [21/1.\*] Charlottenburg.) BUGGE.

M. Polanyi, *Zum Problem der Reaktionsgeschwindigkeit*. Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten entgegengesetzter Rkk. ist gleich der Gleichgewichtskonstanten und entspricht dadurch der allgemeinen Reaktionsisochore. Versucht man, für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  u.  $k_2$  Werte abzuleiten, die den thermodynamischen Forderungen entsprechen, welche in den erwähnten beiden Beziehungen enthalten sind, so stößt man auf eine Reihe von Schwierigkeiten, die bisher nicht behoben sind. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 26. 49; C. 1920. I. 517.) Diese Schwierigkeiten werden erörtert, und ein Weg zu ihrer Beseitigung wird besprochen. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 228—31. 1/6. [25/3.] 1920 Karlsruhe i/B.) J. MEYER.

M. Polanyi, *Reaktionsisochore und Reaktionsgeschwindigkeit vom Standpunkte der Statistik* (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 26. 49; C. 1920. I. 517). Berichtigung. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 231. 1/6. Karlsruhe i/B.) J. MEYER.

Eduard Schmiz, *Das Gesetz vom harmonischen Dreieck bei chemischen Reaktionen*. Vf. legt das Vorhandensein harmonischer Verhältnisse (vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 29. 504; C. 1919. III. 740) zwischen den Atom-, Mol.-Geww. u. vielfach auch der Summe der Mol.-Geww. und der Atomgruppen bei einfachen che-

mischen Rkk. dar. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 27—33. Febr. 1920. [14/11. 1919.] Dortmund-Brackel.)

MANZ.

William D. Harkins, *Die Umwandlung der kinetischen Molekularenergie in potentielle Molekularenergie: Das Entropieprinzip und die Molekularassoziaton.* Der Vf. geht von der folgenden Annahme aus: Wenn ein Molekül aus dem Innern einer Fl. in die Oberfläche tritt, derart, daß es eine neue Oberfläche bildet, so ist der Mittelwert der in potentielle Energie umgewandelten kinetischen Energie gleich 144%, der mittleren translatorischen kinetischen Energie eines Gasmoleküls der gleichen Temp. Danach haben im allgemeinen nur die schnelleren Moleküle genügend kinetische Energie, um in die Oberfläche überzutreten. Da alle bekannten Oberflächen eine positive freie Oberflächenenergie besitzen, so ist die molekulare potentielle Energie in einer Oberfläche, für welche das ausgesprochene Prinzip gilt, stets größer als 144%, der mittleren kinetischen Energie der Moleküle. Die freie Energie der Oberfläche ist einfach die Differenz zwischen der Gesamtenergie, die von der Struktur der Oberfläche abhängt, und der latenten Wärme der Oberfläche, die sich nach dem obigen Gesetz bestimmt. Das Entropiegesetz kann dann folgendermaßen ausgesprochen werden: Wenn ein Molekül aus dem Innern einer Fl. in der Weise in die Oberfläche übertritt, daß eine neue Fläche entsteht, so ist die Entropie der Oberflächenb. nicht nur von der Natur des Moleküls, sondern auch von der Temp. abhängig. Der numerische Wert dieser Entropie beträgt  $2,96 \cdot 10^{-16}$  Erg pro Grad und Molekül. Diese Entropie ist nicht die gewöhnliche thermodynamische Entropie, sondern 15% geringer als die thermodynamische Entropie, wenn man sie für die von einem Molekül eingenommene Oberfläche berechnet. Es wird eine Beziehung zwischen dem angegebenen Entropiegesetz u. der molekularen Assoziaton angegeben. Dazu wird auf das RAMSAY-SHIELDSsche Gesetz der molekularen Oberflächenspannung eingegangen u. eine Formulierung entsprechend dem Prinzip des Vfs. gegeben. Es lassen sich Normalwerte von Entropiegrößen angeben, nämlich außer dem obigen Werte für den Übergang einer Fl. in die Oberfläche noch für den Übergang der Fl. in den Dampf bei verschiedenen Normalitäten der Lsgg., des festen Körpers in den Dampf beim F., des festen Körpers in die Fl. Die Beziehungen stellen aber nur Annäherungen dar. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 539—46. Dez. [16/9.] 1919. Kent, Chemical Lab., Univ. of Chicago.)

BYK.

William D. Harkins, *Kohäsion, innerer Druck, Adhäsion, Spannungskraft, Spannungsenergie, negative Oberflächenenergie und Molekularanziehung.* Die Arbeit enthält überwiegend rein mathematische Betrachtungen über die im Titel genannten Gegenstände. Die sog. negative Oberflächenenergie tritt etwa an der Grenzfläche vom W. und *Octylalkohol* auf, die bei ihrer Vergrößerung Energie abgibt u. doch nicht ohne Arbeitsaufwand gebildet werden kann. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 562—68. Dez. [14/10.] 1919. Kent, Chemical Lab., Univ. of Chicago.)

BYK.

William D. Harkins, *Die Adhäsion zwischen Quecksilber, Wasser und organischen Substanzen und die Fundamentalsätze der Ausbreitung von Flüssigkeiten.* Der erste Zweck der Arbeit war die Best. der Wrkg. der molekularen Anziehung an der Oberfläche eines Metalles im Vergleich zu derjenigen an der Oberfläche einer O-Verb. wie W. Zu diesem Zwecke wird die Adhäsionsarbeit zwischen Hg u. W. einerseits, organischen Fl. andererseits bestimmt u. zugleich die Kohäsionsenergie organischer Fl. Die untersuchten organischen Fl. waren *Hexan, Ä., Octan, CCl<sub>4</sub>, Chlf., Bzl., Toluol, m-, o-, p-Xylol, Isobutylalkohol, sek. Octylalkohol, n-Octylalkohol, Methylenchlorid, Äthylidenchlorid, Nitrobenzol, CS<sub>2</sub>, Anilin, W., Ölsäure, Äthyljodid, Äthylbromid, Methyljodid, Acetyltetrabromid.* Die experimentellen Unters. wurden unter Leitung des Vfs. ausgeführt von E. H. Grafton,



Warren W. Ewing, F. E. Brown, G. L. Clark, E. C. H. Davies, L. E. Roberts, Y. C. Cheng. Die Verss. haben Interesse für die Kenntnis der Schmiermittel. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 569—73. Dez. [14/10.] 1919. Kent, Chemical Lab., Univ. of Chicago.)

ВЫК.

Charles Chéneveau und René Audubert, *Über einige optische Eigenschaften trüber Medien*. Nachdem man bei der Unters. des Absorptionsvermögens trüber Lsgg. bisher nur die Größe der suspendierten Teilchen in Betracht gezogen hat, berücksichtigen die Vff. auch ihre Anzahl in der Volumeinheit. Die Verss. werden an Emulsionen von Gummigutt und Mastikharz in W.-A.-Gemischen angesetzt, nachdem sowohl der Durchmesser  $d$  wie auch die Anzahl  $N$  der Teilchen festgestellt worden war. Die Absorptionsmessungen wurden mittels des Spektrophotometers ausgeführt. Ist  $I_0$  die Intensität des eintretenden und  $I$  die des aus einer bekannten Schicht des trüben Mediums austretenden Lichtes, so gilt all-

gemein  $1 - I/I_0 = e^{-\frac{A \cdot d^\beta}{(N \cdot d^\alpha)^\alpha}}$  wo  $A$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  Konstanten sind. Wählt man zur Absorption Licht verschiedener Wellenlänge  $\lambda$ , so wird die Absorption dargestellt

durch die Gleichung  $1 - I/I_0 = e^{-\frac{K N d}{\lambda^n}}$ . Zieht man die gesamte Masse  $M$  der suspendierten Teilchen in Betracht, so läßt sich die Absorption durch die

Gleichung  $I/I_0 = 1 - e^{-\frac{B}{M^\beta}}$  wiedergeben, die sich nephelometrisch verwenden läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 728; C. 1920. IV. 62.) (Ann. de Physique [9] 13. 134—61. März-April.)

J. MEYER.

Sven Odén, *Die Struktur der Fällungen*. Vf. hat aus der mikroskopischen Unters. von Fällungen und aus der Best. von Sedimentationsgeschwindigkeiten durch kontinuierliche Wägung des niederfallenden Sedimentes auf einer am Boden angebrachten Metallplatte Schlüsse auf die Struktur von Fällungen gezogen. (Kolloid-Ztschr. 26. 100; C. 1920. I. 867.) Aus hinreichend übersättigter Lsg. bilden sich zunächst Primärpartikel von der Größe  $1 \mu\mu - 10 \mu$ , die aber nur in Ausnahmefällen unverändert bestehen bleiben. Meistens bilden sich weiter sekundäre Aggregate, die schnell niedersinken. Die Aggregate können oft durch Schütteln zerlegt werden. Vf. stellt die Beziehung zwischen der zu Boden gefallenen Menge des Nd. und der Zeit kurvenmäßig dar (Akkumulationskurven) und unterscheidet einen Typus der reversiblen und der irreversiblen Aggregation. Die irreversiblen Aggregate wachsen ununterbrochen, während die reversiblen eine maximale Größe erreichen, und für diese kann eine Aggregationszeit angegeben werden. Der Einfluß der Elektrolytkonz. auf die Aggregationszeit wurde in Übereinstimmung mit Unterss. von WESTGREN (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7 Nr. 6; C. 1919. III. 171) gefunden. An einer  $\text{BaSO}_4$ -Fällung mit Citronensäure als Koagulator wurde untersucht, wie die Aggregationszeit mit der Anzahl der Partikel bei konst. Elektrolytgehalt sich verändert und formelle Übereinstimmung mit der v. SMOŁUCHOWSKI'schen Koagulationsformel gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 129; C. 1917. II. 267.) Die Ursache zur B. der Sekundäraggregate sind die Capillar- und Adhäsionskräfte, welche die Koagulation von Kolloidpartikeln bedingen. Je kleiner die Potentialdifferenz zwischen den Partikeln und der Fl. ist, umso größer werden die Aggregate. Vf. konnte für eine Suspension von  $\text{BaSO}_4$  mit Citronensäure als Elektrolyt die Anzahl der Primärpartikel im Aggregat unter bestimmt definierten Verhältnissen berechnen. Bei wachsenden Zusätzen derselben Elektrolyte wurden Desaggregation und Aggregation untersucht. (Svensk Kem. Tidskr. 5. 74—85. 16/5. [22/1.\*] Stockholm.)

GÜNTHER.

Jean Fallon, *Über die Ausdehnung, die bei der Berührung von zwei festen*



Stoffen durch den Jouleeffekt verursacht wird. Vor einiger Zeit konnten BRAZIER und DONGIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 587; C. 1914. I. 9) zeigen, daß man einen Ton erhält, wenn man einen Wechselstrom durch die Berührungsstelle einer Nadel auf einem Krystall hindurchschickt. Zur Aufklärung dieser Erscheinung mißt Vf. die Veränderungen der Nadel während des Vorganges. Es ergab sich, daß sich die Nadel während des Stromdurchganges infolge eines Jouleeffektes ausdehnt. Dabei ist es nicht einerlei, in welcher Richtung der Strom durch die Berührungsstelle hindurchfließt. Damit können die Verss. von BRAZIER u. DONGIER erklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1308—10. 31/5.) J. MEY.

George Senter, *Die elektrolytische Dissoziationstheorie*. Im besonderen wird der heutige Stand der Frage der Hydratation in Lsgg., der Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze und der chemischen Wirksamkeit von Ionen und nichtionisierten Molekülen besprochen. (Trans. Faraday Soc. 15. 3—9. Dezember 1919.) J. MEYER.

Svante Arrhenius, *Elektrolytische Dissoziation*. (Trans. Faraday Soc. 15. 10—17. Dezember [21/1.] 1919. — C. 1919. III. 457.) J. MEYER.

S. F. Acree, *Einige Untersuchungen zur gegenwärtigen Lage der Ionisations-theorie: Die Reaktionen sowohl der Ionen als auch der Moleküle von Säuren, Basen und Salzen*. Es wird ein Überblick über die kinetischen Unterss. des Vfs. (vgl. GRUSE und ACREE, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 376; C. 1918. I. 197) gegeben, die auf der Theorie begründet sind, daß die Rk.-Geschwindigkeit von Verseifungen und ähnlichen Vorgängen sowohl durch die einzelnen Ionen wie auch durch die undissoziierten Moleküle katalytisch beeinflußt wird. (Trans. Faraday Soc. 15. 18—26. [21/1.] 1919. Universität Syracuse, U. S. A.) J. MEYER.

Richard Lorenz, *Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit*. Zusammenfassung der Ergebnisse der Unters. des Vfs. zur Theorie der elektrolytischen Ionen (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 63; C. 1920. I. 488). (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 221 bis 228. 1/6. [3/2.] Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Ch. d. Univ.) J. MEYER.

Irving Langmuir, *Die Ladung des Elektrons und der Wert der Planckschen Konstante h*. Im Anschluß an Darlegungen von SOMMERFELD wird die Ladung zu  $e = 4,745 \cdot 10^{-10}$  berechnet. Daraus ergibt sich dann die PLANCKSche Konstante zu  $h = 6,481 \cdot 10^{-27}$ . Beide Werte sind etwas niedriger als die bisher angenommenen Zahlen, so daß neue Bestst. von  $e$  wünschenswert sind. (Journ. Franklin Inst. 189. 603—5. Mai. Lab. der General Electric Company, Schenectady, N. Y.) J. MEY.

P. Lenard mit Beiträgen von W. Weick und Hans Ferd. Mayer, *Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger*. III. *Wanderungsgeschwindigkeit kraftgetriebener Partikel in reibenden Medien*. (Ann. der Physik [4] 60. 380; C. 1920. I. 811.) Vf. behandelt die Wanderungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Fällen des Verhalten der Mediummoleküle an der Partikeloberfläche, welche außer dem Falle der elastischen Reflexion noch eine Rolle spielen können, nämlich bei diffuser Reflexion und bei Aufnahme der Mediummoleküle in die Oberflächenschicht und nachherigem Wiederabdampfen. Die Gültigkeitsbereiche der gaskinetischen und der hydrodynamischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln werden mit Rücksicht auf ihren gegenseitigen Anschluß charakterisiert. Speziell wird diese Unters. für fl. Medien angestellt, wobei auch die Reibung im elektrischen Felde mit herangezogen wird. Bei Anwendung auf die elektrolytischen Zonen ergibt sich die Möglichkeit, deren Radius u. Wassergehalt zu ermitteln. Die Rechnung wird für die Ionen Cl, H, K, Na u. Li durchgeführt. Die gefundenen W.-Molekülzahlen sind nur als Mittelwerte anzusehen und beziehen sich nicht auf ein bestimmtes Hydrat in Lsg. Man muß nach den gefundenen Größenbeziehungen annehmen, daß Ionenkern und Wassermoleküle zum Teil nicht aneinander, sondern ineinander liegen, wobei z. B. bei H eine starke Kontraktion eintritt. (Ann. der



Physik [4] 61. 665—741. 4/5. 1920. [6/12. 1919.] Heidelberg, Radiol. Inst. d. Univ.) BYK.

## B. Anorganische Chemie.

E. C. C. Baly, *Lichtabsorption und Fluorescenz. V. Die sogenannten molekularen Rotationsfrequenzen von Wasser.* (Mitt. IV. Philos. Magazine [6] 31. 120; C. 1916. II. 120.) Vf. hat beim  $\text{SO}_2$  die Gesamtheit der Absorptionsbanden durch drei Fundamentalfrequenzen erklärt und zeigt, daß sich das gleiche Verf. auch auf das Spektrum des Wasserdampfes übertragen läßt. Er polemisiert dabei gegen die Deutung des Spektrums durch Rotationsfrequenzen, ohne indes die Quantentheorie für seine Deutung ausschließen zu wollen. (Philos. Magazine [6] 39. 565—77. Mai. Univ. Liverpool.) BYK.

Max Bergmann und Ignaz Bloch, *Zur Kenntnis der chemischen Natur des Schwefelchlorids (Schwefeldichlorids).* Wäre das Schwefeldichlorid, wie es verschiedentlich vermutet worden ist, eine Leg. von Chlor oder von Chlor und Schwefeltetrachlorid in Schwefelchlorür, so müßte bei seiner Umsetzung mit K-Salzen von Thio-säuren, z. B. thiobenzoesaurem K (vgl. BLOCH u. BERGMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 961; C. 1920. III. 240) in der Hauptsache die B. von Benzoyltetrasulfid u. von Benzoyldisulfid zu erwarten sein. Die Unters. hat nun gezeigt, daß in dem Reaktionsprod. einheitliches Trisulfid vorliegt, u. daß künstliche Gemenge von Disulfid und Tetrasulfid sich ganz anders verhalten, wie das einheitliche Trisulfid und wie das bei der Umsetzung erhaltene Prod. Ebenso wie die Bestimmungen des Mol.-Gew. durch BECKMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 51. 96; Ztschr. f. physik. Ch. 65. 289; C. 1906. II. 1636; 1909. I. 819) spricht also auch das Verh. bei obiger chemischer Umsetzung für die Auffassung des Schwefeldichlorids als eines chemischen Individuums und für die Berechtigung der Formel  $\text{SCl}_2$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 977—79. 12/6. [9/4.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Frank Horton und Ann Catharine Davies, *Kritische Geschwindigkeiten für Elektronen in Helium.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 95. 333; C. 1919. III. 309 u. 310.) Die erhaltenen Stromspannungskurven lassen sich so deuten, daß bei 41 und bei 55 Volt Elektronenzusammenstöße mit positiv geladenen He-Atomen eintreten, die eine Zunahme des positiven Stroms herbeiführen. Wenn die Resultate auch in Übereinstimmung mit BOHR'S Theorie zu sein scheinen, so läßt sich hierüber doch noch keine absol. Gewißheit gewinnen. Bei 80 Volt tritt ein Knick, ein Anstieg der Stromstärke auf, der vom Vf. als Ablösung beider Elektronen des He bei einem einzigen Zusammenstoß gedeutet wird. Die Zusammenstöße bei 41 und 55 Volt scheinen mit der Erzeugung von Strahlung und weiterer Ionisation zusammenzuhängen. (Philos. Magazine [6] 39. 592—603. Mai. Univ. London und Holloway Kollege Englefield Green.) BYK.

Albert Ranc und René Wurmser, *Notizen über reine und angewandte Photochemie. Die Erscheinungen der Chemiluminescenz.* (Ind. chimique 6. 292; C. 1920. III. 27.) Vf. geben eine Liste der chemilumineszenten Rkk., aus denen sie einige zu Demonstrationszwecken geeignete, besonders intensive hervorheben. Die charakteristischen Eigenschaften der Chemiluminescenz des P bei der Oxydation werden angegeben. Zum Schluß werden die Leuchterscheinungen der Organismen beschrieben. (Ind. chimique 7. 109—11. April.) BYK.

A. Raynaud, *Bromierung von Antimon in Gegenwart von Ather.* Vf. hat die Verss. von NICKLÈS (Ann. de Chimie [3] 62. 231; C. r. d. l'Acad. des Sciences 52. 396) wiederholt und gefunden, daß beim Erhitzen von Sb mit 5 Tln. Br in Ggw. von Ä. auf dem Wasserbade eine Verb.  $\text{SbBr}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  entsteht. Dunkelgraue Kristalle, die sich erst bei wochenlangem Liegen unter Abgabe von Br und Ä. langsam zersetzen. Raucht nicht an der Luft; wird durch W. zers. Verliert oberhalb



55° Ä. und schm. bei 87—88° unter Zers. Beim Aufbewahren neben  $H_2SO_4$  zerfällt sie in wenigen Tagen und hinterläßt reines bei 91° schmelzendes  $SbBr_3$ , das beim Erkalten zu langen, schwächertlichen Nadeln erstarrt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 411—14. 5/6. [19/3.])

RICHTER.

D. A. Mac Innes und A. W. Contieri, *Überspannung des Wasserstoffs. II. Anwendungen ihrer Veränderung mit dem Druck zur Reduktion und Abscheidung von Metallösungen.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2013—19. — C. 1920. I. 63.)

J. MEYER.

C. Zenghelis, *Über die Wirkung sehr fein verteilter Gase.* Die Wrkg. gewisser Stoffe in statu nascendi führt man auf die Anwesenheit freier Atome zurück. Es wird untersucht, ob diese Wrkg. nicht auf die sehr feine Verteilung der entstehenden Gase zurückgeführt werden kann. Zu diesem Zwecke werden die Gase aus einem KIPPSchen App. unter einem Drucke von 25 cm W. in eine geschlossene Extraktionshülse oder in kleine Hülsen aus Diffusionspapier geleitet, die in Lsgg. eintauchen. Das Gas kann unter dem angewendeten schwachen Drucke nicht durch die Poren der Hülse, deren Durchmesser auf  $4-6 \cdot 10^{-3}$ , bezw.  $8-12 \cdot 10^{-5}$  mm geschätzt wurde, entweichen, tritt aber in den Poren in sehr feiner Verteilung mit den Fl. in Rk. Eine auf diese Weise mit  $H_2$  behandelte  $HgCl_2$ -Lsg. von 90° enthielt nach 1 Stde. merkliche Mengen von  $HgCl$ . 150 ccm einer 10%ig.  $KClO_3$ -Lsg. wiesen nach 2,5 Stdn. bei 80—85° 0,19 g  $AgCl$  auf. Eine 10%ig. Nitratlg. gab nach  $\frac{1}{2}$  Stde. deutlich die Nitritrk. Taucht man die  $H_2$ -Hülse 3 Tage lang in kohlen-saures W., so lassen sich verschiedene Reduktionsprodd. nachweisen, die ammoniakalische Silbernitratlg. reduzieren. Destilliert man die Lsg., so weist das Destillat den Geruch von  $CH_3OH$  und die Rkk. von Aldehyden auf, während in dem trockenen Rückstande ein zuckerähnlicher Stoff enthalten ist. Dicarbonatlg. verhält sich ebenso. Nimmt man eine mit  $O_2$  gefüllte Hülse, so kann man eine 4%ig., schwach mit  $H_2SO_4$  angesäuerte  $KJ$ -Lsg. oxydieren, ebenso kann man  $NH_3$  in salpetrige Säure,  $CH_3OH$  in Formaldehyd überführen. Unter denselben Bedingungen kann man ein Gemisch von  $H_2$  und  $N_2$  teilweise in  $NH_3$  verwandeln, so daß das NESSLERSche Reagenz anspricht. — Es scheint demnach, als ob der naszierende Zustand der Gase auf ihre sehr feine Verteilung zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 883—85. 12/4.)

J. MEYER.

G. Tammann, *Über Anlauffarben von Metallen.* (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 78—79. 21/5. — C. 1920. I. 148.)

JUNG.

E. Schreiner und F. B. Grimmes, *Zur Untersuchung der reversiblen Eisen-Wasserdampfreaktion.* Vf. haben neue Gleichgewichtsmessungen im System  $Fe-H_2O-FeO-H_2$ , nach der Methode von DEVILLE bei 595—920° ausgeführt. Das Gleichgewicht stellt sich bei freiwilliger Gasbewegung ebenso schnell wie bei gezwungener ein. Die mangelhafte Übereinstimmung der von verschiedenen Autoren ausgeführten Messungen glauben Vf. auf Verschiedenheiten in den verwendeten Materialien zurückführen zu dürfen. Die thermochemisch bestimmte Wärmetönung stimmt mit der aus den Messungen thermodynamisch berechneten überein. Die Gleichgewichtsberechnungen nach dem NERNSTschen Theorem stimmten relativ gut mit den Gleichgewichtsmessungen überein. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 311 bis 334. 29/4. [13/1.] Trondhjem, Lab. für anorg. und physik. Chemie der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Paul Job, *Über die Konstitution von zwei Kobaltamminen.* A. WERNER schreibt den Roseo- und den Diroseokobaltisalzen die Formeln  $[Co(NH_3)_4(H_2O)]X_2$  und  $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]X_2$  zu und unterstützt seine Ansicht durch das Verh. dieser Salze bei der Hydrolyse, bei der sich unter Abspaltung von Säuren ein- und zweiseitige Prodd. bilden. Vf. hat die wss. Lsgg. der beiden Sulfate mit Barytwasser titriert und die Leitfähigkeit der titrierten Lsgg. gemessen. Bei dem Pentammin-



sulfate trat ein Knick in der Leitfähigkeitskurve auf, als das erste Drittel  $H_2SO_4$  ausgefällt war, nachdem sich also die Verb.  $[Co(NH_3)_6OH]SO_4$  gebildet hatte, in Übereinstimmung mit WERNERS Anschauung. Ein zweiter Knick wurde nach Ausfällung der gesamten  $H_2SO_4$  festgestellt. Der basische Bestandteil konnte durch Zusatz von viel A. ausgefällt werden und besaß nach der Analyse die Zus.  $[Co(NH_3)_6OH]SO_4 \cdot 2H_2O$ . Die Leitfähigkeitskurve des Diroseosulfates wies einen Knick nach der Ausfällung von zwei Sulfatresten auf, entsprechend den beiden  $H_2O$ -Molekülen im Komplex, so daß auch hierdurch die WERNERSche Anschauung bestätigt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 731—34. 22/3. [8/3.\*].) J. MEY.

I. Bellucci, *Verbindungen des einwertigen Nickels. III.* (II. Gazz. chim. ital. 49. II. 70; C. 1920. I. 65.) Vf. zeigt durch verschiedene Rkk., daß die roten Nickelcyanokomplexsalze sich von dem einwertigen Ni ableiten, also dem Oxydationsgrad  $NiX$  entsprechen u. nicht  $Ni_2X_2$ , wie MOORE (Chem. News 71. 81; C. 95. I. 680) angenommen hat. Das angebliche Suboxyd,  $Ni_2O \cdot 2H_2O$ , von MOORE ist ein Gemisch von metallischem Ni mit dem hydratisierten Nickeloxyd ( $NiO$ , aq.), dessen Zus. je nach den Bedingungen wechselt, unter denen  $NH_4Cl$  auf  $K_2NiCy_4$  einwirkt. (Gazz. chim. ital. 49. II. 285—93. 20/1. Rom. Univ.) POSNER.

John L. Nierman, *Die Konzentration von Radium und Mesothorium durch fraktionierte Krystallisation.* Radium und Mesothorium, die beide chemisch identisch sind, lassen sich vom Ba durch fraktionierte Krystallisation in Form ihrer Bromide allmählich trennen, wobei ein Zusatz von HBr die Trennung begünstigen soll. Als Maß der fortschreitenden Trennung dient der „Krystallisationsfaktor“, der das Verhältnis der Konz. des Mesothoriums in den abgetrennten Krystallen zu der in den ursprünglichen Krystallen darstellt, die für die Herst. der Lsg. geeignet haben. Die Konz. wird durch die Radioaktivität der Krystalle gemessen. Es ergab sich, daß der Krystallisationsfaktor des Mesothoriums und des Radiums in Bromidlsgg. unabhängig von der Konz. der anwesenden HBr ist. Läßt man von einer gegebenen Barium-Radium-Mesothoriumbromidmenge 24,3% auskrystallisieren, so ist der Krystallisationsfaktor 2,57, bei 38,3% gleich 2,23, bei 44,8% gleich 1,98, bei 53,6% gleich 1,61, bei 62,3% gleich 1,47 und bei 69,0% gleich 1,44, unabhängig davon, ob man in neutraler oder bromwasserstoffsaurer Lsg. arbeitet. Bei Mesothoriumkonz. bis zu 2 mg pro g Salz bleibt der Krystallisationsfaktor konstant. Zur Trennung des Ra und des Mesothoriums vom Ba ist es vorteilhaft, in neutralen oder verd. sauren Bromidlsgg. zu arbeiten. (Journ. Physical Chem. 24. 192—200. März. Chem. Lab. d. Univ. Missouri.) J. MEYER.

C. E. Barrs, *Der Einfluß von Unreinigkeiten in Blei auf sein Verhalten beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure.* Ein geringer %-Satz an Cu (0,02 bis 0,05%) macht Pb wesentlich beständiger gegen Einw. h. konz.  $H_2SO_4$ . (Journ. Soc. Chem. Ind. 38. T. 407—8. 31/12. [1/12.\*] 1919.) RÜHLE.

A. Thiel, *Über Disglomeration, eine neue Art von Umwandlung regulinischer Metalle.* Bei der Umwandlung des Bleies nach HELLER (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 761; C. 1915. II. 587; vgl. ferner COHEN u. HELDERMAN, Ztschr. f. physik. Ch. 89. 733; C. 1915. II. 119) spielt die Allotropie des Bleies keine Rolle. Vielmehr liegt „Disglomeration“ („Entkittung“) vor (Zerfall infolge Auflösung des zwischen den Bleikristallen befindlichen, aus Blei und Vereinigungen bestehenden Eutektikums) infolge chemischen Angriffs durch gel. Nitrat und B. von Bleinitrit. Von der Disglomeration werden nur regulinische Metalle (außer Pb auch Cu) betroffen. Die B. von Bleibaum erfolgt nur, wenn lokale kurzgeschlossene Ionenkonzentrationsketten entstehen. Sämtliche Abscheidungsarten des Bleies als Bleibaum sind kristallographisch identisch mit dem aus dem Schmelzfluß krystallisierten Blei; die Allotropieerklärung ist daher ausgeschlossen. (Sitzungsber. der Gesellsch. zur Beförd. der gesamten Naturwiss. zu Marburg. Nr. 1. 1—17. 30/3; Sep. vom. Vf.) GROSCHUFF.



Carl Benedicks, *Galvanometrischer Nachweis der Thermospannung 1. Art beim flüssigen Quecksilber*. Im Gegensatz zu HAGA u. ZERNIKE (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1189; C. 1920. I. 150) kommt Vf. in Fortsetzung seiner früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 578; C. 1920. I. 66) zu dem Ergebnis, daß im fl. Hg bei starker Asymmetrie des Temp.-Gefälles Thermospannungen 1. Art vorhanden und mittels eines empfindlichen Galvanometers bei Anwendung geeigneter „Drosselgefäße“ meßbar sind. Die beobachteten Thermospannungen 1. Art des Hg sind vom Temp.-Gefälle außerordentlich stark abhängig. Bei drei verschiedenen Drosselgefäßen wurde zwischen der Thermospannung 1. Art  $u$  und der Temp.-Differenz der Heizbleche  $T$  die Beziehung  $u = k T^3$  festgestellt, wo  $k$  eine App.-Konstante ist. (Ann. der Physik [4] 62. 185 bis 217. 8/6. 1920. [August 1919.] Physik. Inst. der Univ. Stockholm.) J. MEYER.

A. C. Vournazos, *Über eine neue Reihe von komplexen Verbindungen: die Antimonoxyjodide*. Durch geeignete Zers. des  $SbJ_3$  durch wenig W. in Ggw. gewisser Lösungsmittel konnte Vf. Salze der Säure  $H_3SbOJ_3$  erhalten. In W. ist das Anion dieser Säure aber äußerst unbeständig und zerfällt sofort unter Abscheidung von  $SbOJ$ . Das *Quecksilberantimonoxyjodid*,  $Hg[SbOJ_2]$ , wurde durch Einw. von  $Hg(CN)_2$  und einem Mol. W. auf  $SbJ_3$  dargestellt, indem die trockenen Salze in nichtentwässertem Amylalkohol zusammengebracht wurden.  $HgSbOJ_3$  ist ein gelbes Pulver, in W. unl. und nicht zersetzlich. F. 78°. Durch  $HCl$  wird es leicht zers. Mit  $NH_3$  bildet es einen grauschwarzen Nd. Erwärmt man äquimolekulare Mengen von  $Hg(CN)_2$  und  $SbJ_3$  in wasserfreiem Xylol auf dem Wasserbade, so bildet sich ein Salz  $Hg[SbJ_3(CN)_2]$ , das durch W. leicht in  $HCN$  und das vorige Salz zerlegt wird. Beim Erhitzen unter Xylol zersetzt sich dieses Salz unter B. eines anderen von der Zus.  $Hg_3[Sb_3J_6(CN)_6]$ , das sich von einer komplexen Säure  $H_3[SbJ_3(CN)_3]$  ableitet. Durch Einw. von  $CuSO_4$  auf  $SbJ_3$  unter Amylalkohol erhält man das Salz  $Cu[SbOJ_3]$ , wl., braune Nadeln, wird durch W. zers. Mit  $CuCN$  bildet sich die Verb.  $Cu_8[Sb_3J_6(CN)_6]$ , braun, leicht zersetzlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1256–59. 25/5.) J. MEYER.

C. Tubandt und Sophie Eggert, *Über Elektrizitätsleitung in festen kristallisierten Verbindungen*. I. Mitteilung: *Nachweis der exakten Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse fester Schwermetallsalze*. Die bei der *Elektrolyse fester Stoffe* infolge der konvektiven oder isolierenden Wrkg. der Anodenprodd. auftretenden *Störungen* lassen sich verhältnismäßig einfach umgehen durch Wahl eines Anodenmaterials, welches mit den Anionen feste Verbb. von ausreichendem Leitvermögen eingeht. Durch die Beobachtungen von TUBANDT und LORENZ (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 532; C. 1914. II. 913), daß bei der Elektrolyse von regulärem Jodsilber das Metall in verhältnismäßig kohärenter Form sich abscheidet, läßt sich zur Beseitigung der Störungen an der Kathode infolge Kurzschluß durch Metallfäden verwerthen, indem man die Kathode mit Jodsilber kombiniert. Die B. eutektischer Schmelzen muß dabei vermieden werden. Auf diese Weise gelang den Vf., die Elektrolyse fester Stoffe frei von Störungen durchzuführen und dabei die *Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes* mit einer Genauigkeit zu prüfen, die auch bei wss. Lsgg. nicht leicht zu erreichen ist. Vf. beschreiben ausführlich ihre Verss. an regulärem und hexagonalem Jodsilber, sowie Chlorsilber, Bromsilber, Silbernitrat, Bleichlorid, Bleibromid, Bleijodid, Kupferjodür. Bei dem in üblicher Weise hergestellten, wohl niemals ganz reinen  $CuJ$  wurde metallisches Leitvermögen nachgewiesen, während die übrigen untersuchten Verbb. elektrolytisches Leitvermögen zeigten. Es ist möglich, daß beim  $CuJ$  ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei hexagonalem  $AgJ$ , welches bei Ggw. von freiem Jod metallisches Leitvermögen zeigt.

Zur Ermittlung der höchsten bei der Elektrolyse zulässigen Temp. wurden durch Aufnahme der Abkühlungskurven (in trockner  $CO_2$ -Atmosphäre mit  $Ag$ -



Konstantanelement) die Zustandsdiagramme der binären Systeme  $AgCl-PbCl_2$ ,  $AgBr-PbBr_2$  und  $AgJ-PbJ_2$  ausgearbeitet. *FF. Bleichlorid* 498°, *Bleibromid* 373°, *Bleijodid* 402°, *Silberchlorid* 455°, *Silberbromid* 422°, *Silberjodid* 552°. — *Bleichlorid und Silberchlorid* geben miteinander weder Verb., noch Mischkristalle. Eutektikum bei 40 Mol.-%  $PbCl_2$  und 314°. — *Bleibromid und Silberbromid* bilden miteinander ein *Silberbleibromid*,  $2PbBr_2 \cdot AgBr$ , dessen F. 295° seinem Eutektikum mit  $PbBr_2$  sehr nahe liegt. Eutektikum der Verb. mit  $AgBr$  bei 46 Mol.-%  $PbBr_2$  und 276°. — *Bleijodid und Silberjodid* bilden ein *Silberbleijodid*,  $PbJ_2 \cdot 4AgJ$ , dessen F. 395° dem Eutektikum mit  $PbJ_2$  sehr nahe kommt. Wegen der Kleinheit der Wärmeeffekte und beginnender Zersetzung ist das Zustandsdiagramm zum Teil unsicher. Die Schmelzkurve zeigt ein Minimum bei etwa 60 Mol.-%  $PbJ_2$  und 344° es bleibt fraglich, ob hier ein Eutektikum oder ein Minimum einer Mischkristallreihe der Verb. mit  $PbJ_2$  vorliegt. Bei 144,6° (Umwandlung von hexagonalem  $AgJ$  in reguläres) treten zwischen 0 und 20 Mol.-%, bei 115° (Umwandlung der Verb.?) zwischen 0 und ca. 80 Mol.-%  $PbJ_2$  Umwandlungserscheinungen auf. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 196—236. 12/3. 1920. [3/12. 1919.] Halle, Univ., physik.-chem. Abt. des Chem. Inst.) GROSCHUFF.

G. H. Buchanan, *Das Vorkommen von Germanium in Zinkmaterialien*. Vf. fand in zahlreichen Zinkblenden und anderen Erzen Germanium. Der Nachweis wurde als  $GeS_2$ , die quantitative Best. als  $GeO_2$ , geführt. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 8. 585—86. Juli [29/5.] 1916. New York, New Jersey Zink-Co.) GRI.

Georges Chandron, *Reaktionen zwischen Wasser und Wolfram und den Wolframoxyden*. In gleicher Weise wie das Gleichgewicht zwischen W. und Mo (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 182; C. 1920. I. 492) wird das zwischen Wasserdampf und W bestimmt, indem die Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{p_{H_2O}}{p_H}$  für Temp.

zwischen 700 und 1030° gemessen wurde. In gleicher Weise wurde die Gleichgewichtskonstante auch für die Rkk.

$W_2O_6 + H_2O \rightleftharpoons 2WO_3 + H_2$  und  $2WO_3 + H_2O \rightleftharpoons W_2O_6 + H_2$  bestimmt. Aus der Veränderung der Gleichgewichtskonstanten mit der Temp. wird dann die Reaktionswärme des Vorganges berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1056—58. 3/5. [26/4.]) J. MEYER.

Edward P. Hyde und W. E. Forsythe, *Das Verhältnis der Helligkeiten bei den Schmelzpunkten des Goldes und des Palladiums*. (Journ. Franklin Inst. 183. 353; C. 1920. I. 546.) Eine Probe reines Au oder Pd wurde zwischen zwei Pt-Drähte gebracht und erhitzt, während ein elektrischer Strom hindurchging. Der F. wurde durch Unterbrechung des Stromes angezeigt. In diesem Augenblicke wurde die Intensität der Strahlung eines auf gleiche Temp. erhitzten schwarzen Körpers mittels eines Spektralpyrometers gemessen. Aus dem Verhältnis der Strahlungsintensitäten bei den FF. des Au und des Pd und aus dem F. des Au = 1336 K wurde der Fp. des Pd zu 1828 K bestimmt. (Journ. Franklin Inst. 189. 664—65. Mai 1920. Labor. der General Electric Company.) J. MEYER.

## D. Organische Chemie.

W. Herz, *Kritische Daten und chemische Zusammensetzung*. Wenn man in homologen Reihen der aus C, H, O und N aufgebauten Verb. den Quotienten aus kritischer Temp. und kritischem Druck  $T_k : p_k$  durch die Gesamtzahl der in der Verb. enthaltenen Kohlenstoffatome dividiert, erhält man nahezu eine Konstante. Noch besser wird die Konstanz, wenn man  $T_k : p_k$  durch die Gesamtzahl der Atome dividiert. Ferner erhält man eine Konstante, wenn man durch die Anzahl der Wertigkeiten dividiert. Bei stark assoziierten Verb. treten die konstanten Ver-



hältnisse nicht auf. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 293—96. 16/1. 1920. [9/10 1919.] Breslau, Physik.-chem. Abt. d. Univ.) JUNG.

Amand Valeur und Raymond Delaby, *Über die Darstellung der Äthylarsinsäure*. Die Angabe von DEHN (Amer. Chem. Journ. 33. 132; C. 1905. I. 798), daß  $As_2O_3$  sich in alkoh.-alkal. Lsg. bei Zimmertemp. mit  $C_2H_5J$  in 48 Stdn. zu 70% in Äthylarsinsäure umsetze, ist unrichtig. Durch eine Nebenrk. wird weitaus der größte Teil des  $C_2H_5J$  in Ä. übergeführt, und es gelingt erst durch mehrmaligen Zusatz von  $C_2H_5J$  und KOH, 90% des  $As_2O_3$  in Äthylarsinsäure umzuwandeln. Zwecks Überführung in *Äthylarsendichlorid* wurde das Reaktionsprod. nach Entfernung von A. u. Ä. und genauer Neutralisation mit  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade mit Dimethylsulfat von J befreit, mit HCl versetzt und das Filtrat mit  $SO_2$  gesättigt; Ausbeute 78,4%. Durch Arbeiten in wss. Lsg. läßt sich der Eintritt von Nebenrk. fast gänzlich vermeiden; nach 600 stdg. Verrühren eines Gemenges von 106 g  $As_2O_3$ , 180 g KOH, 166 g  $C_2H_5J$  und ca. 2 Litern W. waren 90% des  $As_2O_3$  und 99% des  $C_2H_5J$  umgewandelt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 366—70. 20/5. [18/2.] Ecole supérieure de Pharmacie.) RICHTER.

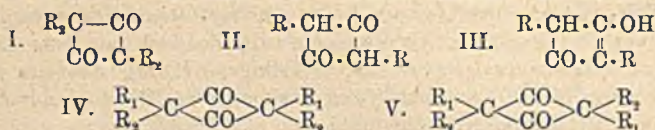
Paul Pascal und Dupuy, *Physiko-chemische Untersuchungen der Mischungen von Wasser, Aldehyd und Paraldehyd*. Es wurde die gegenseitige Löslichkeit von W. und aldehydfreiem Paraldehyd, sowie von 5% ig.  $H_2SO_4$  und Paraldehyd, ferner der Teilungskoeffizient von Aldehyd zwischen Paraldehyd und W. bzw.  $H_2SO_4$  und die D. von Mischungen von Aldehyd mit Paraldehyd u. mit W. bei verschiedenen Temp. bestimmt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 353—62. 20/5. 1920. [31/3. 1918.]) RICHTER.

H. Staudinger, *Über Polymerisation*. Veranlaßt durch die Ausführungen SCHRÖTERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2697; C. 1917. I. 173), wonach die polymeren Ketene Molekülverbb., keine Cyclobutanderivate wären, zeigt Vf., daß die verschiedenartigsten Polymerisationsprodd. eine genügende Erklärung durch n. Valenzformeln finden können. — Die Polymerisationsprozesse — im weiteren Sinne alle Prozesse, bei denen sich zwei oder mehr gleiche Moleküle zu einem Prod. von gleicher Zus., aber höherem Mol.-Gew. vereinigen — lassen sich in 2 Gruppen einteilen: 1. Das Polymerisationsprod. hat noch die gleiche Bindungsart der Atome wie der monomolekulare Körper; echte Polymerisation, z. B. Acetaldehyd  $\rightarrow$  Paraldehyd, Styrol  $\rightarrow$  Metastyrol, Isopren  $\rightarrow$  Kautschuk; 2. die Polymerisation verläuft unter Atomverschiebung; unechte oder kondensierende Polymerisation, z. B. Acetaldehyd  $\rightarrow$  Aldol, Styrol  $\rightarrow$  Distyrol.

Echte Polymerisation kann stattfinden bei Verbb. mit einem ungesättigten Atom, einer Lückenbindung oder einem unbeständigen Ringsystem; aus Verbb. mit Lückenbindungen können so 4-, 6-, auch 8-gliedrige Ringe oder (acyclische) Prodd. mit sehr hohem Mol.-Gew. entstehen. Einige Regelmäßigkeit zeigt sich in der Beständigkeit der Polymerisationsprodd. und ihrer Tendenz zur Depolymerisation: Die Vierringe sind allgemein unbeständiger als die Sechsringe; die Tendenz zum Zerfall ist abhängig von der Art der Ringglied, heterocyclische Vierringe, besonders solche mit mehreren Heteroatomen, sind in der Regel nicht so stabil wie Cyclobutanderivate; die Beständigkeit wird durch Substituenten stark modifiziert. Analoge Verhältnisse bestehen bei den hochmolekularen Polymerisationsprodd. Ob glatte Entpolymerisation zu monomolekularen Verbb. eintritt, hängt von der Zers.-Temp. des Polymerisationsprod. und Stabilität des monomolekularen Körpers ab. — Die hochmolekularen, durch Kettenbildung zustande gekommenen Polymerisationsprodd. müssen an den Enden der Ketten noch reaktionsfähige Atome haben; damit stimmt überein, daß sie weniger reaktionsfähig sind, als die monomolekularen Prodd., aber z. T. noch deren Rkk. zeigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1073—85. 12/6. [13/3.] Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) HÖHN.



H. Staudinger, *Ketene XXXI: Über Cyclobutandionderivate und die polymeren Ketene.* (30. Mitt.: STAUDINGER, MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 72; C. 1920. I. 250.) Die dimolekularen Polymerisationsprodd. der Ketene sind Cyclobutanderivate, keine Molekularverb. (vgl. SCHRÖTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2697; C. 1917. I. 173, und STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1073; vorst. Ref.). Sie lassen sich unterscheiden in völlig substituierte dimolekulare Ketoketene (I.) u. solche mit H-Atomen an den Ringkohlenstoffen, die polymeren Aldoketene (II.); letztere werden leicht molisiert zu Cyclobutanolonderivaten, die von SCHRÖTER als die eigentlichen Cyclobutanderivate angesehen werden, während er die Verb. I. und II. für Molekularverb. hält. Für den Enolcharakter der Verb. III. sprechen



außer ihrem physikalischen Verh. ihre Säureeigenschaften; ihre durch Zusatz von A. zu behebende Reaktionsträgheit gegen Na- oder K-Pulver in Xylol ist den Passivitätserscheinungen zu vergleichen. Beim Erhitzen werden die Cyclobutanone zers., während die Cyclobutandionderivate mehr oder weniger leicht Vierlingschaltung erleiden. Die Cyclobutandionderivate I. zeigen die Rkk. der  $\beta$ -Diketone, die Cyclobutandiondicarbonester können als  $\beta$ -Ketocarbonester zweimal die Säurespaltung zu erleiden; bei den H-substituierten Cyclobutandionderivaten kompliziert sich die Rk. dadurch, daß neben der Spaltung Enolisierung erfolgen kann. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse wird auch das Verh. der Cyclobutandion- und Cyclobutanolonderivate gegen Ketonreagenzien, Anilin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid verständlich. — Ein Beweis dafür, daß in den dimeren Ketenen keine Molekularverb. vorliegen, ist die B. von zwei stereoisomeren Prodd. IV. u. V. aus einem asym. disubstituierten Keten. — Der von SCHRÖTER als isomerer *Dimethylcyclobutandiondicarbonester* angesprochene Körper ist vermutlich ein Cyclobutanolonderivat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1085—92. 12/6. [13/3.] Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

Alph. Mailhe und F. de Godon, *Katalytische Darstellung von Essigsäure auf trockenem Wege.* Zu dem früheren Referat gleichen Inhalts (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 517; C. 1920. I. 817) ist nachzutragen, daß das zur Katalyse verwandte Cu am besten durch Reduktion von  $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$  dargestellt wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 330—35. 5/5. 1920. [2/2. 1917.] Toulouse.) RICHTER

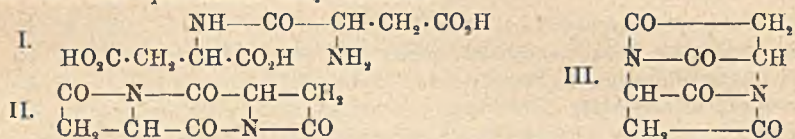
Wilhelm Windisch und Walther Dietrich, *Über oberflächenaktive und oberflächeninaktive Modifikationen höherer Homologen der Fettsäurereihe und ihre Beziehung zu den Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indicator.* (Vgl. Wehschr. f. Brauerei 36. 189. 37. 35; C. 1919. IV. 544. 1920. II. 579; Biochem. Ztschr. 97. 135. 100. 130. 101. 82; C. 1919. IV. 1025. 1920. II. 579. 580.) Bei der Verwendung der Alkalisalze der Nonyl-, Caprin- u. Undecylsäure als Titrationsindikatoren wird die eintretende Oberflächenspannungsniedrigung bei Zusatz des Indicatorsalzes zu einer sauren Lsg. nicht durch einfaches Infreisetzen der betreffenden Fettsäure aus dem Salze bedingt, sondern bringt erst einen Überschub an Säure in der Lsg. über die zur Bindung der Base des Salzes nötige Säuremenge in Einw. auf die freie Fettsäure den Ausschlag hervor. Es gibt oberflächenaktive und inaktive freie Nonyl-, Caprin- und Undecylsäure, die sich gleichzeitig in einer Lsg. befinden können. Oberflächeninaktive freie Fettsäuren reagieren auf Säurezusatz durch Aktivierung. Oberflächenaktivität und -inaktivität der freien Fettsäuren hängen höchstwahrscheinlich mit ihrem Dispersitätsgrad zusammen. (Kolloid-Ztschr. 26.



193—202. Mai. [16/1.] Berlin, Chem.-technolog. Lab. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei.)

RAMMSTEDT.

**C. Ravenna und G. Businelli, Über die Umwandlung des Asparagins und des äpfelsauren Ammoniums in das Dipeptid der Asparaginsäure.** Bei der Racemisierung des gewöhnlichen l-Asparagins durch langes Kochen der wss. Lsg. wird aus den Mutterlaugen der krystallinischen Asparagine ein Sirup erhalten, der, wie die Vf. nachweisen, im wesentlichen aus dem Dipeptid der Asparaginsäure (*Asparagyl-asparaginsäure*) (I.) besteht. Die Isolierung gelang auf folgende Weise. Das Rohprod. liefert bei 210° ein *Anhydrid*  $C_8H_6O_4N_2$ , das mit k. Barytwasser das Ba-Salz der Asparagylasparaginsäure,  $C_8H_{11}O_7N_2$ , und daraus diese selbst ergibt. Das Anhydrid  $C_8H_6O_4N_2$  ist als das *Anhydrid der Diketopiperazindiessigsäure* (II. oder wahrscheinlicher III.) anzusehen. Es erwies sich als identisch mit dem sogenannten *Fumarimid* von DESSAIGNES (BEILSTEIN, 3. Auflage, I. 1389), das aus dem  $NH_4$ -Salz der *Äpfelsäure* bei 210° entsteht. Man kann also das Dipeptid der Asparaginsäure auch aus äpfelsaurem  $NH_4$  darstellen.



Experimentelles *rac. Asparagin*. Aus l-Asparagin durch 24-stdg. Kochen der wss. Lsg. Als Nebenprod. entsteht Asparagylasparaginsäure. — *d-Asparagin*. Aus *rac. Asparagin* mit Hilfe von Schimmelpilzen. — *Anhydrid der Asparagyl-asparaginsäure* (*Anhydrid der Diketopiperazindiessigsäure*),  $C_8H_6O_4N_2$  (III.) Darst. s. oben. Mattrosa gefärbte amorphe, leicht zerreibliche M. Bleibt bis 320° unverändert, zwl. in W. Liefert mit k. Barytwasser *Asparagylasparaginsäure*. (Gazz. chim. ital. 49. II. 303—16. 20/1. Bologna. Univ.)

POSNER.

**A. Bernardi, Metallverbindungen des Glykokolls und Asparagins. II.** (I. Gazz. chim. ital. 44. 257; C. 1915. I. 658.) Es konnte eine der früheren  $HgSO_4$ -Komplexverb. analoge  $HgCl_2$ -Verb. des Hg-Glykokollats isoliert werden. Vom Asparagin konnten die dem Hg-Glykokoll und dem Hg-Glykokollat analogen Salze nicht erhalten werden, wohl aber eine  $HgSO_4$ -Komplexverb. des Hg-Asparagins. Außerdem werden einige andere Metallasparaginate beschrieben.

Experimentelles. Salze des *Glykokolls*:  $(NH_2\text{·CH}_2\text{·COO})_2Hg, HgCl_2, H_2O$ . Aus Glykokoll in W. und  $HgCl_2$  in A., beim Eindampfen der Mischung. Nadeln, ll. in sd. W. Verliert das Krystallwasser an der Luft. Aus der wss. Lsg. fällt KOH gelbes  $HgO$ . — Salze des *Asparagins*,  $[NH_2\text{·CO·CH}(NH_2)\text{·CH}_2\text{·COO}]_2Hg, HgSO_4$ . Durch Lösen von  $HgSO_4$  in sd. konz. Asparaginslg. und Eingießen der k. Lsg. in A. Flockiger Nd. Zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. Unl. in W. und A., l. in w. Säuren. KOH zers. in der Hitze unter B. von Hg-Metall. —  $[NH_2\text{·CO·CH}(NH_2)\text{·CH}_2\text{·COO}]_3Cr, H_2O$ . Aus Asparagin in sd. konz. Lsg. mit Chromacetat. Amarantröte Nadeln aus W. Zers. sich über 200°, wl. in k. W. Die wss. Lsg. reagiert alkal., unl. in A. Verliert bei 180° nur einen Teil des Krystallwassers. —  $[NH_2\text{·CO·CH}(NH_2)\text{·CH}_2\text{·COO}]_2Ni, 2H_2O$ . Aus Asparagin und  $Ni(OH)_2$  in sd. W. Blaue quadratische Tafeln aus verd. A. Zers. sich über 200°, wl. in W. und A., ll. in h. verd. A. Die wss. Lsg. reagiert alkal. Verliert bei 180° nur einen Teil des Krystallwassers. —  $[NH_2\text{·CO·CH}(NH_2)\text{·CH}_2\text{·COO}]_3Co, 3H_2O$ . Analog erhalten. Amarantröte Blättchen aus verd. A. Zers. sich über 200°, swl. in k. W. (Gazz. chim. ital. 49. II. 318—25. 20/1. Bologna. Univ.)

POSNER.

**Kurt Hess, Über die Konstitution der Cellulose. I.** Kurt Hess und Walter Wittelsbach. Die Acetolyse der Äthylcellulose. Der Abbau der Cellulose führt zu



Dextrosemolekülen und zu einem Disaccharid, der *Cellulose*, die ebenfalls in Dextrose zerfallen kann. Nach einer Erörterung der bisherigen Arbeiten über die Konstitution des Cellulosemoleküls werden vier Konstitutionsformeln aufgestellt, von denen die *Pentaglucoosidylglucose* (*Tetraglucoosidylcellulose*) oder eine sehr ähnliche als die wahrscheinlichste hingestellt werden. Denn das bei der Zers. der Cellulose aufgefundene Verhältnis von Glucose zu Cellulose ist nicht zufällig, sondern der bestimmte Ausdruck für eine bestimmte Anordnung von Cellulose- und Glucoseresten in Cellulosemolekül. Diese Glucosidylglucose ist aber nur ein Teil des großen Cellulosemoleküls und wird als *Cellulose* bezeichnet. Die Cellulose erhält man nach dem Auflösen von Cellulose in den bekannten Medien und Ausfällen mit Säure. Wenn sich die Cellulosemoleküle miteinander zur Cellulose vereinigen, so geschieht dies nicht durch Kondensationen und ähnliche Vorgänge, sondern durch Restaffinitäten.

Es wurde eine Äthylcellulose acetyliert, die als ein Celluloseabkömmling zu betrachten ist, der während der Äthylierung aus dem Verbands des Cellulosemoleküls hervorgegangen ist. Das Acetylierungsgemisch bestand aus 50 Teilen Essigsäureanhydrid, 50 Teilen Eisessig und 2,4 Teilen konz.  $H_2SO_4$ . Das Rk.-Produkt stellt einen klaren, kaum gefärbten Sirup von Glucoseabkömmlingen dar, der in der Hauptsache nach Festlegung der Äthoxyzahlen aus Triäthylacetylglucose besteht. Die wasserunl. Anteile des Sirups sind die acetylierten Äthylcellulosedextrine und stellen ein weißes, amorphes Pulver dar. Sie lösen sich in Ä. und reduzieren FEHLINGSche Lsg. selbst nach längerem Kochen nicht. Die Äthoxyzahlen der Zuckersirupe sind bis zu einem gewissen Zeitpunkte der Acetylyse übereinstimmend, während die Äthoxyzahlen der Dextrine ständig abnehmen. Die Ausbeuten an Dextrinen und Zuckeranteilen entsprechen noch nicht der Theorie.

Bei der Dest. der Äthylcellulose im Vakuum verkohlte die Hauptmenge zu einer schwarzen, spröden, lackartigen Masse, während 10% als Öl aufgefangen werden konnten. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 232—51. 1/6. (Chem. Inst. d. Techn. Hochsch., Karlsruhe i. B.)

J. MEYER.

J. Duclaux und E. Wollman, *Untersuchungen über die Cellulose und ihre Ester. (I). Fraktionierte Fällung der Nitrocellulosen.* Alle Nitrocellulosen sind Gemische, die sich durch fraktionierte Fällung, z. B. aus Aceton durch W. oder wss. Aceton, in verschiedene Bestandteile von gänzlich verschiedener Viscosität zerlegen lassen; aus Handkollodium wurden z. B. Fraktionen erhalten, deren Viscositäten in 2%ig. Acetonlsg. im Verhältnis 1:46 standen. Die Viscosität der Lsgg. in einem beliebigen Solvens läßt sich durch den Ausdruck  $\eta = \eta_0 \cdot 10^{k \cdot c}$  wiedergeben, in dem  $\eta_0$  die Viscosität des Solvens,  $c$  die Konz. und  $k$  eine als „spezifische Viscosität“ der Nitrocellulose bezeichnete Konstante bedeutet.  $k$  ist von der Konz. unabhängig und schwankt mit dem Lösungsmittel nur in sehr engen Grenzen (ca. 5%). Die Werte von  $k$  liegen für die untersuchten Fälle bei den einzelnen Nitrocellulosen zwischen 8 und 370 und charakterisieren infolgedessen die Fraktionen sehr gut, während der N-Gehalt nur unerheblich variiert. Die aus den  $k$ -Werten der einzelnen Fraktionen nach der Mischungsregel berechneten  $k$ -Werte der ursprünglichen Nitrocellulose stimmen mit den experimentell gefundenen Zahlen gut überein. Dies beweist, daß die gefällten Nitrocellulosen als solche bereits in dem Ausgangsmaterial enthalten waren. Noch besser als durch fraktionierte Fällung lassen sich die Nitrocellulosen durch Ultrafiltration trennen. Auf diesem Wege ließen sich Lsgg. gewinnen, die noch bei Konz. von 15% sehr fluid waren. Der osmotische Druck der Lsgg. nimmt mit abnehmender Größe der Moleküle erheblich zu und charakterisiert die Nitrocellulose noch besser als  $k$ . Die Angaben von DE MOSENTHAL (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 782; C. 1911. II. 1120), daß Nitrocellulose in Aceton nicht dialysiert und keinen osmotischen Druck aus-



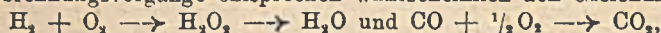
übe, sind falsch (vgl. DUCLAUX und WOLLMAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1580; C. 1911. II. 416). Für die untersuchten Fraktionen berechnen sich Mol.-Gew. zwischen 70000 und 21000. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 414—20. 5/6. [24/3.] Institut Pasteur.)

RICHTER.

O. W. Brown, C. O. Henke und I. L. Miller, *Die elektrolytische Darstellung von Kaliumferricyanid*. (Vgl. G. GRUBE, Ztschr. f. Elektrochem. 20. 334; C. 1914. II. 397.) Es wurde versucht, die Oxydation des Ferrocyanalkiums ohne Diaphragma durchzuführen. Indessen konnte nur eine Ausbeute von 50% erzielt werden, weshalb die folgenden Verss. mit einem Tondiaphragma ausgeführt wurden. Die GRUBESchen Befunde konnten bestätigt werden. Läßt man unter der Anode genügend Raum, durch den der Elektrolyt hindurchgetrieben wird, so scheidet sich das Ferricyanalkium dort aus anstatt auf der Anode, wodurch Spannungsverluste entstehen müssen. Nach der Elektrolyse wurde in beiden Elektrodenräumen KOH gefunden. KOH drückt die Ausbeute nicht herab, sondern scheint sie etwas zu erhöhen, während die Spannung vermindert wird. Das Ferrocyanid, welches zers. wird, ist nicht in Ferricyanalkium verwandelt worden. Die Stromausbeute hängt vom Elektrodenmaterial ab und ist am größten, wenn die Elektrode ungefähr 4 Stdn. im Gebrauch gewesen ist. Die beste Stromausbeute wurde mit Anoden aus Achesongraphit erzielt. (Journ. Physical. Chem. 24. 230—37. März. Lab. f. physik. Chemie der India Universität Bloomington.)

J. MEYER.

Eric Keightley Rideal, *Die selektive Verbrennung des Kohlenoxyds in Wasserstoff*. Die selektive Verbrennung des Kohlenoxyds in Wasserstoff an der Oberfläche von Katalysatoren (Analyst 44. 89; C. 1919. IV. 521) ist ein Fall zweier gleichzeitigen Rkk. Die Beziehung der Verbrennungsgeschwindigkeiten der beiden Gase zwischen 100 u. 400° zu der Zus. des Gasgemisches wird durch die Gleichung:  $-d c_{CO}/dt : -d c_{H_2}/dt = K(CO)/(H_2 \times O_2)^{1/2}$  wiedergegeben. Erhöhung der Temp. bewirkt eine Verminderung der selektiven Natur des Vorganges; die Beziehung zwischen Temp. und dem Verhältnis der verbrannten Gase kann annähernd nach der Hypothese des kritischen Inkrements (LEWIS, Journ. Chem. Soc. London 115. 182; C. 1919. III. 472) berechnet werden. Ferner stehen die erhaltenen Resultate im Einklang mit der Adsorptionstheorie von LANGMUIR, nach welcher die adsorbierte Schicht nur von molekularer Dicke ist. Die Oberflächenkonz. eines jeden Gases hängt aber nicht nur von der Natur des Gases, sondern auch von der adsorbierenden Oberfläche ab, so daß die quasichemischen Verbb. zwischen Gas und Oberfläche verschiedene freie Energien enthalten und nicht nur das Ergebnis von Aktivierungsunterschieden der reagierenden gasförmigen Bestandteile sind. Die beiden Verbrennungsvorgänge entsprechen wahrscheinlich den Gleichungen:



was im Sinne der LANGMUIR'schen Hypothese bedeuten würde, daß  $H_2$  und CO nur mit je einer Valenz, O aber teils mit einer, teils mit zwei Valenzen mit dem Katalysator verbunden wären. Das Verhältnis  $H_2/CO$  (verbrannt) wächst in der Reihe der Katalysatoren:  $Fe_2O_3$ , CuO, Ni, Pd, in der auch die Beständigkeit der Hydride zunimmt. (Journ. Chem. Soc. London 115. 993—1006. Sept. [9/7.] 1919. London, Univ. College.)

FRANZ.

Marqueyrol, Koehler und Jovinet, *Nitrierung des m-Nitrotoluols*. Durch 8-stdg. Erhitzen von 1 Teil m-Nitrotoluol mit 16 Teilen 96% ig.  $H_2SO_4$  und 2,25 Teilen 83% ig.  $HNO_3$  erhält man ein Gemenge von viel  $\gamma$ -(3,4,6)-Trinitrotoluol mit  $\beta$ -(2,3,4)- und  $\delta$ -(2,3,5- oder 6)-Trinitrotoluol, das mittels fraktionierter Krystallisation aus A. und mechanischer Trennung aufgearbeitet wird. Die  $\beta$ -Verb. entsteht auch durch Nitrierung von 2,3- und 3,4-Dinitrotoluol, wodurch ihre Konst. bewiesen ist.  $\gamma$ -Trinitrotoluol liefert mit Anilin in alkoh. Lsg. 3,6-Dinitro-4-methyldiphenylamin, F. 145°, wl. in A., und kann entsprechend seiner Konst. auch



aus 2,5- und 3,4-Dinitrotoluol erhalten werden.  $\delta$ -Trinitrotoluol bildet gelbe Nadeln vom F. 111–112°, deren Gemisch mit der  $\beta$ -Verb. bei ca. 80° schm. Wl. in k., l. in w. A., ll. in Aceton. Entsteht auch bei der Nitrierung von 2,5- und 2,3-Dinitrotoluol; 3,5-Dinitrotoluol wurde bei weiterer Nitrierung zerstört. Bei einer Ladedichte von 0,2 beträgt der Explosionsdruck für die  $\gamma$ -Verb. 1887 kg, für die  $\alpha$ -Verb. 1800 kg, für die  $\delta$ -Verb. 1879 kg und für 2,6-Dinitrotoluol 1308 kg. Ein Tropfen alkoh. NaOH erzeugt in Aceton mit der  $\gamma$ -Verb. eine violette, in Schmutziggrau umschlagende Färbung, mit der  $\beta$ -Verb. eine intensiv violette, mit der  $\delta$ -Verb. eine schwach rötliche Färbung; die entsprechenden Färbungen, die ein Tropfen alkoh. NaOH in einer mit  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens an 95%ig. A. versetzten Acetonlg. hervorruft, sind blauviolett, tiefgrün und johannisbeerfarben. (Bull. Soc. Chim. de Franc. [4] 27. 420–24. 5/6. 1920. [27/9. 1916.] Paris.)

RICHTER.

Marqueyrol und P. Loriette, *Trinitrierung des o-Xylole*. Die Vf. konnten die Angaben von CROSSLEY und RENOUF (Journ. Chem. Soc. London 95. 202; C. 1909. I. 1320) bestätigen, die abweichend von NOELTING und THESMAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 628; C. 1902. I. 748) zwei Trinitro-o-xylole vom F. 72° und 115° erhalten konnten. Man versetzt ein Gemisch von 35 g o-Xylol und 65 g 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterhalb 30° mit 85 g einer Nitriersäure aus 56 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 28 HNO<sub>3</sub> und 16 H<sub>2</sub>O, behandelt die entstandene Mononitroverb. (45 g) mit 64 g Nitriersäure aus 61,2 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30,2 g HNO<sub>3</sub> und 8,6 g W. bei 35–50°, erhitzt 1 Stde. auf 85°, trägt in die auskristallisierte Dinitroverb. bei 80° 235 g 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 67 g 98%ig. HNO<sub>3</sub> ein und erhitzt unter Rühren zunächst 1 Stde. auf 110°, dann 2 Stdn. auf 120°. Das Rohprod. liefert beim Umkrystallisieren aus h. 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das *Trinitro-o-xylole* vom F. 115° (MAQUENNESCHER Block); aus der Mutterlauge wird durch W. das *Trinitro-o-xylole* vom F. 69–70° (MAQUENNESCHER Block) gefällt. Durch Abschluß in der 21,4 ccm-Bombe wurden folgende Explosionsdrucke gefunden: *Trinitro-m-xylole* 1591 kg (Ladedichte  $\Delta = 0,2$ ), 2945 kg ( $\Delta = 0,3$ ), *Trinitro-p-xylole* 1622 kg ( $\Delta = 0,2$ ); in der 1,125 ccm-Bombe für  $\Delta = 0,2$  *Trinitro-m-xylole* 1661 kg, *Trinitro-p-xylole* 1670 kg, *Trinitro-o-xylole* vom F. 69–70° 1661 kg, *Trinitro-o-xylole* vom F. 115° 1762 kg, *4,6-Dinitro-m-xylole* 0, bzw. für  $\Delta = 0,3$  3014, 3080, 3080, 3202 und 1876 kg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 424–26. 5/6. 1920. [1/12. 1916.] Paris.)

RICHTER.

G. Sturmiolo und G. Bellinzoni, *Über das Diphenylcyanarsin*. (Gazz. chim. ital. 49. II. 326–27. 20/1. — C. 1920. I. 324.)

POSNER.

Bruce Reid Mathews, *Benzolsulfonitramid, Toluol-4-sulfonitramid, 2-Nitrotoluol-4-sulfonitramid und einige ihrer Salze*. Benzolsulfonitramid ist eine der stärksten „Ammonsäuren“. Vf. hat einige Salze dieser und homologer Säuren dargestellt. Die NH<sub>4</sub>-Salze wurden mit wss. NH<sub>3</sub>, die übrigen Salze meist aus den NH<sub>4</sub>-Salzen in wss. Lsg. dargestellt. — Salze des *Benzolsulfonitramid*s, NH<sub>4</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>). Gelbe Prismen, zwl. in W. — Na(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>). Farblose Krystalle, zwl. — Ca(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Krystalle, zwl. — Ba(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Platten, zwl. — Sr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Krystalle, sll. — Li(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>). Krystalle, zwl. — Ag(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub>. Aus dem NH<sub>4</sub>-Salz und Ag<sub>2</sub>O in h. W. Prismen, zwl. — Ag(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Aus dem Nitramid und Ag<sub>2</sub>O in h. W. oder aus dem NH<sub>4</sub>-Salz mit AgNO<sub>3</sub>. Plättchen, zwl. — Th(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>). Platten, wl. in k. W. — Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Hellblaue Krystalle, sll. — Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub>. Tiefblaue Nadeln, wl. — Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Grüne Krystalle, sll. — Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·N·NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·6NH<sub>3</sub>. Purpurrote Nadeln, wl. — Strychninsalz, (C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·NH·NO<sub>2</sub>). Nd., swl. in Wasser. — *p-Toluolsulfonitramid*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>·NH·NO<sub>2</sub>. Aus *p-Toluolsulfamid* mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°. Krystalle aus Toluol. F. 110°, sll. in W., Ä., A. u. Bzl. — Salze: NH<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S). Gelbe Platten, zwl. —



$K(C_7H_7O_4N_2S)$ . Hellgelbe Platten, zwl. —  $Ba(C_7H_7O_4N_2S)_2 \cdot 2H_2O$ . Gelbe Platten, zwl. —  $Ag(C_7H_7O_4N_2S)$ . Gelbe Nadeln, zwl. —  $Ag(C_7H_7O_4N_2S)_2 \cdot 2NH_3$ . Graue Nadeln, zwl. —  $Cu(C_7H_7O_4N_2S)_2 \cdot 4NH_3$ . Tiefblaue Prismen, zwl. —  $Cu(C_7H_7O_4N_2S)_2 \cdot 3H_2O$ . Hellblaue Platten, ll. —  $Ni(C_7H_7O_4N_2S)_2 \cdot 6NH_3$ . Purpurbäuliche Platten, wl. Verliert bei  $170^\circ NH_3$ ; bei  $290^\circ$  völlige Zers.  $Ca(C_7H_7O_4N_2S)_2 \cdot H_2O$ ; ll. gelbe Platten. — *2-Nitrotoluol-4-sulfonitramid*,  $C_7H_7O_6N_2S = C_6H_5(CH_3)(NO_2)(SO_2NHNO_2)$ . Aus *p*-Toluolsulfamid mit  $HNO_3$  (D. 1,5) u.  $H_2SO_4$  bei  $0^\circ$ . Gelbe Nadeln aus Toluol, F.  $118,5^\circ$ , sl. in W., A. und Ä. — Salze:  $K(C_7H_6O_6N_2S)_2 \cdot 2H_2O$ . —  $Cu(C_7H_6O_6N_2S)_2 \cdot 3H_2O$ . Grünlichblaue Prismen, sl. —  $Cu(C_7H_6O_6N_2S)_2 \cdot 5NH_3$ . Blaue Nadeln, wl. —  $Ag(C_7H_6O_6N_2S)_2 \cdot 2NH_3$ . Graue Platten, wl. —  $Ag(C_7H_6O_4N_2S)$ . Goldfarbige Krystalle, wl. —  $Ni(C_7H_6O_6N_2S)_2 \cdot 6NH_3$ . Purpurne Plättchen, wl. —  $Mn(C_7H_6O_6N_2S)_2 \cdot 5H_2O$ . Bräunlichweiße Prismen, zwl. (Journ. Physical Chem. 24. 108—19. Februar. Stanford University, California.)

POSNER.

Wilhelm Steinkopf, Julius Herold und Joseph Stöhr, *Über das Thiodiglykolchlorid und einige Abkömmlinge desselben*. Thiodiglykolchlorid wird im Laboratorium zweckmäßig mittels Thionylechlorid aus Thiodiglykol hergestellt; farblose Fl., Kp.<sub>15</sub>  $108-109^\circ$ , F.  $10-12^\circ$ ; durch Oxydation mit  $H_2O_2$  in Eg. erhält man Thiodiglykolchloridsulfoxyd,  $C_4H_8OSCl_2$ , bei  $109^\circ$  schm., bei  $110-140^\circ$  (28 mm) unter Zers. sd. Körper; ll. in Ä., A., Bzl. und Eg.; ll. in h. W., wl. in k. W. — Thiodiglykolchloridsulfon,  $C_4H_8OSCl$ , aus Thiodiglykolchlorid in wss.  $CH_3COOH$  durch Oxydation mittels  $KMnO_4$  bei Ggw. verd.  $H_2SO_4$ ; Kp.<sub>14-15</sub>  $179-181^\circ$ , F. bei  $48^\circ$ . —  $\omega$ -Oxydiäthylsulfid,  $C_4H_{10}OS$ , das Verf. von R. DEMUTH u. V. MEYER (LIEBIGS Ann. 240. 310; C. 87. 1310) wurde verbessert. Zu einer Lsg. von Na in A. werden in der Kälte Äthylmercaptan und dann ziemlich rasch Äthylenchlorhydrin gegeben. Die Rk. verläuft wesentlich ruhiger. —  $\omega$ -Bromdiäthylsulfid,  $C_4H_9BrS$ , aus vorhergehender Verb. mittels Phosphortribromid, Kp.<sub>29</sub>  $83-86^\circ$ . —  $\omega, \omega'$ -Dibromdiäthylsulfid (Thiodiglykolbromid,  $C_4H_8Br_2S$ , analog aus Thioglykol in Chlf., Krystalle vom F.  $31-34^\circ$ , Kp.<sub>1</sub>  $115,5^\circ$ , unl. in W., ll. in Ä., A. u. Bzl. — Thiodiglykolrhodanid,  $C_6H_8N_2S_3$ , aus Thiodiglykolchlorid mit Rhodannatrium in Aceton, hellgelbe Krystalle vom F.  $35^\circ$ , ll. in Ä., Chlf. und Bzl.; in  $CH_3OH$  und A. in der Kälte wl. und ll. in der Wärme, unl. in  $CCl_4$  u. Ligroin, wl. in h. W. — *Symm. Dicyandimethylsulfid*,  $C_4H_4N_2S$ , aus Chloracetonitril in Ä. und Kaliumsulfid, Kp.<sub>22</sub>  $177-178^\circ$ , F.  $47,5^\circ$ ; ll. in sd. Bzl., wl. in Ä., swl. in Ligroin. —  $\omega$ -Chloräthylphenylsulfid,  $C_8H_9ClS$ , aus Thiophenolnatrium und Äthylenchlorhydrin, Kp.<sub>28</sub>  $144,5^\circ$ , Kp.<sub>760</sub>  $245^\circ$ . — Die Darst. von Thiodiglykolfluorid u. von Thiodiglykolecyanid durch Umsetzen des Chlorids mit KCN gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1007—12. 12/6. [21/4.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst., und Dresden, Techn. Hochsch.) PFLÜCKE.

M. Giusa und F. Cherchi, *Die organischen Molekularverbindungen. III.* (II.: Gazz. chim. ital. 47. I. 74; C. 1918. I. 1139.) Die Vff. haben das Verhalten des Diphenylamins gegen andere Verb. untersucht. Die Gleichgewichtskurve des Systems Diphenylamin-*o*-Nitrophenol zeigt nur einen eutektischen Punkt. Im System Diphenylamin-*s*-Trinitrophenol wurde die Existenz einer ziemlich stark dissoziierten Additionsverb. nachgewiesen. Die intensive Rotfärbung besteht auch nach dem Erstarren der Mischung, geht aber in einigen Tagen in Gelbgrün über. Auch Azobenzol löst sich in Diphenylamin unter Verstärkung der roten Eigenfarbe; die Mischung zeigt aber nur ein Eutektikum. *n*. Cetylalkohol, 1,2,4-Dichloranilin und *s*-Trichlorphenol zeigen kein besonderes Verhalten gegen Diphenylamin. Benzophenon vereinigt sich mit Diphenylamin zu einer hellgelben Molekularverb., die auch in festem Zustande beständig ist. F.  $30,85^\circ$ . Eutektikum. Diphenylamin-Verb.:  $28,7^\circ$ ; Verb. — Benzophenon: ca.  $24^\circ$ . (Gazz. chim. ital. 49. II. 264—85. 20/1. Sassari, Univ.)

POSNER.

Maurice M. Doll, *Beitrag zur Darstellung der Pikrinsäure. Einfluß des*



*Sulfonierungsgrades des Phenols auf die Ausbeute an Trinitrophenol.* Behandelt man 1 Teil Phenol bei 120° mit einer 3 Teilen SO<sub>3</sub> entsprechenden Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so darf die Konz. der Säure für die B. der Monosulfosäure nicht unter 55%, für die Disulfosäure nicht unter 68% und für die Trisulfosäure des Phenols nicht unter 81,6% SO<sub>3</sub> sinken. Die Ausbeute an Pikrinsäure steigt mit dem Sulfonierungsgrad derart, daß man unter gleichen Bedingungen aus 200 g Phenol nach Einführung von 1 SO<sub>3</sub>H 320 g nach Einführung von 2 SO<sub>3</sub>H 390 g und nach Einführung von 3 SO<sub>3</sub>H 420 g Pikrinsäure erhält. Wahrscheinlich nimmt die Beständigkeit des Phenolmoleküls gegen oxydierende Einflüsse mit steigender Zahl der Sulfogruppen zu. Zu rasches Abkühlen nach beendeter Nitrierung wirkt nachteilig auf die Ausbeute. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 370—74. 20/5. [17/2.] Nancy.)

RICHTER.

*Fred Vlès, Ultraviolette Spektrophotometrie nitrierter Phenole.* Die Unters. von 3 Mono-, 4 Amido-, 6 Di-, 1 Chlor-, 1 Tri-, 1 Uramidonitrophenol und einer Pikraminsäure zeigte, daß die Spektren dieser Stoffe in dem untersuchten Gebiete von  $\lambda = 250 \text{ m}\mu$  bis zum sichtbaren Gebiete aus drei Elementen aufgebaut sind: Aus einer konstanten Bande N, die auf die Absorption der NO<sub>2</sub>-Gruppe zurückzuführen ist, die mit der HNO<sub>3</sub>-Bande und den Nitratbanden in Beziehung steht, und die sich aus zwei Teilen zusammensetzt. Aus einer Bande  $\varphi$ , die wohl dem Phenolreste zukommt, und aus einer Bande  $\psi$ , deren Herkunft noch zweifelhaft ist. Zwischen dem Mol.-Gew. und der Wellenlänge  $\lambda$  der Bandenachsen besteht die Beziehung  $M = e^{(z_0 + \alpha)\lambda}$ , wo  $z_0$  durch die HNO<sub>3</sub> gegeben ist, und  $\alpha$  ein Korrektionsglied ist, das von stereochemischen Einflüssen abhängt. Es wird versucht, die Lage der Absorptionsbanden einer Verb. aus den Lagen der Absorptionsbanden der Komponenten dieser Verb. zu berechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1242—45. 25/5. 1920. [21/1.\* 1918.]

J. MEYER.

*Fred Vlès, Beitrag zur Untersuchung der Absorption auf Grund der Eigenschaften der Nitrophenole.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1242; C. 1920. III. vorst. Ref.) Das Korrektionsglied  $\alpha$  in der früher entwickelten Gleichung für die Wellenlänge  $\lambda$  der Absorptionsbanden der nitrierten Phenole hängt außer von stereochemischen Faktoren auch von dem Absorptionskoeffizienten  $K_N$  der N-Bande ab. Es wird versucht, mit Hilfe dieser Absorptionskoeffizienten das Absorptionsspektrum des 3,4- und des 3,6-Dinitrophenols zu berechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1316—18. 31/5. 1920. [21/1.\* 1918.]

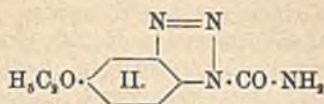
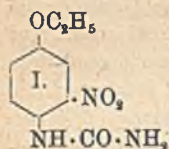
J. MEYER.

*H. Thoms und K. Nettesheim, Untersuchungen über Geschmacksveränderungen des Süßstoffs Dulcin (p-Phenetolcarbamid) infolge chemischer Eingriffe.* Wie die meisten bisher durchgeführten Substitutionen (vgl. THOMS, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 3. 133. SPIEGEL u. SABBATH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1935; C. 1901. II. 219), heben auch solche im Benzolkern den süßen Geschmack des Dulcins auf. Dies gilt für Nitro-, Amino-, Sulfo- und Halogenderivate, die aus den entsprechend substituierten Phenetidinen hergestellt wurden. Die Darst. dieser Derivate ermöglichte die Identifizierung des von Berlinerblau (Journ. f. prakt. Ch. 30. 104) durch Einw. von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Dulcin erhaltenen Derivates, das auch durch verd. HNO<sub>3</sub> in der Kälte oder bei mäßiger Wärme entsteht, mit 3-Nitro-p-phenetolcarbamid (I).

*3-Nitrophenetidin.* Das Chlorhydrat, bei Einleiten gut getrockneter HCl in Lsg. der Base in ganz wasserfreien organischen Lösungsmitteln, hellgelblich, wird schon durch Spuren W. zur zinnoberroten Base zersetzt (Nachweis von W.). Trocken beginnt es bei 130° zu dissoziieren, ist bei 150° völlig zerfallen. — *3-Nitrophenetolcarbamid*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus der Lsg. des vorigen in trockenem Bzl. durch Einw. von COCl<sub>2</sub>, dann von NH<sub>3</sub>, orangefarbene Nadelchen (aus h. A.), F. 188,5°, unl. in W., fast unl. in Chlf. u. Bzl. — *2-Nitrophenetolcarbamid*, analog aus



2-Nitrophenetidin, lange, goldglänzende Nadeln (aus h. W.), F. 178,5° (Sintern bei 176°), wl. in k. W., zl. in k. A., fast unl. in Bzl., swl. in Chlf.; die gleiche Verb. entsteht aus Dulcin durch ein Gemisch von konz. HNO<sub>3</sub> und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kälte. Bei Einw. von Harnstoff auf das Chlorhydrat des 2 Nitrophenetidin in wss. Lsg. entsteht daneben *Dinitro-p-diphenetolcarbamid*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> = CO(NH·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[NO<sub>2</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>), feine, gelbe Nadeln, oft zu Warzen vereinigt (aus A.), F. 201°, fast unl. in W., wl. in k. A. — *3-Nitroso-p-phenetolcarbamid*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, bei Einw. der berechneten Menge NaNO<sub>2</sub> auf in viel konz. HCl suspendiertes Dulcin, schwach gelbliche Nadelchen, Zers. 51–52°, ll. in A., h. Chlf. und h. Bzl., zl. in Ä., durch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leicht zur Nitroverb. vom F. 188,5° oxydierbar. — *3-Amino-p-phenetolcarbamid*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, zu Büscheln vereinigte Nadelchen (aus h. W.), F. 179° (Zers.), ll. in A. und Eg., unl. in Bzl. u. Chlf.; *Chlorhydrat*, Blättchen, wl. in k. W., fast unl. in HCl, Zers. von 170° an; *Sulfat*, Prismen, in W. leichter l. als jenes; *Acetylderivat*, lange Nadeln (aus h. W.), F. 181°, krystallisiert mit 1 H<sub>2</sub>O,



ll. in A. und Eg. — *Azimido-derivat*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(II), bei Einw. von NaNO<sub>2</sub> auf Lsg. des Amino-phenetolcarbamids in verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder besser des Chlorhydrats in überschüssiger HCl,

feine Nadelchen, oft zu kugeligen Gebilden vereinigt (aus Chlf. oder Bzl.), F. 141° (Zers. unter Gasentw.; sintert vorher bei 138°), wl. in W., ll. in Ä., A., Aceton. HCl zersetzt bei Erwärmen, KOH färbt intensiv orangegelb, l. bei Erwärmen mit gelber Farbe.

*2-Amino-p-phenetolcarbamid*, glänzende Nadelchen (aus W.), F. 202°, ll. in A., wl. in k. W., swl. in Ä., Bzl., Chlf., färbt sich leicht an Luft; *Chlorhydrat* krystallisiert mit 1 H<sub>2</sub>O, zll. in h. W., wl. in k. W., durch HCl daraus nicht fällbar, wss. Lsg. wird beim Kochen stahlblau (Oxydation); *Acetylderivat*, äußerst feine Nadelchen, F. 217–218°, zwl. in k. W., ll. in A. und Aceton. — Bei Einw. von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf die Aminoverb. entsteht nach anfänglicher Gelbfärbung alsbald dunkelbraune Färbung, eine Diazoverb. konnte nicht erhalten werden. — *2-Sulfo-p-phenetolcarbamid*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S, bei Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Dulcin bei 50–60° oder aus 2-Sulfophenetidin durch Kochen mit Harnstoffnitrat in wss. Lsg., aus dem *Pb-Salz* (aus h. W. in silberglänzenden Schuppen) durch H<sub>2</sub>S, glänzende Nadelchen (aus h. W.); *Na-Salz* ist sll. — *2-Chlor-p-phenetolcarbamid*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, kleine, verfilzte Nadeln (aus verd. A.), F. 148°, ll. in A. und Aceton. — *2-Brom-p-phenetol*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br, lange Prismen (aus verd. A.), F. 156°, wl. in k. W., ll. in A., fast unl. in Bzl. und Toluol, zll. in Xylol. — *Dichlor-p-phenetolcarbamid*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, aus dem Dichlor-p-phenetidin von REVERDIN und DÜRING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 154; C. 99. I. 615), Nadeln, oft federartig vereinigt (aus verd. A.), F. 200°, fast unl. in k. W., Bzl., Chlf. u. Ä., zll. in A. — Zum *Nachweis des Dulcins* dient die intensive Orangefärbung (infolge B. des 3-Nitroderivats), wenn man einige Körnchen (fein zerrieben) am Glasstabe in ein Reagensglas mit konz. oder rauchender HNO<sub>3</sub> so einführt, daß nur die Dämpfe damit in Berührung kommen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 227–50. Mai. [15/4.\*] Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) SP.

F. Boedecker und R. Rosenbusch, *Über die Süßkraft von Derivaten des p-Oxyphenylharnstoffs*. (Vgl. THOMS und NETTESHEIM, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 227; vorst. Ref.) Die Erwartung, durch Einführung von OH in die Alkylgruppe der Oxyphenylharnstoffäther Prodd. von höherer Süßkraft zu gewinnen, hat sich nicht erfüllt. Das Oxydulcin, CH<sub>2</sub>(OH)·CH<sub>2</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>, schmeckt zwar im ersten Augenblick deutlich süß, aber schwächer als Dulcin und nach einigem Verweilen auf der Zunge, in wss. Lsg. sofort, markant bitter, und dem Dioxypropyl-



derivat fehlt süßer Geschmack vollkommen. Auch die Umwandlung des von HOWARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 547; C. 97. I. 757) dargestellten p-Phenoxyessigsäurecarbamids,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , in das zugehörige Amid führte zu einer geschmacklosen Verb.

*p*-Nitrophenoloxyläther,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$  aus Nitrophenolnatrium (1 kg) und Äthylenchlorhydrin (600 g) in sd. Amylalkohol, lange, schwachgelbe Nadeln (aus W.), F. 94, 95°. — *p*-Aminophenoloxyläther,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , aus dem vorigen mit Zinkstaub u. HCl unter guter Kühlung. Das Chlorhydrat krystallisiert aus A. in schönen Nadeln, F. 204—205°. — *p*-Oxyphenetolcarbamid (Oxydulcin),  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus dem vorigen durch KCNO oder aus Oxyphenylcarbamid und Äthylenchlorhydrin, F. 159 bis 160°, l. in 2,5 Teilen sd. W., ca. 100 Teilen k. W., ll. in A., nur in Wärme l. in  $\text{CH}_4\text{O}$ , Aceton u. Essigester, unl. in Ä., Chlf. u. Bzl. — Dioxypropyloxyphenylcarbamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , aus p-Oxyphenylharnstoff durch Behandlung mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{ONa}$ , dann mit Monochlorhydrin in  $\text{CH}_4\text{O}$  und Erhitzen der entstandenen, eventuell etwas eingeengten Lsg. 2 Stdn. auf 100—110°. Nadeln in kugeligen Aggregaten, F. 156—157°, äußerst ll. in h. W., wl. in k. W., bildet aber sehr leicht übersättigte Lsgg., ebenso in A. und  $\text{CH}_4\text{O}$ . — *p*-Ureidophenoxyacetamid,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus p-Oxyphenylcarbamid und Chloracetamid in Ggw. von  $\text{CH}_3 \cdot \text{ONa}$  bei 100—110°, kleine Blättchen (aus W.), F. nach Sintern 264°. Bei 10 Minuten langem Kochen mit verd. NaOH liefert es p-Phenoxylessigsäurecarbamid vom F. 195°. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 251—58. Mai. [30/4.] J. D. RIEDEL A.-G.) SPIEGEL.

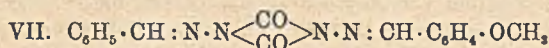
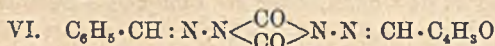
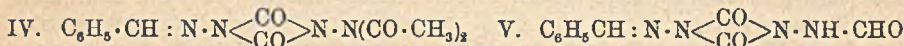
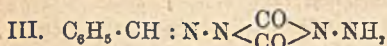
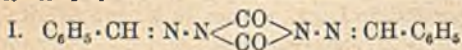
Alph. Mailhe und F. de Godon, Über die katalytische Darstellung von einigen Äthern auf trockenem Wege. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 329; C. 1920. I. 878.) Durch Überleiten von Allylalkohol über Alaun bei 185—190° in der früher beschriebenen Weise wurde in 30% ig. Ausbeute Diallyläther erhalten. Durch Anwendung eines Gemisches von Allylalkohol mit den entsprechenden Alkoholen wurden neben den einfachen Äthern in geringer Menge Methylallyläther, Äthylallyläther, Propylallyläther, Isobutylallyläther und Isoamylallyläther erhalten. In gleicher Weise lieferte Benzylalkohol mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und A. in geringer Menge Methyl- bzw. Äthylbenzyläther, obwohl die B. der von SABATIER und MAILHE (Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 298; C. 1910. II. 1136) beschriebenen Verb. ( $\text{C}_7\text{H}_6$ )<sub>n</sub> den Katalysator bald unwirksam macht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 328 bis 330. 5/5. 1920. [27/11. 1917.] Toulouse.) RICHTER.

F. Knoop, Zur Theorie der Adrenalinbildung. Erwidern auf die Bemerkungen von K. Rosenmund und H. Dornsaft (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 317; C. 1920. I. 566). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 716—18. 15/5. [5/3.] Freiberg i. Br., Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) WEGE.

Otto Diels und Heinrich Grube, Über Struktur und Eigenschaften der bei der thermischen Zersetzung des Benzalhydrinzincarbonensäureguajacylestere entstehenden Verbindung. Beim Erhitzen der Benzalverb. des Hydrazincarbonensäureguajacylestere (vgl. DIELS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2185; C. 1914. II. 867) tritt Spaltung ein in Guajacol und eine krystallisierte, hochschm. und swl. Substanz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ , die den Charakter eines Isocyanats besitzen sollte. Für diese Verb. sind die di- oder trimolekularen Formeln I. u. II. ins Auge zu fassen. Die direkte Best. des Mol.-Gew. ließ sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht ausführen. Folgende Rkk. dürften jedoch über ihre Struktur entscheiden: Beim Erhitzen mit rauchender HCl wird die Verb. unter Austritt von Benzaldehyd zunächst in Benzalazin,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$ , (Krystallnadeln vom F. 254° aus sd. A.) und dann unter weiterer Abspaltung von Benzaldehyd in Urazin,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$ , selbst übergeführt. Das beim ersten Umkrystallisieren des durch Zers. mit Eg. u. HCl erhaltenen Rohprod. gibt nach dem Eindampfen zur Trockne im Vakuum und Extrahieren mit A. Benzalazin (gelbe



Blättchen vom F. 193°. Beide Verbb. I. u. II. können jedoch in dieser Weise zerfallen. Die Frage der Struktur läßt sich besser klären, wenn mit Phenylhydrazin die Entfernung des Benzolrestes als Phenylhydrazon aus dem Ausgangsmaterial bewirkt wird unter B. einer Verb. der Struktur nach Formel III., die mit Benzalazurin isomer ist. Diese Verb. läßt sich formylieren und acetylieren (B. einer Diacetylverb. der Formel IV.). Die B. der Verb. ist nur verständlich bei Annahme der Struktur Formel I. der Ausgangssubstanz. Die Rückverwandlung der Verb. III. mit Benzaldehyd in das Ausgangsmaterial zeigt, daß mit dem Eingriff des Phenylhydrazin in das Molekül keine tiefgreifende Veränderung des Ausgangsmaterials vorgegangen ist. Verb. III. reagiert ebenso mit Furfurol und Anisaldehyd. Mit KOH gibt die Verb. III. oder ihr Formylderivat *Dibenzalcarbohydrazid*,  $C_{15}H_{14}ON_4$  (citronengelbe Blättchen von hohem Glanze und vom F. 198°). Hier tritt vermutlich zunächst Benzaldehyd aus, und es bildet sich aus dem hypothetischen Zwischenprod. V. nach Abspaltung von  $CO_2$  Carbohydrazid, das dann unter Einw. des freien Benzaldehyds in Dibenzalcarbohydrazid übergeht. Für die Verbb.  $C_{16}H_{12}O_2N_4$  ist die bimolekulare Struktur I. demnach anzunehmen. — *Verb.*

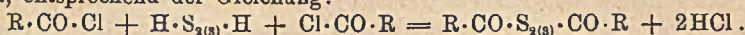


$C_6H_5O_2N_4$  (III.), aus Verb.  $C_{16}H_{12}O_2N_4$  mit Phenylhydrazin in N-Dimethylanilin neben Benzaldehydphenylhydrazon (F. 159°), F. 254—255°, weißes Krystallpulver von kreidartiger Beschaffenheit, wl. in sd. Bzl., Pyridin u. Acetylentetrachlorid, leichter l. in h. Phenol. — Formylverb.,  $C_{10}H_8O_3N_4$  (V.), F. bei 278°. — Diacetylverb.,  $C_{13}H_{12}O_4N_4$ , perlmutterglänzende Krystallblättchen vom F. 269°. — *Verb.*  $C_{16}H_{12}O_2N_4$  läßt sich in N-Dimethylanilin u.  $CO_2$ -Atmosphäre mittels Benzaldehyd aus Verb.  $C_6H_5O_2N_4$  (III.) zurück erhalten. — *Verb.*  $C_{14}H_{10}O_3N_4$ , aus Verb.  $C_6H_5O_2N_4$  (VI.), mittels Furfurol in N-Dimethylanilin, seidenglänzende, schwach bräunlich gefärbte Krystallprismen, die sich bei 247° bräunen u. bei 251° zersetzen; außer in sd. Nitrobenzol swl. in organischen Lösungsmitteln. — *Anisaldehydverb.*  $C_{17}H_{14}O_3N_4$  (VII.), F. bei 272—273° zu einer rotbraunen Fl., nachdem bei 268° Gelbfärbung eintrat. — Durch Vermischen der alkoh. Lsg. von Carbohydrazid mit Benzaldehyd entsteht Dibenzalcarbohydrazid in farblosen, stark glänzenden Blättchen. Wird das durch Spaltung der Verb.  $C_6H_5O_2N_4$  erhaltene Dibenzalcarbohydrazid mit  $HCOOH$  übergossen, so verschwindet die gelbe Farbe, es entsteht beim Erwärmen klare Lsg. Beim Abkühlen krystallisieren, seidenglänzende Nadeln des ameisensauren Salzes,  $C_{16}H_{16}O_3N_4$ ; schm. mit gelber Farbe bei 189—190°; Acetat, F. 194° zu gelber Fl. Die weiße und die gelbe Modifikation des Dibenzalcarbohydrazids liefern mit  $HCOOH$  u.  $CH_3 \cdot COOH$  identische farblose Salze, die alle von w. Alkalien in gelbes Dibenzalcarbohydrazid übergeführt werden. Nach Unters. von A. Johnson sind beide Modifikationen kristallographisch identisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 854—63. 15/5. [1/4.] Kiel. Univ. Chem. Inst.) PFLÜCKE.

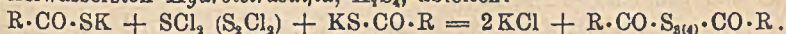
Ignaz Bloch und Max Bergmann, *Über Trisulfide und Tetrasulfide einiger Carbonsäuren. VI. Mitteilung über Wasserstoffpersulfide* (V. vgl. BLOCH, HÖHN, BUGGE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 473; C. 1910. II. 1901). Die Vff. konnten



Acylpolysulfide (oder Acylpersulfide)  $R \cdot CO \cdot S_x \cdot CO \cdot R$ , mit 3 u. 4 Atomen Schwefel darstellen. Für die Bereitung der Disulfide fanden sie ein neues Verf. in der direkten Acylierung von Hydrodisulfid. — Ein Gemisch von Wasserstoffpersulfiden mit gewissen Säurechloriden spaltet in Ggw. von geringen Mengen wasserfreiem Zinkchlorid schon bei Zimmertemp. Halogenwasserstoff ab. Der Vorgang führt bei Verwendung von *Hydrodisulfid* zu *Acylidisulfiden*, mit *Hydrotrisulfid* zu *Acyltrisulfiden*, entsprechend der Gleichung:



Als Zwischenprod. bilden sich wahrscheinlich zinkhaltige Stoffe. — Von Acylidisulfiden wurden so dargestellt die Benzoyl- u. Phenylacetylverb., sowie das noch nicht bekannte Anisoyldisulfid (p-Methoxybenzoyldisulfid), von Trisulfiden das Acetyltrisulfid u. Phenylacetyltrisulfid. Aus aromatischen Säurechloriden bildeten sich mit Hydrotrisulfid aber nicht die erwarteten Trisulfide, sondern hier waren die Reaktionsprod. nur Disulfide (Benzoyl- u. Anisoyldisulfid). Die Trisulfide aromatischer Säuren wurden aber auf anderem Wege erhalten, nämlich durch *Einw. von Schwefeldichlorid auf Salze der Thiosäuren*. Das Chlorid reagiert z. B. im indifferenten Lösungsmittel mit zwei Molekülen K-Thiobenzoat schon bei 0° glatt unter B. von KCl. Und wenn für völligen Ausschluß von W. gesorgt ist, entsteht unter Verknüpfung der beiden Reste der Thiosäuren durch das Schwefelatom des Chlorids das gesuchte Trisulfid. — Mit *Schwefelchlorür* gelangt man auf die gleiche Weise zu *Acyltetrasulfiden*, welche sich von einem hypothetischen Schwefelwasserstoff *Hydrotetrasulfid*,  $H_4S_4$ , ableiten:



Die untersuchten Acylpolysulfide sind farblose oder nur schwach gefärbte Substanzen, etwas beständiger als die Wasserstoffpersulfide, für deren Acylderivate man sie ansehen kann, aber immerhin auch zur Zers. geneigt. Das Anisoyldisulfid wird, wie die bekannten Disulfide, durch Alkalien, Schwefelalkalien u. Amine rasch zers., von Schwefelkalium z. B. unter B. von thioanissaurem K u. S, von Phenylhydrazin unter B. von Anisoylphenylhydrazin,  $H_2S$  u. S. Ähnlich verhalten sich die höher geschwefelten Acylsulfide, nur daß bei ihrer Zers. eine dem vermehrten S-Gehalt entsprechende größere Menge S in elementarer Form abgespalten wird. — Charakteristisch für die höheren Acylpolysulfide ist ihre Tendenz, unter Abspaltung von Schwefel in die entsprechenden Disulfide überzugehen, besonders bei Ggw. schwach basischer Substanzen. Bei der Einw. von N-Dimethylanilin auf Benzoyltetrasulfid wird die Schwefelkette stufenweise abgebaut, u. unter Umständen kann Benzoyltrisulfid als erstes Umwandlungsprod. gefaßt werden. Das gelingt auch bei vorsichtiger Behandlung des Tetrasulfids mit thiobenzoesaurem K, während bei intensiverer Einw. des Salzes Abbau bis zum Disulfid erfolgt. Dieses Verb. muß bei der Darst. der Acylpolysulfide aus den Salzen der Thiosäuren berücksichtigt werden.

Die Neigung der Acylpersulfide, einen Teil ihres Schwefels aus dem Molekül auszustoßen, bildet ein Seitenstück zum Abbau der freien Wasserstoffpersulfide (vgl. BLOCH, HÖHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1977; BLOCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1980) u. ihrer Aldehydadditionsprod. (BLOCH, HÖHN, BUGGE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 478; C. 1908. II. 220. 221; 1910. II. 1901), der ebenfalls schrittweise erfolgt. Doch zeigt sich hierbei ein Unterschied zwischen den Wasserstoffpersulfiden u. ihren Acylverb. Bei den ersteren geht der Abbau bis zur Verb. mit einem Atom Schwefel im Molekül (dem Schwefelwasserstoff), bei den Acylverb. aber findet er bei der sehr beständigen Disulfidstufe sein Ende. Dieser Unterschied ermöglicht ein bequemes *Darstellungsverf. für Benzoyl- u. Anisoyldisulfid*: Man läßt die Chloride der beiden Säuren in Ggw. von Zinkchlorid auf „rohes“ Wasserstoffpersulfid (vgl. BLOCH, HÖHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1965; C. 1908. II.



218) einwirken. Die in diesem enthaltenen schwefelreichen Wasserstoffpersulfide werden dann bis zur Disulfidstufe abgebaut.

Durch geringe Mengen Zinkchlorid wird die Abspaltung von HCl auch bei der *Acylierung* von alkoh. oder phenolischen Hydroxylgruppen oder von Mercaptanen mittels Säurechloriden erleichtert.

*Acetyltrisulfid*,  $C_4H_6O_3S_3 = CH_3CO \cdot S_2 \cdot COCH_3$ ; grünlichgelbes, dickfl. Öl von geringem, lauchartigem, dabei fadem Geruch; wird unterhalb  $-20^\circ$  farblos und verwandelt sich bei  $-30$  bis  $-40^\circ$  in eine Krystallmasse von großen Blättern oder auch Nadeln; verflüssigt sich beim Auftauen zwischen  $-19$  u.  $-17^\circ$ ; D.<sup>22</sup> 1,3423; zers. sich allmählich in Thioessigsäure, bezw. Essigsäure u.  $H_2S$ ; mischt sich in jedem Verhältnis mit Chlf., Bzl., Essigester, Ä. u. Aceton; l. in PAe., wl. in W., zers. sich damit; wird von A. leicht aufgenommen, aber ziemlich schnell unter Abscheidung von Schwefel (bisweilen in der irisierenden Form) verändert; gibt mit Anilin Acetanilid,  $H_2S$  u. S; zers. sich beim Erhitzen unter B. von Essigsäure, Thioessigsäure u. Acetylsulfid. Wird es in ein Gemisch von A. u. konz. Schwefelsäure gegossen, so bildet sich dem Geruche nach Wasserstoffpersulfid. — *Phenylacetyltrisulfid*,  $C_{16}H_{14}O_3S_3 = C_6H_5CH_2CO \cdot S_2 \cdot COCH_2C_6H_5$ ; sechsseitige, ll. Platten (aus  $CS_2$  + PAe.); F.  $85-86^\circ$ ; wird von A. zum Phenylacetyldisulfid (unter Schwefelausscheidung) abgebaut; gibt mit Phenylhydrazin das Phenyllessigsäurephenylhydrazid,  $H_2S$  und Schwefel. — *Phenylacetyldisulfid*,  $C_{16}H_{14}O_2S_2$ ; aus Phenylacetylchlorid, Hydrodisulfid und Zinkchlorid; Krystalle (aus A.); F.  $60-61^\circ$ ; sl. in Aceton und Chlf., ll. in b. Lg. und Methylalkohol, wl. in h. PAe.

*Benzoyldisulfid*,  $C_{14}H_{10}O_2S_2$ ; aus Benzoylchlorid, Hydrotri- oder Hydrodisulfid oder rohem Wasserstoffpersulfid in  $CS_2$  u. wasserfreiem  $ZnCl_2$ ; sechsseitige Tafeln (aus Chlf. + PAe.); F. gegen  $136^\circ$ ; nach dem Umkrystallisieren aus A. F. 130 bis  $131^\circ$ . — *Benzoyltrisulfid*,  $C_{14}H_{10}O_3S_3 = C_6H_5CO \cdot S_2 \cdot COC_6H_5$ ; aus Schwefeldichlorid in Chlf. u. thiobenzoesaurem Kalium; flache, schief abgeschnittene Prismen (aus Chlf. + Bzn. + einem Tropfen Schwefelchlorid); F.  $167-168^\circ$  (korr.); zll. in Bzl., Aceton u. Essigäther, wl. in  $CS_2$ , swl. in PAe.; geht beim Umkrystallisieren aus indifferenten Lösungsmitteln (z. B. aus warmem Chlf. + PAe.) in ein anderes Präparat über; langgestreckte, sechsseitige Platten, die oft gegen  $90^\circ$  sintern, dann schm., weiterhin größtenteils fest werden, um bei  $122-123^\circ$  (korr.) völlig zu einer sich bald rotfärbenden Fl. zu schm. Taucht man eine Probe in ein vorgewärmtes Bad von  $110^\circ$ , so erfolgt sofort völlige Schmelzung. Die Erscheinungen dürften auf Polymorphie beruhen. Das niedriger schmelzende Präparat läßt sich durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chlf. oder  $CS_2$  u. PAe. unter Zusatz von etwas Schwefelchlorid in das vom F.  $167^\circ$  zurückverwandeln. — *Benzoyltetrasulfid*,  $C_{14}H_{10}O_4S_4 = C_6H_5CO \cdot S_4 \cdot COC_6H_5$ ; nahezu farblose, bis schwach grünlichgelbe, flache Prismen oder breite Krystallblätter (aus trock. Chlf. + PAe.); F.  $83-84^\circ$ ; ll. in Chlf., l. in Bzl. u. Aceton, wl. in Essigester, h. Ä. u. Lg.; wird von A. gelöst u. in der Hitze unter Schwefelabscheidung zum Disulfid abgebaut; gibt mit Anilin u. mit Phenylhydrazin das Anilid, bezw. Phenylhydrazid der Benzoessäure, daneben  $H_2S$  u. Schwefel.

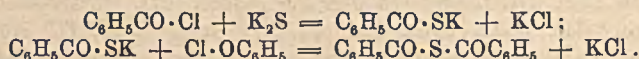
*Anisoyldisulfid*,  $C_{16}H_{14}O_4S_2 = CH_3OC_6H_4CO \cdot S_2 \cdot COC_6H_4OCH_3$ ; aus einem eiskalten Gemisch von 1 Mol. Hydrodisulfid u. 2 Mol. Anissäurechlorid mit Chlorzink; aus dem K-Salz der Thioanissäure mit einer wss. Jodjodkaliumlg.: schwach gefärbte, flache Nadeln oder derbe, flächenreiche Formen (aus Chlf. + PAe.); ist manchmal durch Verunreinigungen himbeerrot gefärbt; F.  $121-122^\circ$  (korr.); die Schmelze färbt sich bei weiterem Erhitzen himbeerrot; zll. in h. Aceton, Bzl., h. A.,  $CS_2$  u. Eg., wl. in h. Lg. — *Thioanissäure*, (*p*-Methoxythiobenzoessäure),  $C_8H_8O_2S = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$ ; man stellt das K-Salz ( $K \cdot C_8H_7O_2S$ ; Krystalle aus A. + Ä.; ll. in W. mit schwach gelber Farbe) dar durch Eintropfen unter Kühlung einer



verd. alkoh. Kaliumsulfidlg. in die Lsg. von Anisoylchlorid in wenig trockenem Ä., u. zers. dieses mit HCl unter Kühlung; Nadelchen (aus Aceton + W.), F. 82 bis 83°; sl. in A., Aceton, Essigester, Bzl. u. Chlf. mit schwach gelber Farbe, zll. in h. PAe. u. Lg. — *Anisoyltetrasulfid*,  $C_{16}H_{14}O_4S_4 = CH_3OC_6H_4CO \cdot S_2 \cdot CO \cdot C_6H_4OCH_3$ ; kaum gefärbte, mkr., meist zentrisch vereinigte Nadelchen (aus h. Chlf. + PAe.); F. 104—105°; ll. in Bzl. u.  $CS_2$ , wl. in Ä., wird von A. langsam zers. — *Anisoyltrisulfid*,  $C_{16}H_{14}O_4S_3 = CH_3OC_6H_4CO \cdot S_2 \cdot CO \cdot C_6H_4OCH_3$ ; mkr. Nadeln (aus trock. Chlf. + etwas Schwefelchlorid oder -chlorür + PAe.); F. 168—169°; geht beim Umkrystallisieren ohne Schwefelchlorid in ein Präparat über, das bei 110° stark sintert u. zwischen 150 u. 160° völlig geschmolzen ist u. bei Umkrystallisation unter Zusatz von Schwefelchlorid das Präparat vom F. 168—169° zurückbildet; ll. in h. Bzl., Essigester u.  $CS_2$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 961—77. 12/6. [9/4.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

**Max Bergmann**, *Notiz über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelkalium*. Die Umsetzung gleicher Moleküle Benzoylchlorid und Schwefelkalium führt nach ENGELHARDT, LATSCHINOFF u. MALYSCHOFF (Ztschr. f. Chemie 1868. 353) in alkoh. Lsg. zum Kaliumsalz der Thiobenzoesäure. Bei der Behandlung dieses Salzes mit einem zweiten Molekül Benzoylchlorid soll dann Benzoylsulfid entstehen:



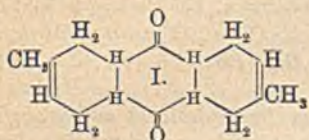
Bringt man aber Schwefelkalium in alkoh. Lsg. von vornherein mit 2 Mol. Benzoylchlorid zusammen, so bildet sich Benzoylsulfid nur in recht bescheidenem Umfang, dagegen entstehen beträchtliche Mengen *Benzoyldisulfid*,  $C_6H_5CO \cdot S_2 \cdot COC_6H_5$ , sowie einer gegen alkoh.  $NH_3$  beständigeren Verb.  $C_{21}H_{16}O_2S_2$ . Bei der Einw. von Hydrazin auf die Verb.  $C_{21}H_{16}O_2S_2$  bildet sich neben  $H_2S$  u. anderen Stoffen das *Benzalbenzoylhydrazin*,  $C_6H_5CH : N \cdot NH \cdot COC_6H_5$ . Daraus ließ sich schließen, daß in der Verb.  $C_{21}H_{16}O_2S_2$  ebenfalls ein Abkömmling des Bittermandelöls vorliegt, u. daß ihr die Struktur  $C_6H_5CH(S \cdot COC_6H_5)_2$  zuzuschreiben ist. Das wäre ein Benzaldehyd, der zweimal den Rest der Thiobenzoesäure acetalartig gebunden enthält. Eine Verb. dieser Struktur ließ sich unschwer bereiten. Benzaldehyd vereinigt sich nämlich in Ggw. von HCl-Gas unter W.-Austritt mit 2 Mol. thiobenzoesaurem Kalium in A., u. das entstehende *Benzaldehydbisthiobenzoat* erwies sich tatsächlich als identisch mit der Verb.  $C_{21}H_{16}O_2S_2$ . Bei der Umsetzung des Benzaldehydbisthiobenzoats mit Piperidin bildet sich neben Thiobenzoesäure eine schön krystallisierende gelbe Verb.  $C_{12}H_{10}NS$ , welche der Vf. für das *N-Thiobenzoylpiperidin*,  $C_6H_5CS \cdot NC_5H_{10}$ , hält. Der darin enthaltene geschwefelte Benzoylrest des Thiobenzoylpiperidins dürfte vermutlich aus der Benzylidengruppe des Benzaldehydbisthiobenzoats gebildet sein.

*Benzaldehydbisthiobenzoat* entsteht auch aus Benzalchlorid mit 2 Mol. thiobenzoesaurem Kalium in alkoh. Lsg.; mkr., charakteristisch verzweigte Nadeln oder Prismen (aus Eg.); F. 141° (korr.); zll. in Chlf. u. Bzl., l. in A., Aceton,  $CS_2$  und  $CCl_4$ , swl. in W. u. PAe.; wird durch alkoh. KOH rasch zers.; gibt mit Phenylhydrazin ein Gemisch von Benzaldehydphenylhydrazon u. Benzoylphenylhydrazin, mit Hydrazin *Benzalbenzoylhydrazin*,  $C_{14}H_{12}ON_2$ ; lange Nadeln (aus Xylo); F. 207 bis 208° (korr.). — *N-Thiobenzoylpiperidin*,  $C_{12}H_{10}NS$ ; harte, hellgelbe Platten (aus  $CH_3OH$ , F. 63—64°; Kp.<sub>12</sub> gegen 205°; ll. in Chlf., Bzl., h. Essigester u. A., l. in h. Ä. u. Lg. — *Anisaldehydbisthiobenzoat*,  $C_{22}H_{16}O_2S_2 = CH_3O \cdot C_6H_4CH(S \cdot COC_6H_5)_2$ ; beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein Gemisch von Anisaldehyd und 2,5 Mol. Thiobenzoesäure; Prismen (aus 7 Tln. h. Ä. + PAe.); F. 79—80°; ll. in Chlf., Bzl., Essigester u. h. Eg., l. in h. A., unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 979—84. 12/6. [9/4.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.



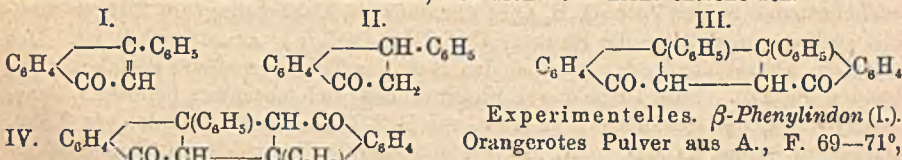
H. v. Euler und K. O. Josephson, *Über Kondensationen an Doppelbindungen. I. Über die Kondensation von Isopren mit Benzochinon.* Chinon reagiert mit Isopren bei Temp. von 120–180° im zugeschmolzenen Rohr nach der Gleichung:  $2C_5H_8 + C_6H_4O_2 = C_{16}H_{20}O_2$ , nach der eine einfache Kondensation ohne Austritt von Atomen oder Atomgruppen vorliegt, unter B. eines gut kristallisierenden Körpers, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbest. die Formel  $C_{16}H_{20}O_2$  zukommt. Die leichte Addition von 4 Bromatomen zeigt die Ggw. von 2 Doppelbindungen an, und die B. eines Dioxims verrät, daß die beiden Ketogruppen des Ausgangsmaterials unverändert bleiben. Dem neuen Körper wird die Konstitutions-



formel I. gegeben. Er ist als cyclisches Diketon ungefärbt. Krystalle aus Bzl. vom F. 234°; ll. in A., Bzl., Eg., Ä., Aceton, Pyridin und Essigester; swl. in W. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; hält W. u. A. äußerst zäh zurück. Durch Oxydation mit Permanganat wird das Mol. weit-

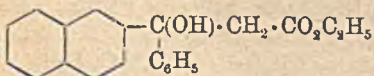
gehend gespalten. — Tetrabromid,  $C_{16}H_{20}O_2Br_4$ , aus Bzl. schm. unter Zers. bei 210°. — Dioxim,  $C_{16}H_{20}(:N-OH)_2$ , beginnt bei 200° sich zu zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 822–26. 15/5. [13/3.] Stockholm, Chem. Lab. d. Hochschule.) WEGE.

Remo de Fazi, *Untersuchungen über die Indone. III.  $\beta$ -Phenylindon und Diphenyltruxone.* (II.: Gazz. chim. ital. 46. I. 256; C. 1916. II. 574.) Da das  $\beta$ -Phenylindon (I.) aus  $\beta$ -Diphenylmilchsäure auf dem gewohnten Wege (Gazz. chim. ital. 45. I. 552; C. 1915. II. 663) nicht entsteht, hat Vf. versucht, diese Verb. auf andere Weise zu erhalten. Sie entsteht in kleiner Menge bei der Einw. von k. konz.  $H_2SO_4$  auf den Äthylester der  $\beta$ -Diphenylmilchsäure. Als Hauptprodukt der Rk. entstehen zwei farblose Verb. von doppeltem Mol.-Gew., die als *Diphenyltruxone* (III. u. IV.) angesehen werden müssen. Welche von beiden Formeln der einen oder der anderen Verb. zukommt, ließ sich noch nicht entscheiden.



Experimentelles.  $\beta$ -Phenylindon (I.). Orangerotes Pulver aus A., F. 69–71°, sl. in A. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  smaragdgrüne Färbung. Liefert mit  $H_2$  in Ggw. von Pd  $\beta$ -Phenylhydrindon (II.). Farblose Krystalle aus A., F. 76–78°. Gibt mit  $H_2SO_4$  keine Färbung. — *Diphenyltruxon*,  $C_{16}H_{10}O$  (III. oder IV.). Farblose Würfel aus A., F. 252–253°, zwl. in A. Liefert mit  $H_2$  bei Ggw. von Pd eine Verb.  $C_{15}H_{12}O$ . Schuppen aus A. Bei 275° noch nicht geschmolzen, wl. in Eg., zll. in A. und Chlf. — *Isomeres Diphenyltruxon*,  $C_{15}H_{10}O$  (III. oder IV.). Farblose Prismen aus A., F. 209–211°, zll. in A. Läßt sich mit  $H_2$  in Ggw. von Pd nicht reduzieren. (Gazz. chim. ital. 49. II. 253–63. 20/1. Rom, Univ.) POSNER.

Remo de Fazi, *Synthese der Naphthylmilchsäuren und Naphthylzimtsäuren. II.  $\beta,\beta$ -Naphthyl- $\beta$ -phenylmilchsäure.* (I.: Gazz. chim. ital. 49. I. 242; C. 1919. III. 952.)  $\beta,\beta$ -Naphthyl- $\beta$ -phenylmilchsäureäthylester,  $C_{31}H_{20}O_5$  (Formel nebenstehend).



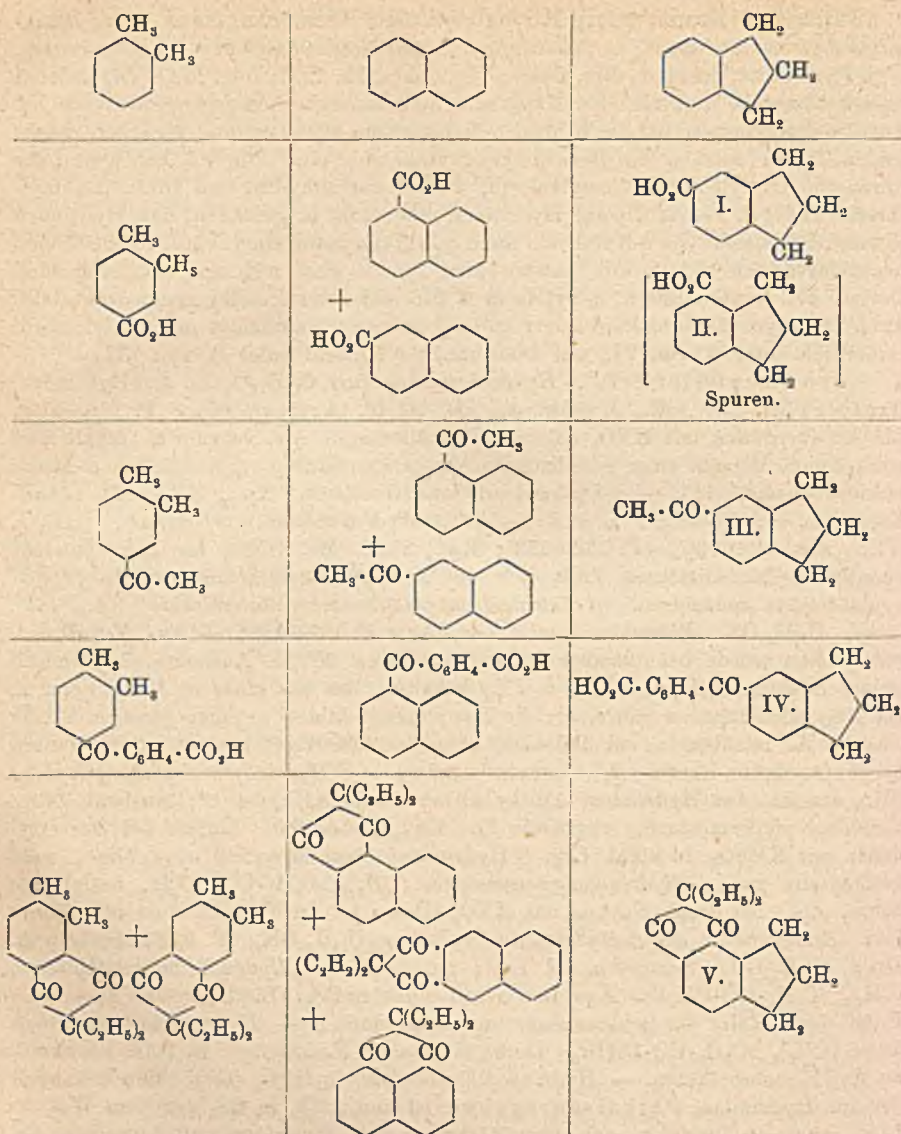
Aus  $\beta$ -Naphthylphenylketon und Bromessigsäureäthylester bei Ggw. von Zink. Blättchen aus A., F. 114–115°. —  $\beta,\beta$ -Naphthyl- $\beta$ -phenylmilchsäure,  $C_{15}H_{16}O_5$ . Aus dem Äthylester beim Kochen mit methylalkoh. KOH. Nadeln aus A., F. 225–226°. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  erst grüne, dann gelbbraune Färbung und grüne Fluorescenz. (Gazz. chim. ital. 49. II. 250–53. 20/1. Rom, Univ.) POSNER.



Julius von Braun, Georg Kirschbaum und Hans Schuhmann, *Über Benzopolymethylenverbindungen. I. Mitteilung. Einige Gesetzmäßigkeiten der Substitution.* (Vgl. FLEISCHER, SIEFERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1255; folg. Ref.) Die meisten Substitutionsrkk. verlaufen bei Naphthalin gewissermaßen entgegengesetzt wie bei einem o-dialkylierten Bzl., z. B. dem o-Xylol. Eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Typen nehmen die Benzopolymethylenverb. ein. Die Vff. haben nun die Einw. von Oxalylchlorid, Acetylchlorid, Phthalsäureanhydrid und Diäthylmalonylchlorid in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  auf Hydrinden untersucht u. gefunden, daß Hydrinden abweichend sowohl von o-Xylol, als auch von Naphthalin einen völlig einheitlichen Reaktionsverlauf wählt. Die entstandenen Prodd. sind mit den entsprechenden Derivv. des Naphthalins u. o-Xylols in S. 246 stehender Tabelle zusammengestellt. Auch Tetrahydronaphthalin reagiert im Gegensatz zu Naphthalin mit Oxalylchlorid einheitlich unter B. von VI., mit Diäthylmalonylchlorid unter B. von VII.

Experimenteller Teil.  $\beta$ -Hydrindencarbonsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (I.). Aus Hydrinden, Oxalylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  in Ggw. von  $\text{CS}_2$  bei  $0^\circ$ . Ausbeute 60%. F. 178—179°. Bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  entsteht Trimellitsäure. Als Nebenprod. erhält man sehr geringe Mengen einer gleichzusammengesetzten Säure, wahrscheinlich  $\alpha$ -Hydrindencarbonsäure (II.). —  $\beta$ -Hydrindencarbonsäurechlorid. Kp.<sub>12</sub> 140—142°. Amid. Krystallm. F. 137—138°. L. in A. —  $\beta$ -Tetrahydronaphthalincarbonsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (VI.). Ausbeute 70%. F. 152—153°; Kp.<sub>14</sub> 216°. Mit  $\text{HNO}_3$  im Rohr entsteht quantitativ Trimellitsäure. Läßt sich mit Na und Amylalkohol zu Dekahydro- $\beta$ -naphthoesäure reduzieren.  $\beta$ -Tetrahydronaphthalincarbonsäurechlorid. Kp.<sub>13</sub> 162°. Amid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Blättchen aus A. + PAe. F. 137—138°. — Aus Tetrahydroacenaphthen wurde bei gleicher Behandlung in ca. 30%ig. Ausbeute ein Gemisch zweier Säuren,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (VIII. u. IX.) erhalten, das aus einer in A. schwerer l., bei  $206^\circ$  schmelzenden Säure, die die Hauptmenge bildet, u. einer geringen Menge einer in A. leichter l., bei  $170$ — $180^\circ$  schmelzenden Säure besteht. Beide liefern bei der Oxydation Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure. —  $\beta$ -Hydrindylmethylketon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$  (III.), entsteht aus Hydrinden, Acetylchlorid und  $\text{AlCl}_3$  bei  $0^\circ$ ; Ausbeute 90%. Farblose, pfefferminzartig riechende Fl. Kp.<sub>11</sub> 134—135°. Liefert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lsg.  $\beta$ -Hydrindencarbonsäure und eine ölige, wohl größtenteils aus  $\beta$ -Hydrindoylameisensäure,  $[\text{CH}_2]_3 > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , bestehende Säure, die sich durch Kochen mit  $\text{HNO}_3$  (D. = 1,1) in Trimellitsäure überführen läßt. Semicarbazon des  $\beta$ -Hydrindylmethylketons,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . F. 229°. Swl. in A. Oxim,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Schuppen. F. 114°; zll. in A. — Hydrindylbrommethylketon,  $[\text{CH}_2]_3 > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . Aus dem Keton u. Br in  $\text{CS}_2$ . Blättchen aus Ä. + PAe. F. 58—59°. Reizt die Schleimhäute nur unwesentlich. — Hydrindyläthylbrommethylketon,  $[\text{CH}_2]_3 > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . Derbe Krystalle. F. 53—54°. In PAe. leichter l. als das Monobromketon. — Hydrindoylbenzoesäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (IV.). Man behandelt das aus Hydrinden, Phthalsäureanhydrid und  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  auf dem Wasserbade erhaltene Produkt nach dem Zersetzen mit Eiswasser und Abtreiben des Hydrindens mit Dampf mit etwas überschüssiger w. 15%ig.  $\text{NaOH}$ , säuert die abgekühlte, mit W. verd. Lsg. an, löst das ausfallende Öl, das bald halbfest wird, bei  $100^\circ$  in 10%ig.  $\text{NaHCO}_3$  und fällt aus der k., mit W. verd. Lsg. nach dem Filtrieren die Säure fraktioniert aus. Ausbeute 80%. Feste Krystallm. aus verd. A. F. 169°; nicht unzers. destillierbar. Swl. in W.; das  $\text{NH}_4$ -Salz ist zll. in W. Bei 5—6std. Einw. von 2 Teilen Zn u. 15 Teilen wss.  $\text{NH}_3$  (100°) erhält man in geringer Menge die schlecht krystallisierende Verb.  $[\text{CH}_2]_3 > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , F. unscharf  $115^\circ$ , u. als Hauptprod. das in A. wl. Lacton (X.), F.  $154^\circ$ . Durch Schmelzen mit 5 Teilen  $\text{KOH}$  bei  $290^\circ$  entsteht aus Hydrindoylbenzoesäure reine  $\beta$ -Hydrindencarbonsäure. Die Anhydrierung zum entsprechenden Anthrachinon erfolgt schwierig. Das durch 20 Min. langes Erwärmen mit 10 Teilen rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (mit 15%  $\text{SO}_3$ )

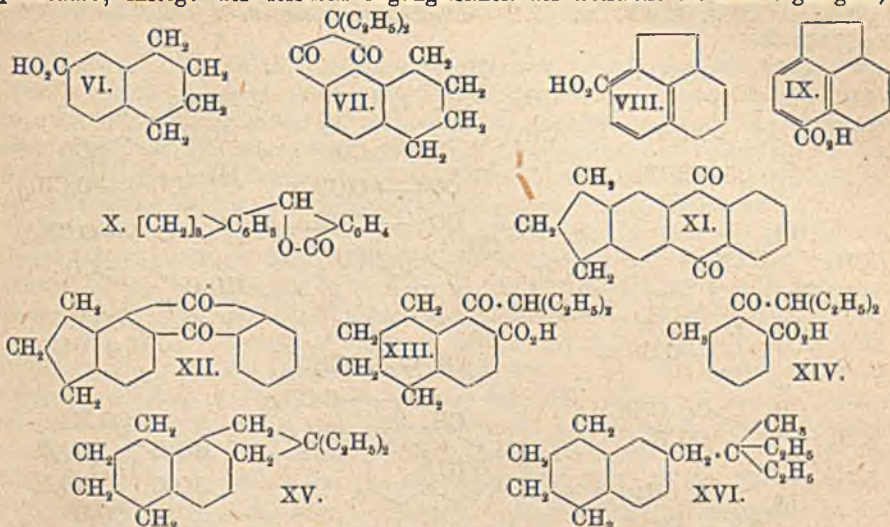




auf 60–70° erhaltene Prod. (80% der Theorie) liefert beim Umkrystallisieren aus wenig sd. A. in der Kälte wl. *lin. Hydrindanthrachinon*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (XI). Fast farblose verfilzte Nadeln. F. 180–181°. Wird durch 5 Teile Zn u. 100 Teile 15%ig. NH<sub>3</sub> bei 100° zu *lin. Hydrindanthracen*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>, reduziert. Farblose Blättchen aus h. A. F. 242–243°. Wl. in A., Ä., Bzl. Pikrinsäure färbt die Benzllsg. rot, beim Verdunsten findet Dissoziation des Pikrats statt. — Durch Eindampfen der alkoh. Filtrate (s. o.), Extraktion des Rückstandes mit w. PAe. + 10% Ä., Verdampfen des PAe. u. Fällen der alkoh. Lsg. des Rückstandes mit W. erhält man das *anguläre Hydrindanthrachinon*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (XII), als gelbes Pulver. F. 108–110°. Wird durch KOH bei 230–290° weitgehend zers. Bei der Reduktion mit Zn und NH<sub>3</sub> entsteht wie in analogen Fällen (vgl. z. B. ELBS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 41. 1;



C. 90. I. 320) eine ll. braune M., aus der sich kein anguläres Hydrindanthracen isolieren ließ. — Tetrahydronaphthalin liefert mit Diäthylmalonylchlorid unter den von FREUND und PRAETORIUS (LIEBIGS Ann. 411. 20; C. 1916. I. 758) angegebenen Bedingungen in 75%ig. Ausbeute die *Verb.*  $C_{17}H_{20}O_2$  (VII.). Krystalle aus A. F. 56—57°.  $HNO_3$  oxydiert zu Benzol-1,2,3,4-tetraearbonsäure (*Mellophansäure*; inolge der leichten Zugänglichkeit des Tetralins als Darst. geeignet).

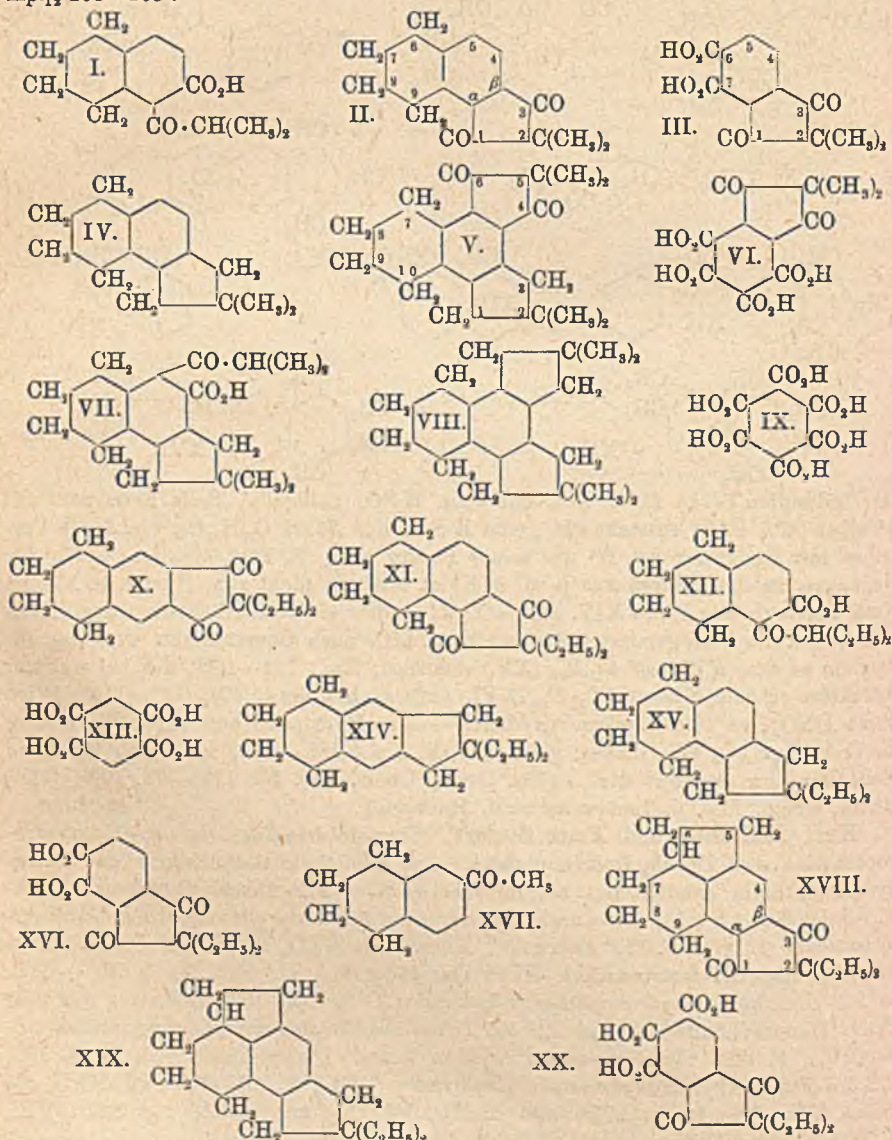


Das Indandion (VII.) färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  gelblich. Beim Erwärmen mit 3 Teilen 50% KOH entsteht das gelbe K-Salz der Säure  $C_{17}H_{20}O_2$ , die durch Verreiben mit Essigester bei 0° als feines Pulver vom F. 135° erhalten wird. Im Gegensatz zu den Säuren aus p- u. m-Xylol reizt sie nicht zum Husten u. Niesen. Nach Analogie zur Säure XIV. aus m-Xylol besitzt sie vermutlich die Konst. XIII. Durch 8 Teile amalgamiertes Zn und konz. HCl nach CLEMMENSEN wird das Indandion zu dem *KW-stoff*  $C_{17}H_{24}$  (XV.) reduziert, Kp.<sub>11</sub> 164—166°, der bei weiterer Reduktion zu dem *KW-stoff*  $C_{17}H_{26}$  (XVI.) aufgespalten wird. Kp.<sub>11</sub> 141—144°. Wird durch  $HNO_3$  zu Trimellitsäure oxydiert. — Aus Hydrinden entsteht völlig analog die *Verb.*  $C_{16}H_{18}O_2$  (V.), dickes, gelbliches Öl, Kp.<sub>13</sub> 186—191°, das durch  $HNO_3$  zu Mellophansäure oxydiert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1155—73. 10/7. [1/5.] Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) RICHTER.

Karl Fleischer und Fritz Siefert, *Über Abkömmlinge des ac.-Tetrahydronaphthalins und Tetrahydroacenaphthens*. Aus Dimethylmalonylchlorid und Tetrahydronaphthalin entsteht nur bei 75° schmelzendes 2,2-Dimethyltetrahydronaphthalin- $\alpha,\beta$ -indandion-1,3 (II.), das durch Hydrolyse in 1-Isobutryltetrahydronaphthalin-2-carbonsäure (I.) vom F. 120° übergeht. Abbau mit  $HNO_3$  liefert 2,2-Dimethylbenzindan-1,3-dion-6,7-dicarbonsäure (III.). Das Indandion II. wird durch  $Zn + HCl$  zu 2,2-Dimethyltetrahydronaphthalin- $\alpha,\beta$ -hydrinden (IV.), Kp.<sub>16</sub> 156°, reduziert, aus dem durch Dimethylmalonylchlorid 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydronaphthalindihydrindan-4,6-dion (V.), F. 148—149°, gewonnen werden kann. Dieses liefert mit  $Zn + HCl$  2,2,5,5-Tetramethyltetrahydronaphthalindihydrinden (VIII.), F. 105—106°, mit  $HNO_3$  die Säure VI., Zers.-Punkt 277°, und Mellitsäure (IX.) mit Alkali die Säure VII., F. 181°. — Durch Einw. von Diäthylmalonylchlorid wurden in einstweilen unaufgeklärtem Widerspruch zu den Angaben von v. BRAUN, KIESCHBAUM u. SCHUH-MANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1155; vorst. Ref.) beide mögliche Isomeren gewonnen: 2,2-Diäthyltetrahydronaphthalin- $\beta,\beta$ -indan-1,3-dion (X.), F. 118°, und 2,2-Di-



äthyltetrahydronaphth- $\alpha$ ,  $\beta$ -indan-1, 3-dion (XI.) vom F. 54—55° (Hauptprod.). Letzteres liefert bei der Hydrolyse eine Säure vom F. 134—135°, die mit Phenylhydrazin nicht reagierte und daher wohl als 1-Diäthylacetyl-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure (XII.) zu bezeichnen ist. HNO<sub>3</sub> oxydiert X. zu Pyromellitsäure (XIII.), XI. zu 2,2-Diäthylbenzindan-1, 3-dion-6, 7-dicarbonsäure (XVI.), F. 174—176°. Bei der Reduktion von X. und XI. mit Zn + HCl entstehen 2,2-Diäthyltetrahydronaphth- $\beta$ ,  $\beta$ -hydrinden (XIV.), F. 49°, und 2,2-Diäthyltetrahydronaphth- $\alpha$ ,  $\beta$ -hydrinden (XV.), Kp.<sub>12</sub> 163—165°.



Aus 2-Acetyltetrahydronaphthalin (XVII.) wurde durch Reduktion 2-Äthyltetrahydronaphthalin, Kp.<sub>21</sub> 127°, und daraus durch stufenweise Acetylierung und nachfolgende Reduktion 2,3-Diäthyltetrahydronaphthalin, Kp.<sub>18</sub> 150—151°, und 1,2,3-Tri-



äthyltetrahydronaphthalin, Kp.<sub>23</sub> 165—172°, erhalten. Tetrahydroacenaphthen liefert mit Diäthylmalonylchlorid 2,2-Diäthyltetrahydroacenaphth- $\alpha$ , $\beta$ -indan-1,3-dion (XVIII.), F. 88—89°, das sich mit Zn + HCl zu 2,2-Diäthyltetrahydroacenaphth- $\alpha$ , $\beta$ -hydrindin (XIX.), Kp.<sub>18</sub> 190—195°, reduzieren läßt. Der oxydative Abbau von XVIII. führt zu Benzolpenta-carbonsäure und 2,2-Diäthylbenzindan-1,3-dion-4,5,6-tricarbonsäure (XX.) vom F. 188—190°, wodurch die Konst. des Tetrahydroacenaphthens bewiesen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1255—61. 10/7. [12/5.] Frankfurt, Chem. Inst. der Univ.)

RICHTER.

Edward C. Franklin, *Metallsalze des Pyrrols, Indols und Carbazols*. Jede Stickstoffverb., die durch Ersatz von einem oder zwei H-Atomen in NH<sub>3</sub> durch negative Gruppen entstanden ist, muß saure Eigenschaften zeigen. Vf. bezeichnet solche Verb. als „Ammonsäuren“. Salze der schwächeren Ammonsäuren, die von W. hydrolysiert werden, lassen sich leicht darstellen, wenn man fl. NH<sub>3</sub> als Lösungsmittel benutzt. Vf. hat nach dieser Methode folgende Salze dargestellt:

Metallsalze des *Pyrrols*, K(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N). Aus Pyrrol und K in fl. NH<sub>3</sub>. Das Salz konnte auf diese Weise nicht krystallinisch erhalten werden. — Na(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N), NH<sub>3</sub>. Aus Pyrrol und Natriumamid in fl. NH<sub>3</sub>. Krystalle, die bei 20° 1 Mol. NH<sub>3</sub> verlieren und in Na(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N) übergehen. Von W. leicht zers. — Ca(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub>. Aus Pyrrol u. Ca. Krystalle. Geht bei 20° in Ca(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> über. — Mg(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>, 2NH<sub>3</sub>. Analog, ll. — Ag(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N), NH<sub>3</sub>. Aus Pyrrol und Silberamid. Farblose Krystalle, die beim Aufbewahren u. in Lsg. schwarzes Ag abscheiden. — Metallsalze des *Indols*. Na- u. K-Salz. Konnten nicht krystallinisch erhalten werden. — Ca(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N)<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub>. Krystalle. — Mg(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N)<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub>. Nadeln. — Ag(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N), NH<sub>3</sub>. Krystalle. — Metallsalze des *Carbazols*, K(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N), 3NH<sub>3</sub>. Sl. Krystalle. Geht bei 20° in K(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N), NH<sub>3</sub> über. — Ag(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N), 2NH<sub>3</sub>. Krystalle. Geht bei 40° in Ag(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N), NH<sub>3</sub> über. — Ca(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>, 7NH<sub>3</sub>. Gelbe Krystalle. Geht bei 50° in Ca(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub> über. (Journ. Physical Chem. 24. 81—99. Febr. STANFORD University, California.)

POSNER.

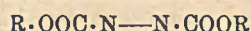
J. G. F. Dince, *Methylzinnssäure: Einige ihrer Salze und Derivate*. (Vgl. Chem. News 119. 73; C. 1920. I. 857.) Vf. hat die von PFEIFFER u. LEHNHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1054; C. 1903. II. 938) beschriebene Methylzinnssäure (methyl stannonic acid, CH<sub>3</sub>SnOOH) nach einfacherem Verf. aus Stannochlorid, KOH und Methyljodid dargestellt; amorph; Zers. bei Rotglut; beim Erhitzen unter Luftabschluß findet Abspaltung von CH<sub>4</sub> statt; ll. in k. NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH und Kalkw., unl. in Alkalicarbonaten und organischen Fl.; l. in Mineralsäuren, Essig- und Weinsäure. — Methylzinntrijodid, CH<sub>3</sub>SnJ<sub>3</sub>, aus CH<sub>3</sub>SnOOH und HJ; gelbes Pulver; F. 82°; l. in Alkalien unter Hydrolyse. — Methylzinntribromid, CH<sub>3</sub>SnBr<sub>3</sub>, aus CH<sub>3</sub>SnOOH und HBr; glänzende Nadeln, F. 52°; zers. unter Rückbildung der Säure mit kaustischen Alkalien. — Methylzinntrichlorid, CH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub>, aus CH<sub>3</sub>SnOOH und HCl, zerfließliche Krystalle, F. 40°; zers. mit Alkalien. — Anilinmethylstannichlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SnCl<sub>6</sub>, aus Methylzinntrijodid und Anilinhydrochlorid in HCl; kurze, weiße, prismatische Nadeln, F. 214°; l. in k. W., sauer gegen Lackmus; mit H<sub>2</sub>S weißer Nd., unl. in HNO<sub>3</sub>; mit Mercurichlorid kein Nd. B. auch aus CH<sub>3</sub>SnOOH. — Methylanilinmethylstannichlorid, (CH<sub>3</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SnCl<sub>6</sub>, aus Methylanilin und CH<sub>3</sub>SnOOH in HCl; kleine, weiße Körnchen, F. 194°; ll. in W. (saure Rk.). — Pyridinmethylstannichlorid, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SnCl<sub>6</sub>, aus CH<sub>3</sub>SnOOH und Pyridin in HCl; blaßgelbe, glänzende Plättchen, F. 300°, ll. in W. — Alle ll. in W., verd. Mineralsäuren, A. und Methylalkohol, unl. in Bzn., Toluol und Chlf. (Chem. News 120. 229—30. 14/5.)

JUNG.

Otto Diels und Sibylle Uthemann, *Über neue, bei der Oxydation von Hydrazinen mit Quecksilberoxyd entstehende Quecksilberverbindungen*. I. Hydrazincarbon-säuremethyl- und -äthylester (NH<sub>2</sub>·NH·COOR) wurden in wss. Lsg. mit gelbem



HgO oxydiert. Die Rk. geht unter Erwärmung u. N-Entw. (neben etwas CO) vor sich. Außerdem tritt ein schwach esterartiger Geruch auf, der wohl auf B. von Azidoameisensäureester zurückzuführen ist. Die bei der Oxydation entstehenden



Verbb. sind schön krystallisierende Hg-Salze nebenstehender Struktur. Die Struktur wird durch die mit den Salzen angestellten Rkk. bestätigt, u. die B. durch die Annahme einer intermediären B. von Estern der Diimidmonocarbonsäure erklärt.

*Verb. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>.* Aus Hydrazinmonocarbonsäureäthylester; Krystalle vom F. 155°, das wss. Filtrat vom Hg-Salz, im Vakuum eingeengt, ergibt neben metall. Hg Hydrazodicarbonsäurediäthylester (F. 130°). Bei Einw. von konz. HCl entsteht: Hydrazodicarbonsäurediäthylester neben Mercurichlorid und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH unter CO-Entw. Bei Einw. von Piperidin entsteht derselbe Ester neben metall. Hg und *Piperylurethan (Piperidin-N-carbonsäureäthylester)*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N, farblose, lichtbrechende Fl. vom Kp.<sub>760</sub> 213—215° (korr.). Die Einw. von Br in Bzl.-Lsg. bewirkt einen Zerfall in Bromameisensäureäthylester, HgBr<sub>2</sub> und Azodicarbonsäureäthylester (identifiziert durch Umsetzung mit NH<sub>3</sub> als Azodicarbonamid). — *Verb. C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>,* aus dem Hydrazincarbonsäuremethylester; das wss. Filtrat vom Hg-Salz liefert beim Eindunsten neben Hg Hydrazodicarbonsäuredimethylester. Das Salz bildet Krystalle vom F. 215°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 723—31. 15/5. [8/3.] Kiel, Univ.)

PFLÜCKE.

**Jakob Meisenheimer, Über Chinuclidine.** Im *Chinuclidin* (I.) können die drei Valenzen des N unmöglich in einer Ebene liegen. Das N-Atom und die drei damit verbundenen C-Atome müssen tetraedrisch angeordnet sein; bei geeigneter Substitution muß daher Spiegelbildisomerie auftreten, welche bisher bei Abkömmlingen des dreiwertigen N nicht nachzuweisen war. Da das Chinuclidin selbst symmetrisch aufgebaut ist, sollte ein Abkömmling des *Benzochinuclidins* untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden zunächst Chinuclidin und Benzochinuclidin u. einige ihnen nahestehenden Verbb. untersucht.

I. Über Chinuclidin. (Mitarbeitet von **Julius Neresheimer** und **Wilhelm Schneider**.) Die von **AHRENS** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 155; C. 1905. I. 451) für das Ausgangsmaterial *γ-Picolin* angegebene Reinigung über das HgCl<sub>2</sub>-Salz ist überflüssig und wahrscheinlich überhaupt zwecklos. Die Vorschrift zur Darst. des Chinuclidins von **LÖFFLER** und **STIETZEL** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 124; C. 1909. I. 553) wurde modifiziert, und für mehrere Verbb. wurden wesentlich andere Daten gefunden. Ein dem Chinuclidin entsprechendes ungesättigtes Ringsystem konnte nicht erhalten werden. Die Angaben von **LÖFFLER** und **STIETZEL** in dieser Hinsicht sind irrtümlich; die dort fälschlich als *Chinuclidinjodid* bezeichnete Verb. ist zu streichen. Bekannt sind nur ein polymeres Chinuclidinchlorid und -jodid.

**Versuche. γ-Picolin.** Reingewinnung aus käuflichem „β-Picolin“. Das von **AHRENS** (l. c.) beschriebene Hg-Salz ist wahrscheinlich ein Gemisch der Salze aller drei Picoline. *γ-Pyridyläthanol*, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>OH. Aus *γ-Picolin* beim Kochen mit verd. Formaldehydlsg. (16 Stdn.). Wird als Pikrat abgeschieden. Das Pikrat wird mit HCl zers. Die freie Base ist eine farblose dickliche Fl. von unangenehmem Geruch. Kp.<sub>13—14</sub> 151—152°. — (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Krystalle aus A. F. 171° unter Zers. — Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 134—135°, über 127° Sinterung, swl. in Ä., wl. in k. W., A., Bzl., ll. in Aceton. — *γ-Pyridyläthyljodid*. Das Hydrojodid entsteht mit *γ-Pyridyläthanol* mit rauchender HJ-Säure und rohem P. bei 100° und liefert mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> die freie Verb. Farblose Fl. Polymerisiert sich in einigen Minuten unter Selbsterwärmung zu einer festen Masse. — Hydrojodid, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NJ, HJ. Blättchen mit W. oder A. Färbt sich über 180° braun,



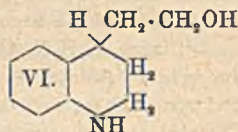
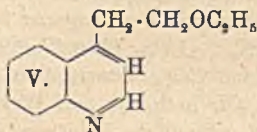
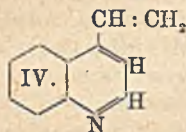
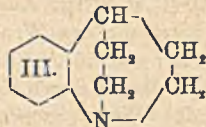
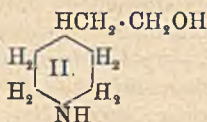
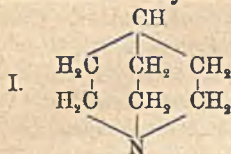
F. 186—187°. — Pikrat,  $C_7H_8NJ$ ,  $C_6H_5N_3O_7$ . Hellgelbe Nadeln mit absolutem A., F. 114—115° zu einer orangeroten Fl. Geht bei längerem Erhitzen aus A. in das Pikrat des  $\gamma$ -Vinylpyridins über. — *Polymeres  $\gamma$ -Pyridyläthyljodid*. S. oben. Undeutliche Kryställchen aus W. +  $SO_2$ . Sintert über 260° unter Braunfärbung, F. 267—268° unter Zers. —  *$\gamma$ -Pyridyläthylchlorid*. Das Hydrochlorid entsteht aus  $\gamma$ -Pyridyläthanol mit bei 0° gesättigter HCl-Säure bei 100° und gibt mit KOH die freie Base. Öl. Liefert bei der Wasserdampfdest. mit KOH  $\gamma$ -Vinylpyridin. —  $C_7H_8NCl$ , HCl. Krystalle aus A., F. über 260° unter Bräunung. —  $(C_7H_8NCl)_2$ ,  $H_2PtCl_6$ . Wl. in W., F. 207° unter Zers. — Pikrat,  $C_7H_8NCl$ ,  $C_6H_5N_3O_7$ . Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 130—131°. Färbt sich am Licht dunkel. — *Polymeres Chinuclidinchlorid*,  $(C_7H_8NCl)_n$ . Aus  $\gamma$ -Pyridyläthylchlorid durch gelindes Erwärmen. Undeutliche Krystalle aus W. + A., F. 255—260° zu einer dunkelbraunen Fl., ll. in W., wl. in A., swl. in Ä., Bzl., Chlf. —  *$\gamma$ -Vinylpyridin*,  $C_7H_7N$ . Aus  $\gamma$ -Pyridyläthyljodidhydrojodid durch Kochen mit methylalkoh. KOH und Wasserdampfdest. Wird über das Pikrat gereinigt. Leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Öl von stechendem Geruch.  $Kp_{13}$  59° unter teilweiser Zers. oder Polymerisation. Färbt sich allmählich rot bis braun. Liefert mit Permanganat Isonicotinsäure u. Ameisensäure. — Pikrat,  $C_7H_7N$ ,  $C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Blättchen aus Bzl. Schm. beim Eintauchen in ein erhitztes Bad bei ca. 157°, erstarrt dann wieder und schm. bei 198 bis 199° unter Zers., swl. in Ä., zll. in h. A. und W., ll. in Aceton. —  $(C_7H_7N)_2$ ,  $H_2PtCl_6$ , wl. in W. Sintert bei schnellem Erhitzen gegen 200°, schm. aber bis 350° nicht. —  *$\gamma$ -Piperidyläthanol*,  $C_7H_{15}ON$  (II). Aus  $\gamma$ -Pyridyläthanol mit Natrium und h. A. Fast farblose, dicke Fl. von Spermageruch,  $Kp_{13-14}$  140—141°. —  *$\gamma$ -Piperidyläthyljodid*. Das Hydrojodid entsteht aus  $\gamma$ -Piperidyläthanol beim Erhitzen mit rauchender HJ-Säure und rotem P. —  $C_7H_{14}NJ$ , HJ. Nadeln aus A. + Essigester. Bräunt sich bei 186°, F. 190—191°, swl. in Ä., Bzl., ll. in h. W. und A. — *Chinuclidin*,  $C_7H_{13}N$  (I). Aus  $\gamma$ -Piperidyläthyljodidhydrojodid durch Erhitzen mit verd. NaOH und Wasserdampfdest. Wird über das Pikrat gereinigt. Sehr leicht sublimierende Krystalle. F. im geschlossenen Röhrchen 158° nach vorhergehender Erweichung, sl. in W. und organischen Lösungsmitteln. Riecht scharf beißend, ammoniakalisch. Sehr beständig. —  $(C_7H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ . Krystalle aus W., F. 238—240° unter Zers. —  $C_7H_{13}N$ , HAuCl<sub>4</sub>. Blättchen aus W., F. 271—273° unter Zers. nach vorheriger Erweichung. — Pikrat,  $C_7H_{13}N$ ,  $C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelbe Nadeln aus W. oder A., F. 275—276° unter Zers. — *Jodäthylat*. Dreieckige Tafeln aus A. + Ä., F. 270—271° unter geringer Gasentw. —  $(C_6H_{13}N)_2PtCl_6$ . Quadratische oder fünfeckige Blättchen aus W., F. 271—272° nach vorheriger Dunkelfärbung.

II. Über Benzochinuclidin. (Mitarbeitet von Oscar Finn und Wilhelm Schneider.) Die Darst. des *Benzochinuclidins* (III.) aus Lepidin verläuft analog der Darst. des Chinuclidins. Ein dem Benzochinuclidin entsprechender ungesättigter Ring konnte ebenso wenig erhalten werden, wie in der Pyridinreihe, was aus der BAEYERSchen Spannungstheorie leicht erklärlich ist. Das  *$\gamma$ -Vinylchinolin* zeigt eine außerordentlich große Reaktionsfähigkeit der Äthylenbindung; es verwandelt sich leicht in eine dimere Base und addiert Alkohol.

Versuche. Das käufliche *Lepidin* läßt sich über das Pikrat (F. 210—213°) reinigen. —  *$\gamma$ -Chinolyläthanol*,  $C_{11}H_{11}ON$ . Aus Lepidin beim Kochen mit Formylaldehydgl. Sehr schwierig erstarrender Sirup. Würfelähnliche Prismen aus  $CS_2$  oder Ä., F. 63°, ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in k. W. Als Nebenprod. entsteht  *$\gamma$ -Chinolylpropandiol*. (Krystalle, Pikrat, F. 170—172°). — Pikrat des  $\gamma$ -Chinolyläthanol. Krystalle aus A., F. 155—157°. —  *$\gamma$ -Chinolyläthyljodid*. Das Hydrojodid entsteht aus  $\gamma$ -Chinolyläthanol beim Erhitzen mit HJ und P. —  $C_{11}H_{10}NJ$ , HJ. Gelbe, sechsseitige Tafeln aus  $CH_3OH$ , F. 173°, zwl. in k. W. — Pikrat,  $C_{11}H_{10}NJ$ ,  $C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln aus W., F. 154°, wl. in k. W. Zerfällt bei längerem Kochen mit W. —



$\gamma$ -Vinylchinolin,  $C_{11}H_9N$  (IV.). Aus dem Hydrojodid des  $\gamma$ -Chinolyläthyljodids beim Kochen mit NaOH in W. + Aceton. Wird über das Pikrat gereinigt. Dickes Öl, das beim Stehen oder Erwärmen unter Polymerisation fest wird. Liefert mit Permanganat Ameisensäure und  $\gamma$ -Chinolincarbonsäure. —  $(C_{11}H_9N)_2H_2PtCl_6$ . Rötlich-gelbe Nadeln, F. über  $275^\circ$ . — Pikrat,  $C_{11}H_9N, C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln aus Bzl., F. 188 bis  $189^\circ$ . Zers. sich beim Kochen mit W. — Dimolekulares  $\gamma$ -Vinylchinolin,  $(C_{11}H_9N)_2$ . Das Hydrochlorid entsteht beim Eindampfen von  $\gamma$ -Vinylchinolin mit HCl. Flächenreiche Krystalle aus Ä. oder  $CH_3OH$ , F.  $148-149^\circ$  nach vorherigem Erweichen, sl. in Bzl., Chlf., A., zwl. in Ä. Indifferent gegen Permanganat. Nicht destillierbar. — Hydrochlorid. Krystalle aus absolutem A., F.  $230-290^\circ$ . —



$C_{22}H_{15}N_2, H_2PtCl_6$ , wl. Nd. Bei  $340^\circ$  noch unverändert. — Pikrat,  $C_{22}H_{15}N_2, 2C_6H_5O_7N_3$ , swl. gelbe Nadeln, F.  $242-243^\circ$  unter Zers. nach vorheriger Dunkelfärbung. —  $\gamma$ -Chinolyläthyläther,  $C_{13}H_{15}ON$  (V.). Das Pikrat entsteht aus dem Pikrat des  $\gamma$ -Vinylchinolins durch längeres Kochen mit absolutem A. und wird mit NaOH zerlegt. Fast farblose Fl., Kp. $_{11-12}$   $169-170^\circ$ . Sehr schwer verbrennlich, zwl. in W. —  $(C_{13}H_{15}ON)_2, H_2PtCl_6$ . Goldgelbe Prismen aus W. + HCl, F. 183 bis  $184^\circ$  unter Zers. — Pikrat,  $C_{13}H_{15}ON, C_6H_5O_7N_3$ . Nadeln, schm. bei sehr raschem Erhitzen bei  $140-145^\circ$ , wird dann wieder fest und schm. bei  $171-172^\circ$  zum zweiten Male. — Tetrahydro- $\gamma$ -chinolyläthanol,  $C_{11}H_{15}ON$  (VI.). Aus  $\gamma$ -Chinolyläthanol mit Natrium und A. Gelbes zähes Öl, Kp. $_{11-12}$   $196-198^\circ$ . Sehr schwer verbrennlich. — Tetrahydro- $\gamma$ -chinolyläthyljodid. Das Hydrojodid entsteht aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit HJ und rotem P. Das Hydrojodid (Krystalle, F. ca.  $100-105^\circ$ ) liefert beim Erwärmen mit verd. NaOH Benzochinuidin,  $C_{11}H_{13}N$  (III.). Fast farblose Platten aus PAe., F.  $68-69^\circ$  bei langsamem Erhitzen, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. —  $(C_{11}H_{13}N)_2, H_2PtCl_6$ . Gelbrote, prismatische Krystalle aus W. Sintert über  $225^\circ$ ; über  $230^\circ$  Zers. — Pikrat. Nadelchen aus A., F.  $195-196^\circ$ , swl. in W. — Jodäthylat,  $C_{13}H_{15}NJ$ . Nadeln aus A., F.  $217-218^\circ$ , unl. in Bzl. und Ä., sl. in W. (LIEBIGS Ann. 420. 190-239. 27/4. 1920. [3/11. 1919.] Berlin, Landwirtschaftl. Hochschule.) POSNER.

H. Barbier, Sensibilisierende Farbstoffe aus Chinolinen, Chinaldinen und Lepidinen, welche die Dimethylamino- und Diäthylaminogruppe enthalten. Vf. hat, ausgehend von neuen Chinolinderivaten, eine Reihe von Cyaninfarbstoffen hergestellt. — Jodäthylat des p-Dimethylaminochinolins,  $C_{13}H_{17}N_2J$ . Aus Dimethylaminochinolin und Äthyljodid in A. Rubinrote Krystalle, F.  $212^\circ$ . Bisweilen wurde statt dessen ein orangerotes Pulver der gleichen Zus. erhalten, dessen F. zwischen  $150$  u.  $175^\circ$  schwankte. Es dürfte durch Anlagerung von  $C_2H_5J$  an die Dimethylaminogruppe entstanden sein und gibt eine geringere Ausbeute an Cyanin. Der F. eines bei  $150^\circ$  schm. Prod. konnte durch 6-stdg. Erhitzen mit A. auf  $170^\circ$  bis auf  $175^\circ$  erhöht werden, wodurch die Cyaninausbeute wesentlich gesteigert wurde. — p-Diäthylaminochinolin,  $C_{13}H_{15}N_2$ . Aus p-Diäthylphenylendiamin nach SKRAUP. Gelbe Krystalle, die sich an der Luft langsam braun färben. F.  $65^\circ$ , Kp. $_{90}$   $192-193^\circ$ .



Ll. in A., Ä., Bzl., Essigester, wl. in Amylacetat, unl. in PAe.. Stark verd. Lsgg. fluorescieren blau. Hydrochlorid, gelbe Krystalle. Verliert beim Trocknen W. u. HCl. Zerfließlich, sl. in W. u. A. Chloroplatinat, orangegelbe Krystalle, F. 280°. Swl. in W. u. A. Pikrat, F. 196°. — *Jodmethylat*,  $C_{14}H_{10}N_2J$ . Rubinrote Krystalle, F. 148°, l. in W. u. A., unl. in Ä. — *Jodäthylat*. Rubinrote Krystalle, F. 159°. — *6-Dimethylaminochinaldin*,  $C_{12}H_{14}N_2$ . Aus p-Dimethylphenylendiamin u. Paraldehyd in salzsaurer Lsg. Gelbe Prismen aus Essigester. F. 101°, Kp. 700 319°. Ll. in A., Ä., Bzl., l. in Essigester, unl. in PAe. Sehr verd. Lsgg. in Ä. oder Bzl. fluorescieren blau.  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot HCl + 3H_2O$ . Orangerote Krystalle, l. in W. und A.  $(C_{12}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ . Orangegelbe Krystalle, l. in W. und A.  $(C_{12}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ . Goldgelbe Krystalle, F. 199° (Zers.).  $(C_{12}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2HgCl_2 + H_2O$ . Rubinrote Krystalle, F. 202°. Pikrat, goldgelbe Nadeln, F. 201°. — Beim Kochen von Dimethylaminochinaldin mit Methyljodid entstehen zwei durch A. trennbare Isomere. — *Py-Jodmethylat des Dimethylaminochinaldins*,  $C_{13}H_{17}N_2J$ . Orangerote Krystalle, F. 230° (Zers.), l. in W. u. A. Läßt sich in Cyanine überführen. — *Bz-Jodmethylat des Dimethylaminochinaldins*. Blättchen, farblos aus W., hellorangefarben aus A., F. 190°, l. in W. u. A., liefert keine Farbstoffe. — *Py-Jodäthylat des Dimethylaminochinaldins*,  $C_{14}H_{19}N_2J$ . Rubinrote Krystalle, F. 226°. l. in W. u. A. — *Bz-Jodäthylat des Dimethylaminochinaldins*. Hellorangefarbene Krystalle, F. 100°, l. in W. u. A. — *Dijodäthylat des Dimethylaminochinaldins*,  $C_{14}H_{21}N_2J_2$ . Aus den Monojodäthylaten durch Erhitzen mit A. u.  $C_2H_5J$  auf 130°. Stahllänzende, orangefarbene Blättchen, unl. in W., wl. in A. — *6-Dimethylaminolepidin*,  $C_{12}H_{14}N_2$ . Durch Einw. eines HCl-gesättigten Gemisches von Aceton und Methylal auf eine Lsg. von p-Dimethylphenylendiamin in konz. HCl. Gelbe Prismen, F. 71°, Kp. ca. 330°, ll. in A., Ä., Essigester, Bzl., unl. in PAe.  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot HCl + 2H_2O$ . Orangegelbe Nadeln aus A. von 90 Vol.-%. Verliert an der Luft  $1H_2O$ .  $(C_{12}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Orangegelbes Pulver, F. 200°. Wird durch w. W. teilweise zers. Hg-Salz. Goldgelbes Pulver, schwärzt sich von 180° an, F. 206°. — *Jodmethylat*. Ziegelrote Kryställchen, zers. sich bei ca. 270°, ohne zu schm., l. in W. und A. — *Jodäthylat*. Orangerotes Pulver, wahrscheinlich Isomerengemisch, F. ca. 160°.

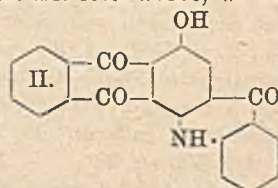
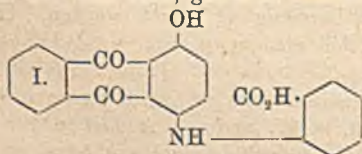
*Jodäthylat des Dimethylaminochinolin-p-toluchinaldin-äthylcyanins*,  $C_{26}H_{31}N_5J$ . Durch Kochen eines Gemisches von 2 Mol. Dimethylaminochinolinjodäthylat mit 1 Mol. p-Toluchinaldinjodäthylat u. 2 Mol. KOH in A. Goldkäferfarbene Krystalle, die durch Schlämmen von einer ziegelroten Beimengung befreit werden. Unl. in W. u. Ä., ll. in Chlf. A. löst bei 15° 3 $\frac{0}{100}$ , bei Siedetemp. 3 $\frac{0}{100}$ . — *Jodäthylat des Dimethylaminochinolin-dimethylaminochinaldin-äthylcyanins*. Grüne Krystalle; ein ziegelrotes Nebenprod. wird durch Umkrystallisieren aus 10 $\frac{0}{100}$ ig. Essigsäure, in der das Cyanin l. ist, entfernt. Ll. in Chlf., unl. in W. und Ä. A. löst in der Kälte 4 $\frac{0}{100}$ , in der Wärme 28 $\frac{0}{100}$ . — *Farbstoff aus p-Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylaminochinaldinjodäthylat*,  $C_{28}H_{38}N_5J$ , erhalten durch Kondensation in Ggw. von Piperidin. Dunkelgrüne Nadeln aus h. A., swl. in W., wl. in k., leichter in h. A., ll. in Chlf. und w. Essigsäure. — Analog den beschriebenen Farbstoffen wurde eine Reihe weiterer Cyanine dargestellt; die angewandten Kombinationen sind im Original in Form einer Liste zusammengestellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 427—39. 5/6. [13/3.] Lyon. Wissenschaftl. Lab. der Lumière-Fabriken.)

RICHTER.

Fritz Ullmann und Achille Conzetti, *Über 1-Oxy-4-chloranthrachinon*. Behandelt man 1-Oxyanthrachinon mit Sulfurylchlorid in Ggw. von Nitrobenzol, so entsteht 1-Oxy-4-chloranthrachinon; weiterer Zusatz von Sulfurylchlorid bei Ggw. von Jod bewirkt B. von 1-Oxy-2,4-dichloranthrachinon; die gleiche Verb. entsteht auch aus 1-Oxyanthrachinon, Sulfurylchlorid u. Spuren von Jod. Die Struktur der



Verbb. wurde durch Synthese erhärtet. — *1-Oxy-4-chloranthrachinon*,  $C_{14}H_9O_3Cl$ , Darst. obenstehend; Ausbeute 90%; gelbe, glänzende, bei 189° schm. Nadeln aus Eg. (Prod. ist noch verunreinigt von geringen Mengen Oxydichloranthrachinon). — *1-Oxy-2,4-dichloranthrachinon*,  $C_{14}H_8O_3Cl_2$ , gelbe, glänzende, bei 242° schm. Nadeln aus Bzl.; swl. in A.; wl. in h. Bzl.; l. in sd. Eg.; ll. in sd. Nitrobenzol. NaOH löst mit roter Farbe, konz.  $H_2SO_4$  wird orange gefärbt. — [*2-Oxy-5'-chlor-1-benzoyl*]-*2-benzoessäure*,  $C_{14}H_9O_4Cl$ , durch Verschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit p-Chlorphenol und  $AlCl_3$  neben Oxychloranthrachinon erhalten; bei Verwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel stieg die Ausbeute von 45% auf 70% der Theorie; l. in NaOH mit intensiv gelber Farbe, Blättchen vom F. 202° (Sintern bei 196°) aus sd. Toluol; gut l. in h. Aceton, A. u. Eg.; wl. in sd. W.; beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 90—95° bildet sich *1-Oxy-4-chloranthrachinon* [F. 193° (korr.) nach Umlösen aus Eg.; gelbe Nadeln; wl. in A.; gut l. in Eg. u. Toluol; konz.  $H_2SO_4$  färbt orange]. — [*2-Oxy-3',5'-dichlor-1-benzoyl*]-*2-benzoessäure*,  $C_{14}H_8O_4Cl_2$ , durch Eintragen von  $AlCl_3$  in eine Schmelze von Dichlorphenol in Phthalsäureanhydrid bei 110° und Zers. mit W. und verd. HCl neben *1-Oxy-2,4-dichloranthrachinon*; Blättchen vom F. 204° (korr.) nach Umlösen aus Toluol; ll. in A.; wl. in sd. Bzl.; durch Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat entsteht *1-Oxy-2,4-dichloranthrachinon*. — *1,4-Dichloranthrachinon*,  $C_{14}H_8O_3Cl_2$ , aus *1-Oxy-4-chloranthrachinon* mittels  $PCl_5$ . Das sich bildende Phosphoroxychlorid wird durch Erhitzen auf 155—160° im Ölbad durch Dest. entfernt; F. 187°; Ausbeute 90% der Theorie. — *1,2,4-Trichloranthrachinon*,  $C_{14}H_7O_3Cl_3$ , analog aus *1-Oxy-2,4-dichloranthrachinon* (Erhitzen auf 160—165°); F. 185,5° (korr.) nach Umlösen aus Eg. — *1,4-Dioxyanthrachinon*,  $C_{14}H_8O_4$ , aus *1-Oxy-4-chloranthrachinon* in Anlehnung an D.R.P. 203083 (C. 1908. II. 1659) durch Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  mittels Borsäure auf 156—160°; F. 198° (korr.) nach Umlösen aus Bzl. — *1,4-Dioxy-2-chloranthrachinon*,  $C_{14}H_7O_4Cl$ , analog aus *1-Oxy-2,4-dichloranthrachinon*; dunkelrote, glänzende, bei 239° schm. Nadeln aus Eg.; kaum l. in Ä.; wl. in A.; gut l. in Bzl. und Eg. — *1-Oxy-4-[toluol-p-sulfamido]-anthrachinon*,  $C_{21}H_{15}O_5NS$ , durch Kondensation von *1-Oxy-4-chloranthrachinon* mit Toluol-p-sulfamid; orangegelbe Nadeln vom F. 197°; Ausbeute 80% der Theorie; swl. in A. u. Ä.; gut l. in Bzl. und Eg. in Siedehitze; NaOH löst violettrot; durch Verseifen mit  $H_2SO_4$  entsteht *1-Oxy-4-aminoanthrachinon*,  $C_{14}H_9O_3N$ , dunkelrote, metallisch glänzende Nadeln vom F. 215° aus Bzl.; gut l. in Aceton und sd. Bzl. mit roter Farbe, wl. in A. —



*1-Oxy-2-chlor-4-[toluol-p-sulfamido]-anthrachinon*,  $C_{21}H_{14}O_5NSCl$ , analog aus *1-Oxy-2,4-dichloranthrachinon*, hellrote Nadeln vom F. 198° aus Eg., gibt beim Verseifen mit konz.  $H_2SO_4$  *1-Oxy-2-chlor-4-aminoanthrachinon*,  $C_{14}H_9O_3NCl$ ; weinrote Nadeln vom F. 236°; wl. in A.; gut l. in h. Bzl. u. Eg.; NaOH löst violettrot; konz.  $H_2SO_4$  gelbrot. — *1-Oxy-4-anilinoanthrachinon*,  $C_{20}H_{13}O_3N$ , aus *1-Oxy-4-chloranthrachinon*, Anilin, Kaliumacetat (wasserfrei) u. wenig Cu-Acetat in Siedehitze; dunkelviolette, glänzende Blättchen vom F. 161° (korr.); sl. in sd. Eg. u. Bzl.; etwas weniger l. in A. mit violetter Farbe; konz.  $H_2SO_4$  löst grün. — *1-Oxy-2-chlor-4-anilinoanthrachinon*,  $C_{20}H_{12}O_3NCl$ , analog aus *1-Oxy-2,4-dichloranthrachinon*; dunkelviolette Nadeln vom F. 195°; sl. in Bzl.; gut l. in A. Eg. in der Hitze. — *N-[1-Oxyanthrachinonyl-4]-anthranilsäure* (Formel I),  $C_{21}H_{13}O_5N$ , aus *1-Oxy-4-chloranthra-*



chinon und Anthranilsäure in Amylalkoh. Lsg. unter Zusatz von Cu-Acetat und Naturkupfer C als Katalysator, nach 24 Stdn. 90% Ausbeute; bläuliche, glänzende Nadeln vom F. 272° (korr.) unter Zers. nach Umlösen in sd. Eg.; unl. in Ä. und Bzl.; wl. in h. Eg.; gut l. in sd. Anilin und Nitrobenzol mit violetter Farbe; Pyridin löst blau; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst mit blaugrüner Farbe, die beim Erwärmen violett wird. — 4-Oxy-[anthrachinon-2,1-acridon (Formel II.), C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, durch Erhitzen von vorstehender Verb. mit Pyridin und Essigsäureanhydrid, Erwärmen des Acetylderivats mit Toluol-p-sulfochlorid und wasserfreiem Nitrobenzol und Zusatz von A.; blaue, glänzende Blättchen vom F. 321°; fast unl. in Ä., Bzl. und A.; Pyridin löst in der Siedehitze schwer mit kornblumenblauer Farbe. Gut l. in sd. Nitrobenzol; unl. in verd. NaOH; l. darin auf Zusatz von Natriumhydrosulfit; aus der weinroten Küpe wird Baumwolle in blauen Tönen angefärbt; Schwefelsäuremonohydrat wird grün, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> weinrot gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 826—37. 15/5. [12/3.] Berlin, Technolog. Inst. d. Univ.) PFLÜCKE.

F. Kehrman und Maurice Sandoz, *Bestimmung der Konstitutionsformeln der Farbstoffe durch Beobachtung und Diskussion ihrer Absorptionsspektren. II.* (I. Mitt. Helv. chim. Acta 1. 270; C. 1919. III. 561.) Diese zweite Mitteilung beschäftigt sich wesentlich mit dem Monoaminophenazin, den Diaminophenazinen und den Dianilinophenazinen. Die freien Basen wurden nicht in äth. oder alkoh. Lsg. untersucht, weil hier die Absorptionsbanden zugleich mit einer Verschiebung nach dem Rot deutlicher werden. Die Einführung der zweiten Aminogruppe in das Phenazin, die die Basizität nicht wesentlich verstärkt, bedingt keine Farbvertiefung, sondern hat sogar eine wenn auch schwach hypochrome Wrkg. Die phenylierten Derivate der Aminophenazine sind ein wenig rötlicher als die entsprechenden nicht-phenylierten Derivate. Doch nimmt die Farbtintensität stark zu. Die Substitution von Phenyl durch Toluyl ist ohne erhebliche Wrkg. Bei Betrachtungen der Farben der Salze fällt die Ähnlichkeit der Färbungen auf, die man erhält, wenn man in gekühlter rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Mono- und die Diaminophenazine löst. Die Salze sind orthochinoid, die bei der Salzbildung in Aminogruppen umgewandelten Iminogruppen haben fast jede auxochrome Wrkg. eingeübt, und man findet daher das Spektrum des Disalzes des Phenazins wieder. Bei Verd. der Lsgg. in rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gewöhnlicher H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt ein plötzlicher Farbumschlag in Grün ein, was auf eine tiefgehende Konstitutionsänderung schließen läßt. Vf. nehmen an, daß die orthochinoiden Salze dabei in parachinoide übergehen. Im Ultraviolett wurden nur die Spektren der Basen und der Monosalze untersucht, weil die rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> den Spektrographen zerstören würde. Die Basen zeigen regelmäßig im Ultraviolett eine Absorptionsbande, die sich in dem Maße nach dem sichtbaren Violett zu verschiebt, in dem das chromogene Molekül neue Gruppen aufnimmt. So liegt die Bande bei 250  $\mu\mu$  für Phenazin, bei 265  $\mu\mu$  für die Mono- und die Diaminophenazine, bei 285  $\mu\mu$  für die Dianilinophenazine. Das Monosalz des Monoaminophenazins ergibt zwei getrennte Absorptionsbanden im Ultraviolett. In einzelnen Fällen von Monosalzen ist die eine der beiden Banden ins Sichtbare gerückt, in anderen ganz verschwunden. (Helv. chim. Acta 3. 104—14. 2/12. 1919. Lausanne, Chemischule d. Univ.) BYK.

J. v. Braun, *Untersuchungen in der Reihe des Tropins und Cocains.* Zusammenfassender Bericht u. Erörterungen über die bereits früher mit E. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 235; C. 1918. I. 549) u. KURTH RÄTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 601; C. 1920. I. 804) veröffentlichten Unterss. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 295 bis 314. Juni. [15/1.\*] Berlin.) SPIEGEL.

Edgar T. Wherry und Elias Yanovsky, *Die Kristallographie des Morphins und einiger seiner Derivate.* (Journ. Washington Acad. of Sciences 9. 505—13. 19/10. 1919. — C. 1920. I. 385.) PFLÜCKE.



## E. Biochemie.

## I. Pflanzenchemie.

**E. Fleurent und Lucien Lévi**, *Über die Gegenwart von Kupfer im Organismus*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 379; C. 1911. I. 1886.) Aus den in untenstehender Tabelle vereinigten Zahlen geht hervor, daß Cu einen integrierenden Bestandteil der pflanzlichen Zelle bildet. Es spielt darin vielleicht eine ähnliche Rolle wie Mn. mg Cu in 1 kg Trockensubstanz:

Runkelrübenblätter . 13,6	Karotten . . . . . 8,0	Kartoffel . . . . . 5,0
Weißer Bohnen . . 10,5	Mais . . . . . 7,4	Gerste . . . . . 5,8
Kohl (choux) . . . 8,3	Erbse . . . . . 7,0	Runkelrübe . . . . . 4,0
Roggen . . . . . 8,2		

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 440—41. 5/6. 1920. pli cacheté vom 3/4. 1913.) Ri.

**E. Fleurent und Lucien Lévi**, *Über die Gegenwart von Kupfer im pflanzlichen und tierischen Organismus*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 440; vorat. Ref.) Es werden weitere Cu-Best. an Pflanzen mitgeteilt. Durch einen besonders hohen Cu-Gehalt zeichnen sich Pilze aus. Die untersuchten Pflanzen stammen zum Teil aus Waldböden und können daher nicht künstlich verunreinigt sein. Auch in Milch, Eigelb und Pferdefleisch wurde Cu gefunden. Die Vff. verzichten auf eine Diskussion der Arbeiten von MAQUENNE u. DEMOUSSY (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 272; C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 937. 170. 420; C. 1919. IV. 768. 1920. I. 483. 897). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 441—42. 5/6. 1920. [27/2. 1919.])

RICHTER.

**George S. Jamieson und Walter F. Baughman**, *Okrasamenöl*. Die Samen von *Abelmoschus esculentus*, Malvaceae enthielten 15,60% Öl bei 5,63% Feuchtigkeit. 4 Proben selbst ausgepressten Öles ergaben: Jodzahl (HANUS) 93,2—100,3; VZ. 195,2—195,6; POLENSKESCHE Zahl (1 Probe) 0,23; REICHERT-MEISZLSCHE Zahl (1 Probe) 0,26; Acetylzahl 11,5—23,9; SZ. (3 Proben) 0,34—1,42; D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 0,9160 bis 0,9187; Refraktionsindex bei 25° 1,4692—1,4702; Unverseifbares (1 Probe) 0,37%; l. Säuren (3 Proben) 0,09—0,14%; unl. Säuren (3 Proben) 95,90—96,27%; ungesättigte Säuren (1 Probe) 67,33%; gesättigte Säuren (1 Probe) 29,22%. Die Öle gaben die HALPHENSCHEN Rk. Die ungesättigten Säuren bestanden aus 41,86% Ölsäure und 25,47% Linolsäure, bezogen auf das ursprüngliche Öl, die gesättigten Säuren entsprechend aus 25,82% Palmitinsäure, 2,62% Stearinsäure, 0,05% Arachinsäure, ungesättigte Säure 0,73%. Demnach bestand das Öl (aus einer größeren Menge der Samen als letzte der 4 Proben neuerdings selbst gepreßt) aus den Glyceriden von Palmitinsäure 27,23%, Stearinsäure 2,75%, Arachinsäure 0,05%, Ölsäure 43,74%, Linolsäure 26,62%, Unverseifbares 0,37% (vgl. BAUGHMAN und JAMIESON, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 152; C. 1920. II. 765). (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 166—70. Januar 1920. [12/11. 1919.] Washington D. C., Oil, Fat and Wax Laboratory, Bureau of Chemistry, U. S. Dept. of Agric.) RÜHLE.

**C. N. Myers und Carl Voegtlin**, *Die chemische Isolierung der Vitamine*. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 3; C. 1920. III. 102.) Trockenhefe wird mit der doppelten Menge 95%ig. Methylalkohol mit 1 cm konz. HCl in 1 Liter am Rückflußkühler 3 Stdn. extrahiert, der Rückstand mit der halben Menge h. Methylalkohols 2mal gewaschen, und die Filtrate im Vakuum bei 35° eingengt. Der Rückstand wird mit Ä. und 0,1%ig. HCl extrahiert, die Extrakte mit heißer wss. Ag-Acetatlg. gefällt, die Fällung gut mit destilliertem W. gewaschen. Das Filtrat wird nun mit einem großen Überschuß von Ag-Acetat versetzt und mit Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. deutlich alkal. gemacht. Die jetzt entstehende Fällung enthält das Vitamin. Zur Reinigung wird der Nd. in W. suspendiert, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert,



mit  $H_2S$  zerlegt, das Filtrat im Vakuum eingeengt, und die  $H_2SO_4$  mit Pb-Acetat entfernt. Die jetzt erhaltene konz. Lsg. des Vitamins wird durch  $HgSO_4$  von Histidin befreit, das Filtrat mit k. absol. A. gefällt, der Nd. in W. suspendiert, und das Hg durch  $H_2S$  entfernt, das Filtrat eingeengt,  $H_2SO_4$  mit Pb-Acetat gefällt u. Pb mit  $H_2S$  entfernt. Nach Einengen im Vakuum gibt die Lsg. Purpurfarbe mit Ninhydrin, Nd. mit Phosphorwolframsäure, der sich leicht blau bei Sättigung mit  $Na_2CO_3$  färbt. Biuretrk. negativ; Diazork. rotbraun, kein Nd. mit Pikrinsäure. Die Lsg. ist höchst aktiv gegen Vögelpolyneuritis. Bei Konzentration im Vakuum über Natronkalk entstehen Krystalle, welche in ihrer Mutterlauge wirksam sind, aber ihre physiologische Wirksamkeit verloren, wenn sie mit k. A. gewaschen und getrocknet wurden. Hierbei ändert sich auch die Krystallform. Die physiologisch wirksame Substanz kann ebenso in der Mutterlauge wie in den Krystallen enthalten sein; eine histaminähnliche Substanz ist als Verunreinigung darin enthalten. (Journ. Biol. Chem. 42. 199—205. Washington, Hygien. Lab. Public. Health Service.) ARON.

**Holzaschen aus dem ostafrikanischen Protektorat.** Die Asche des Holzes weißer Kastanien (1), schwarzer (australischer) Akazien (2) und der Olive (3) enthielt in % der Asche:

	6.						Blätter	Holz, Rinde
	1.	2.	3.	4.	5.			
W.	6,36	4,41	8,86	5,01	23,0	0	0	
$K_2O$	5,64	7,76	2,17	10,52	28,45	12,26	18,50	
CaO	49,98	45,80	52,32	31,54	14,55	33,47	28,80	
$P_2O_5$	0,65	2,11	1,84	2,35	0,53	4,72	1,60	

$K_2O$  war überwiegend als  $K_2CO_3$  und KOH im wasserl. Teile der Asche vorhanden. Die Aschen können mit Erfolg wegen ihres Gehaltes an  $K_2O$ , CaO und  $P_2O_5$  als Düngemittel gebraucht werden, aber nur an Ort und Stelle (Ostafrika). Auch die Asche des Holzes des blauen Gummibaumes von Tasmanien (*Eucalyptus globulus*) (4), von Sonnenblumenstengeln von Rhodesia (5) und der Blätter, u. des Holzes und der Rinde des afrikanischen Tragacanth (*Sterculia Tragacantha*, Lindl.) (6), können wegen ihres Gehaltes an  $K_2O$ , CaO u.  $P_2O_5$  als Dünger verwendet werden. (Vgl. Tabelle.) (Bull. Imperial Inst. Lond. 17. 281—89. Juli-Sept. 1919.) RÜHLE.

**Die Nutzbarmachung der Pimentblätter.** (*Pimenta officinalis*, Lindl.) Aus Jamaika stammende Blätter gaben 2,9% eines hellen, gelbbraunen Öles von angenehmem Geruch; die Kennzahlen waren (die Werte in Klammern beziehen sich auf eine frühere Probe gleicher Herkunft, vgl. Bull. Imperial Inst. Lond. 11. 438. [1913]),  $D_{15}^{15}$  1,055 (1,026), optische Drehung  $\alpha_D = -0,55^\circ$  ( $-5,5^\circ$ ), Refraktionswert  $n_D = 1,534$  (—), Phenole in % 89 (68,6), Löslichkeit in 70%ig. A.: in 1,1 Raumteile (1,6). Das erhaltene Öl ist also sehr reich an Phenolen, die fast völlig aus *Eugenol* bestehen. Die Blätter enthielten außerdem noch 14,0% *Tannin* und 7,9% Nichtgerbstoffe; das damit hergestellte Leder erwies sich als gut. Das Öl der Blätter des „wildes Piments“ (*Amomis jamaicensis*) ergab für  $D_{15}^{15}$  0,8895, opt. Drehung  $\alpha_D = -6,0^\circ$ , SZ. 2,4, EZ. vor Acetylierung 4,2, nach Acetylierung 129,4 (entsprechend 39,4% Alkoholen, berechnet als  $C_{10}H_{17}OH$ ), Löslichkeit in 70%ig. A. bei  $15^\circ$ : in 2,5 Raumteilen (trübe bei 6 Raumteilen). Das Öl besteht also hauptsächlich aus *l-Linalool*. (Bull. Imperial Inst. Lond. 17. 297—301. Juli-Sept. 1919.) RÜHLE.

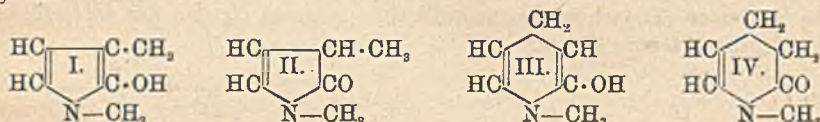
### 3. Tierchemie.

A. de Gramont, *Über die spektrographische Untersuchung der Metalle und im besonderen des Zinks im tierischen Organismus.* Nach den Unterss. von DELEZENNE und DE GRAMONT enthalten alle tierischen Organismen Zink. Im besonderen



konnten die Vff. (Ann. Inst. Pasteur 33. 68; C. 1919. I. 750) Zn als wesentlichen Bestandteil des Schlangengiftes nachweisen. Zum sicheren Nachweis eignet sich die spektrographische Unters. des Funkenspektrums der Asche vom Schlangengift, die mit Soda verschmolzen wird. Es werden die charakteristischen Linien des Zn-Spektrums zwischen  $\lambda = 4924,0$  und  $2138,5$  tabellarisch wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1037—39. 3/5.) J. MEYER.

**Hans Handovsky**, *Ein Alkaloid im Gifte von Bufo vulgaris*. Im Hautdrüsensekret der einheimischen Krötenarten (*Bufo vulgaris* u. *B. variabilis*) findet sich neben dem glucositarartigen *Bufotalin* ein alkaloidartiger Bestandteil, welcher gemäß dem Vorschlag von BERTRAND u. PHYSALIX (C. r. soc. de biologie 1893. 477), die diesen Körper bereits erwähnt, aber nicht näher beschrieben hatten, als „*Bufotenin*“ bezeichnet wird. Das als Oxalat isolierte u. analysierte Bufotenin ist eine einsäurige Base von der Zus.  $C_9H_9NO$ . Sie besitzt eine N-Methylgruppe und wahrscheinlich die Konstitution eines N-Methylpyridin- oder N-Methylpyrrolderivats. Von den in Betracht kommenden Formeln I—IV. wird der Formel II. der Vorzug gegeben.



Zur Isolierung des Bufotenins wurde das Gift (Exkret der Parotiden, frisches Hautsekret) in W. emulgiert, eine kolloidartige Beimengung zusammen mit einem Teil des Bufotalins durch Bleiessig ausgefällt u. aus der vom überschüssigen Pb befreiten und bei niedriger Temp. eingeeengten, wss. sauren Fl. das Bufotalin mit Chlf. vollkommen ausgeschüttelt. Die wss. Lsg. wird darauf bei schwefelsaurer Rk. mit Phosphorwolframsäure gefällt u. der Nd. zerlegt. Aus der sodaalkal. Lsg. gehen 70—76% des Bufotenins in Ä. über, im W. verbleibt eine Substanz von ähnlichen pharmakologischen Eigenschaften, aber 10-mal größerer Giftigkeit, wahrscheinlich ein Zersetzungsprod. Aus der äth. Lsg. wird das Bufotenin als Oxalat gefällt und wieder aus dessen sodaalkal. Lsg. mit Ä. ausgezogen. Es bildet ölige Tropfen, wl. in W., ll. in verd. Säuren, Ä., A. u. Aceton. Fällt mit den meisten Alkaloidreagenzien; FOLINSche, PAULYSche und Pyrrolrk. positiv. NaOH bildet l. Salze. *Oxalat*,  $(C_9H_9NO)_2C_2H_2O_4$ , feine, atlasglänzende Nadeln aus Aceton + Ä., F. 94°, sl. in W. u. A., l. in h. Aceton, unl. in Ä. Die wss. Lsg. färbt sich beim Stehen rot. Die Base verliert dabei ihre Löslichkeit in Ä. Ammoniakal. Ag-Lsg. wird reduziert, mit konz. HCl u.  $H_2SO_4$  Violettfärbung, mit Vanillin-HCl in alkoh. Lsg. Blaufärbung. Beim Erwärmen mit Alkali entweichen alkal. Dämpfe. *Pikrat* ist in Aceton u. A. ll., in W. wl., in Ä. unl., F. 168°. — Aus dem frisch ausgedrückten Gift von 100 Kröten wurden durchschnittlich 70 mg Base, entsprechend 110 mg Oxalat, und aus 10 g Trockengift 450 mg Base erhalten.

Das Bufotenin hat eine zentrale und periphere Wrkg. Erstere erstreckt sich auf eine zentrale Vaguserregung u. vorübergehende Atemlähmung, sowie motorische Lähmung von Gehirn u. Rückenmark. Die letztere greift an allen glattmuskeligen Organen, wahrscheinlich direkt an der Muskulatur, ohne Vermittlung der Nerven, an und besteht in Erregung mit darauffolgender Lähmung. Nur am Herzen ist eine primäre muskuläre Erregung nicht nachweisbar, auch die Lähmung tritt erst nach sehr großen Dosen ein. Letale Dosis pro g Frosch 0,0014 g. Mäuse starben nach 0,5 mg intraperitoneal in etwa 10 Minuten unter Lähmung der Hinterbeine, Speichelfluß, Atemlähmung. Meerschweinchen reagierten auf 20 mg nur mit Speichelfluß und Dyspnoe. Bufotalin ist 1167-mal giftiger als Bufotenin. In 1 g Trockengift finden sich 0,142 g Bufotalin u. 0,045 g Bufotenin oder 125,000 Bufo-



talinfroschdosen, neben 32 Alkaloidfroschdosen. Während der Entw. ist das Bufotenin in 3 Monate alten Larven nachweisbar, es fehlt jedoch im Laich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 138—58. [30/3.] Prag, Pharmakol.-pharmakognost. Inst. d. deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

J. Verne, *Über die Natur des roten Farbstoffs der Crustaceen*. Der bei Crustaceen vorkommende rote Farbstoff gleicht in seinem Verh. gegenüber Lösungsmitteln dem pflanzlichen Carotin. Auch jener gibt mit Jod eine violettbraune Additionsverb. und mit  $H_2SO_4$  Blaufärbung. Beide Farbstoffe geben gleiche Absorptionsstreifen. Der Crustaceenfarbstoff ist eine Verb. von C:H, im Verhältnis 5:7 und hat nach ebullioskopischen Bestst. die Bruttoformel  $C_{40}H_{56}$ . (C. r. soc. de biologie 83. 963—64. 26/6.\*) ARON.

#### 4. Tierphysiologie.

H. de Waele, *Bemerkung über stark reduzierte Nahrungsrationen, die während des Krieges gut ertragen wurden*. Beobachtungen an 300 meist über 60 Jahre alten Personen, welche bei wenig ermüdendem Leben sich bei durchschnittlich täglich etwa 1200 Cal., 50 g Eiweiß, 8 g Fett in einem ganz guten Gesundheitszustand hielten, allerdings 2—3mal in der Woche eine etwas höhere Ration bekamen. (C. r. soc. de biologie 83. 804—5. 29/5. [23/5.\*].) ARON.

K. Simpson, *Kohlenhydratüberschuß und Beriberi*. Neben den von MELLANBY für Rachitis und Beriberi angenommenen ätiologischen Bedeutung des Kohlenhydratüberschusses und des Eiweißmangels weist Vf. auf die Acidose hin, die für die Entstehung von neuritischen Prozessen auch beim Diabetes eine Rolle spielt. (Brit. Medical Journal 1920. 735—36. 29/5.) JOACHIMOGLU.

H. Busquet und Ch. Vischniac, *Schnelles Verschwinden intravenös injizierten Öles im Blute*. Hunden kann man Öl in einer Menge von 2—3 ccm pro kg Körpergewicht ohne Schaden intravenös injizieren.  $\frac{1}{4}$  Stde. nach der Injektion findet man im Blut weder Öl, noch Fettsäuren, sondern den gleichen Fettgehalt wie vor der Injektion. (C. r. soc. de biologie 83. 908—9. 12/6.\*.) ARON.

H. Busquet und Ch. Vischniac, *Das Schicksal in die Gefäße injizierten Öles, seine Anhäufung in den Organen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 908; vorst. Ref.) Intravenös injiziertes Öl verschwindet aus dem Blut auch nach Unterbindung der Harnleiter und des Choledochusganges. Es lagert sich unverseift in den Nieren ab, welche wahrscheinlich ein Bindungsvermögen für Fette haben. Die Leber bindet dagegen kein intravenös injiziertes Öl. (C. r. soc. de biologie 83. 956—58. 26/6.\*) ARON.

Ch. André, *Die Ausscheidung von Farbstoffen durch die Nieren*. Histologische Unterss. an Nieren von Fröschen, denen 3 ccm einer 2%ig. Trypanblausg. injiziert wurden. (C. r. soc. de biologie 83. 971—72. 26/6. [21/6.\*] Lyon, Bakteriolog. Inst.) ARON.

William Salant und Helene Connet, *Der Einfluß von Schwermetallen auf das isolierte Froschherz*. Verss. mit Salzen von Cu, Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Cd und U zeigen, daß bei nahe verwandten Metallen die Wrkg. auf das Herz übereinstimmt, mit Ausnahme des Verhältnisses von Zn und Cd, daß dagegen zwischen den einzelnen Gruppen deutliche Unterschiede bestehen. Ni und Co wirken stärker vermindern auf die Herztätigkeit, als Fe, Mn und U. Cu noch stärker, Zn und Cd weitaus am stärksten. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15. 217—32. Mai. [14/2.].) SPIEGEL.

Guido Cusmano, *Pharmakologische Wirkung des Ketocineols*. Die erregende Wrkg. des Camphers auf das Zentralnervensystem ist bei dem ihm der Konstitution nach ähnlichen Ketocineol (Gazz. chim. ital. 49. I. 26; C. 1919. III. 329) kaum bemerkbar, vielmehr bewirkt dieses Depression der cerebralen Aktivität. Die Wrkg.



auf Frösche und Meerschweinchen ist nur von kurzer Dauer. Besonders beim Frosch fehlt dem Ketocineol die anfängliche curareartige Wrkg. des Camphers. (Gazz. chim. ital. 49. II. 228—32. 20/1. 1920. [Okt. 1919.] Florenz, Istituto di Studi Superiori.)

POSNER.

A. Fröhlich und L. Pollak, *Campherstudien*. I. Mitt. *Die Herzwirkung des Camphers*. Durch Verss. an überlebenden, isolierten Rattenherzen war es möglich, über die Natur der noch nicht völlig geklärten Wrkg. des Camphers auf das Warmblüterherz Aufklärung zu erhalten. Danach ist Campher imstande, die Tätigkeit des in verschiedener Weise (durch Temperaturerniedrigung, elektrischen Schlag, Vergiftung mit P., Digitalissubstanzen, Yohimbin und Chlf.) geschädigten Herzens günstig zu beeinflussen. Seine Hauptwrkg. besteht in einer Frequenzzunahme, bisweilen auch in einer Regularisation. Der Ersatz der campherhaltigen Durchströmungsf. durch campherfreie bedingt Rückkehr der pathologischen Herztätigkeit. Vorbehandlung des überlebenden Herzens mit Campher erhöht dessen Resistenz gegen Gifte wie Chlf., Strophanthin und Yohimbin. Die positiv-chronotrope Campherwrkg. beruht nicht allein auf Wegfall peripherer Vagusreize, sondern hauptsächlich auf vermehrter Reizbildung. Weniger gleichmäßig ist die Campherwrkg. auf die Größe des Pulses. Anhaltspunkte für die Lsg. einer systolischen Kontraktur haben sich nicht ergeben. Den pharmakologischen Ergebnissen entsprechen die klinischen Beobachtungen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 104—26. [30/3.] Wien, pharmakolog. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

A. Fröhlich und L. Pollak, *Campherstudien*. II. Mitt. *Campherwirkung in Kombination mit Gefäßmitteln* (Kaffein-Papaverin). (I. Mitt. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 104. Siehe vorst. Ref.) Der günstige Einfluß des Camphers auf die Herztätigkeit fehlt häufig bei geschädigtem Coronarkreislauf. In Verss. an isolierten Rattenherzen ließ sich dartun, daß bei Kombination des Camphers mit gefäßerweiternden Mitteln, wie Kaffein und Papaverin, die günstige Wrkg. auf die Herztätigkeit erhöht wird. Es ergibt sich dadurch eine experimentelle Stütze für die praktisch häufig angewandte Kombination der Campher- und Kaffeintherapie, sowie auch die Motivierung einer klinischen Prüfung der Kombination Campher-Papaverin. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 127—37. [30/3.] Wien, pharmakolog. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Fred Ransom, *Die Reaktion des Katzenuterus auf Strophanthus und Calcium*. Die Bewegungen, die bei Eintauchen in von Ca freie Ringerlsg. vermindert oder aufgehalten wurden, stellen sich bei Zusatz von Strophanthus wieder ein; kurze Einw. von Strophanthus steigert die Reaktionsfähigkeit des Muskels gegen Ca. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15. 181—88. Mai. [5/1.] Univ. of London, London School of Med. for Women.)

SPIEGEL.

Hermann Wieland, *Pharmakologische Untersuchungen über Gallensäuren*. II. *Die Desoxycholsäure und die Choleinsäuren*. (I. Mitt. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 199; C. 1920. I. 272.) *Desoxycholsäure* wirkt auf isolierte Organe und Zellen (isoliertes Froschherz, Skelettmuskulatur, rote Blutkörperchen) bedeutend stärker als *Cholsäure*. Das Verhältnis ist an den drei Testobjekten annähernd das gleiche, und zwar etwa 8 : 1 bis 9 : 1. Die höhere Aktivität der Desoxycholsäure steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit ihrer gegenüber der Cholsäure stärker ausgebildeten Oberflächenaktivität und der dadurch bedingten erhöhten Fähigkeit, Additionsverb. zu liefern. Die pharmakologische Aktivität der Gallensäuren beruht demnach auf der B. der Additionsverb. mit den Gewebeelementen. Bei subcutaner Injektion ist die Desoxycholsäure höchstens ebenso giftig, wie die Cholsäure (letale Dosis pro kg Meerschweinchen 0,6, bzw. 0,5 g), dies beruht darauf, daß sie bis zur Erreichung lebenswichtiger Organe (Zentralnervensystem, Herz) viel energischer gebunden wird, als die Cholsäure, so daß sie dort in viel niedri-



gerer Konz. anlangt. Das Hämolysevermögen der Cholate und Desoxycholate ist relativ gering. Die Hämolyse durch Galle beruht zum geringsten Teil auf ihrem Gehalt an Gallensäuren, hauptsächlich auf dem an Fettsäuren, wie sie teils als Choleinate, teils als freie fettsaure Alkalien darin vorhanden sind. Ölsäure ist für gewaschene rote Blutkörperchen etwa 25 mal so giftig wie Desoxycholsäure u. 250 mal so giftig wie Cholsäure. Die beiden natürlichen Choleinsäuren, *Fettsäurecholeinsäure* und *Cholesterincholeinsäure* verhalten sich in ihren Lsgg. pharmakologisch etwa wie Gemische ihrer Komponenten; je nach der Art des Paarlings und des Objekts tritt die Wrkg. des einen oder des anderen Bestandteils mehr in den Vordergrund. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 79—91. [30/3.] Freiburg i. B., pharmakolog. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hermann Wieland, *Pharmakologische Untersuchungen über Gallensäuren*. III. Mitt. *Die Entgiftung der Desoxycholsäure durch Serum*. (II. Mitt. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 79—91; s. vorst. Ref.) Die Herzwrgk. der Gallensäuren wird durch Zusatz von Blut und von Serum zur RINGERSchen Lsg. verhindert. Es zeigte sich, daß die von der Einheit des zugesetzten Serums gebundene Desoxycholmenge mit steigender Konz. des letzteren zunimmt. Graphisch stellt sich der Reaktionsverlauf durch eine Parabel dar. Es liegt ihm also wahrscheinlich eine chemische Gleichgewichtsrk. zwischen Desoxycholat und einem Serumbestandteil zugrunde. Die nach der ARRHENIUSSchen Formel  $\frac{a \cdot B}{(A - a)^2} = k$  berechneten

Werte stimmen untereinander gut überein ( $A$  = zugesetztes,  $a$  = freies Desoxycholat,  $B$  = zugesetzte Serummenge). Der in Frage kommende Bestandteil des Serums ist das Eiweiß. Der durch reichlichen Zusatz von A. im Serum erzeugte Nd. hemmt, in physiologischer NaCl-Lsg. aufgenommen, die Hämolyse ebenso stark, wie das Ausgangsmaterial. Auch frisches Hühnerweiß bewirkt ausgesprochene Hemmung. Wahrscheinlich lagert sich die *Desoxycholsäure* in Form einer Additionsverb. (Choleinsäure) an das Eiweiß. Eine Reaktionszeit zwischen Serum u. Desoxycholat konnte nicht bestimmt werden. Die Massenwrgk. des Serums ist imstande, im vergifteten Herzen die Bindung zwischen Desoxycholat u. dem Herzen zu lösen. Deshalb gelingt es, ein vergiftetes Herz durch Auswaschen mit Serum wieder zur n. Tätigkeit zu bringen, was durch Auswaschen mit RINGERScher Lsg. nicht möglich ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 92—103. [30/3.] Freiburg i. B., pharmakolog. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

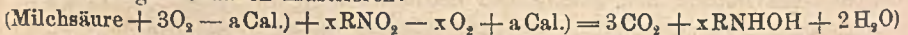
Walther Jacoby, *Beobachtungen am peripheren Gefäßapparat unter lokaler Beeinflussung desselben durch pharmakologische Agenzien*. Vf. prüfte die Wrkg. von Veronalnatrium und Adrenalin an den Gefäßen der Froschschwimmhaut. Ersteres bewirkt eine längere Zeit anhaltende, maximale arterielle Gefäßerweiterung und Durchströmung der Capillaren. Der Angriffspunkt dieser Wrkg. liegt an dem des Curare oder peripher desselben. Cocain und Suprarenin machen diese Gefäßerweiterung rückgängig. Die so verengerten Gefäße lassen sich durch Veronalnatrium abermals erweitern. Während an der n. Schwimmhaut Suprarenin in einer Verdünnung von 1:3000 nicht mehr wirksam ist zeigt sich seine gefäßverengernde Wrkg. nach Vorbehandlung mit Veronalnatrium noch in einer Verdünnung von 1:500000. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 49—78. [30/3.] Tübingen, pharmakolog. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Werner Lipschitz, *Mechanismus der Giftwirkung aromatischer Nitroverbindungen, zugleich ein Beitrag zum Atmungsproblem tierischer und pflanzlicher Zellen*. Die Auffassung, daß der Eintritt des Phenolhydroxyls bei der B. des Aminophenols im Organismus eine sekundäre Rk. darstellt, daß es sich dabei entweder um eine Umlagerung des intermediär entstehenden Phenylhydroxylamins handelt oder um eine nachträgliche Oxydation des durch vollständige Reduktion gebildeten



Anilins, wird durch Verss. mit *m*-Dinitrobenzol bewiesen. Dieses wird durch tierische Gewebe in vivo und in vitro rasch reduziert unter B. des gelben *m*-Nitrophenylhydroxylamins, welches bei Ggw. von Hämoglobin (hämolysiertes Blut oder intakte Blutkörperchen) reichlich Methämoglobin bildet. *m*-Nitrophenylhydroxylamin bewirkt am Frosch und Kaninchen starke Dyspnoe infolge Blutkörperchenzerstörung. Bei chronischer Zufuhr zeigen sich Blutveränderungen (Polychromatophilie, und Anisocytose der Erythrocythen, Entstehung von HEINZschen Körperchen, Methämoglobinstreifen). Im Harn wird es ebenso wie *m*-Dinitrobenzol wahrscheinlich als *m*-Nitroanilin ausgeschieden, *m*-Phenylendiamin, *m*-Dinitrophenol und *m*-Nitroaminophenol werden nicht gebildet. Die 4 isomeren *m*-Nitroaminophenole besitzen keine direkte Giftwrkg. auf das Blut, diese fehlt auch dem *m*-Nitranilin und dem *m*-Nitroanilol.

Gleiche Mengen Muskelgewebe verschiedener Tiere (Frosch, Meerschweinchen, Katze, Kaninchen) bilden unter gleichen Bedingungen verschiedene Mengen *m*-Nitrophenylhydroxylamin, wodurch sich der verschiedenartige Verlauf der Nitrobenzolvergiftung bei diesen Tierarten erklärt. Auch gleiche Mengen Blutes verschiedener Tierarten reagieren in vitro auf gleiche Mengen zugeführten Giftes verschieden schnell mit B. von Methämoglobin. Bedingend für das Verhalten ist nicht das Serum oder die Blutkörperchenhülle oder der Hämoglobingehalt, sondern wahrscheinlich die spezifische Natur des Globinanteils. — Als Faktoren der indirekten Vergiftung erkennt Vf. 1. Selbstvergiftung des Organismus durch Umwandlung des eingeführten Körpers; 2. Entgiftung des Organismus durch Weiterverwandlung des toxischen Körpers; 3. Vergiftung des Organismus gemäß der Reaktionsstärke des giftempfindlichen Organes — alles pro Zeiteinheit. Er bezeichnet diese Trias als *individuellen Giftfaktor*. — Die Energiequelle für die biochemische Reduktion des Dinitrobenzols ist die Zellatmung. Alle Eingriffe, welche die Atmungsvorgänge aufheben oder schädigen (Vernichtung der Zellstruktur durch Zusatz von Narkotica, 2%<sub>00</sub> Chinin, 0,1%<sub>00</sub> HCN, durch kurzes Erwärmen auf 60° und durch hypertensive Salzlsgg.), bedingen auch eine Hemmung der Dinitrobenzolreduktion. Es gelingt ferner, die Reduktion durch mehrmaliges Auswaschen der zerschnittenen Muskeln völlig aufzuheben und sie andererseits durch Zufügen von Muskelkochsaft wieder in Gang zu bringen, Operationen, die völlig parallel gehen dem Entfernen des thermostabilen Kofementes der Atmung und seinem Wiederezufügen im Kochsaft. Der Reduktionsprozeß ließ sich ferner an verschiedenartig atmenden Zellen (Lungen-, Nieren-Lebergewebe, Magenschleimhaut, frische Bäckerhefe, Trockenhefe, Trockenhefemacerationssaft) demonstrieren. Die mit dem Atmungsprozeß gekuppelte chemische Doppelrk., die der Giftwrkg. der aromatischen Nitrogruppe zugrunde liegt, läßt sich folgendermaßen illustrieren:



Der Reduktionsprozeß im Muskel ist an die Phase der Erholung gebunden. Der maximalermüdete und zerschnittene Muskel übt in W. keine Wrkg. auf Dinitrobenzol aus, wohl aber in 1%<sub>00</sub> ig. KHCO<sub>3</sub>-Lsg. Das ursächliche Hemmungsmoment ist wahrscheinlich in der angehäuften Milchsäure zu suchen. Nitrobenzol und Trinitrotoluol lassen sich im Gegensatz zu *m*- und *o*-Dinitrobenzol durch zerschnittene Muskel nicht reduzieren, Nitrobenzol deshalb nicht, weil es die Atmung lähmt, also als direktes Oxydationsgift wirkt, Trinitrotoluol wegen seiner Molekulargröße. *m*-Dinitrotoluol-4 dagegen geht ziemlich glatt in eine gelbe, wl., mit Alkali rotviolette, methämoglobinbildende Substanz über, wahrscheinlich Nitrotoluenhydroxylamin. Trinitrobenzol wird nur noch in geringem Maße zu einer blutwirksamen Substanz reduziert. Der Zusammenhang der Dinitrobenzolvergiftung mit der Zellatmung erläutert verschiedene klinische Beobachtungen. So erklärt sich der schädigende Einfluß des Alkoholgenusses auf die Vergiftung der Fabrikarbeiter,



weil der A. mit den gesamten Lebensprozessen die Atmung und damit auch die Giftbildung anregt. Auch die perniciöse Anämie läßt sich nach allen bisherigen Feststellungen auf die intermediäre B. endogen gebildeter Gifte hydroxylaminartiger Struktur zurückführen. Die Umwandlung des Hämoglobins in Methämoglobin ist wahrscheinlich allgemein als indirekte und nicht als direkte Oxydationswrkg. aufzufassen. Die Reizwrkg., welche Nitrophenylhydroxylamin noch in großer Verdünnung (1:15000) auf die Schleimhäute ausübt, läßt es möglich erscheinen, daß analoge Verbb. den sogenannten Blasenkrebs der Anilinarbeiter verursachen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 109. 189—258. 20/3. [11/2.] Frankfurt a. M., Pharmakolog. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**J. de Meyer**, *Über den Dualismus der elektrischen Reaktion der Muskelsysteme.* Außer dem Aktionsstrom, bedingt durch die elektrische Erregung, kann man einen „Deformationsstrom“ feststellen, bedingt durch die verschiedenen Formänderungen der einzelnen Muskelabschnitte. (C. r. soc. de biologie 83. 301—3. 13/3. [28/2.\*] Brüssel, Inst. de Physiol.) SPIEGEL.

**J. Athanasin**, *Über die elastische Kraft der Muskeln.* Nach Schilderung der beteiligten Organe bespricht Vf. die mit der Entw. elastischer Kräfte einhergehenden Veränderungen und die Abnahme des Elastizitätskoeffizienten bei der Kontraktion. Die zu verwertende Entw. von Wärme bei den Formveränderungen der elastischen Elemente wurde vom Vf. thermoelektrisch festgestellt und proportional der wirkenden Kraft gefunden. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 31. 357—61. 15/6. Bukarest.) SPIEGEL.

**R. Vladesco**, *Die Erklärung der Energieumwandlungen bei der Muskelarbeit.* Betrachtungen über die thermische Auswertung der Rk.  $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$  für die Leistung des Muskels und die Entw. von Wärme unter Berücksichtigung der Ansichten von CHAUVEAU und von ATHANASIU. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 31. 362—66. 15/6. Bukarest.) SPIEGEL.

**Richard Kolm** und **Ernst P. Pick**, *Über Beeinflussung der automatischen Tätigkeit des überlebenden Kalt- und Warmblüterdarmes durch Fluorescenzenstrahlen.* Die sensibilisierende Wrkg. fluorescierender Substanzen (vgl. AMSLER und PICK, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 82. 86; C. 1918. II. 969) zeigte sich auch in Verss. am isolierten Magen und Darm von Kalt- u. Warmblütern. Die Belichtung des mit Eosin sensibilisierten Froschmagens bewirkt eine mächtige, nur während der Belichtung andauernde Tonuszunahme, welche auf einer Erregung der vagalen Endapparate beruht. Am Warmblüterdarm (Katze, Kaninchen, Meerschweinchen) wird unter denselben Umständen eine irreversible Schädigung bis zur völligen Aufhebung der automatischen Darmbewegungen hervorgerufen. Die Lichtwrkg. greift hier aber an den automatischen Zentren an, während die Vagusendigungen u. die Muskulatur ihre Erregbarkeit behalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 1 bis 14. [30/3.] Wien, Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**H. Teudt**, „Zur Geruchstheorie von Teudt.“ *Erweiterung auf den Artikel von Hans Heller.* (Vgl. Biol. Zentralblatt 39. 364; C. 1920. I. 139.) Entgegnung auf die Kritik HELLERS. (Prometheus 31. 259—62. 15/5.) STEINHORST.

**M. Lisbonne**, *Zur thromboplastischen Wirkung des Chloroforms.* Zur Erklärung der Beobachtung von NOLF (C. r. soc. de biologie 83. 588; C. 1920. III. 110) verweist Vf. darauf, daß er früher (C. r. soc. de biologie 78. 105) die Fähigkeit des Chlf., gewisse Eiweißkörper des Plasmas zur Gerinnung zu bringen, nachgewiesen hat. (C. r. soc. de biologie 83. 668—70. 8/5.\* Montpellier, Faculté de médecine.) SPIEGEL.

**H. Bierry**, *Glykämie und glykämischer Index.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences



169. 11—12; C. 1920. I. 307.) Der Gehalt des Blutes an freiem Zucker und an „Proteinzucker“ schwankt bei verschiedenen Individuen, ist aber bei jedem einzelnen recht konstant. Der Zuckerspiegel beider Zuckerarten im Blut (*glykämischer Index*) ist für jedes Individuum charakteristisch und spezifisch. (C. r. soc. de biologie 83. 894—96. 12/6.\*) ARON.

E. Gruat und F. Rathery, *Der Proteinzucker bei Diabetikern*. Im Gegensatz zu dem normalen Menschen weist der Diabetiker starke Schwankungen im Proteinzuckergehalt des Blutes auf. (C. r. soc. de biologie 83. 896—99. 12/6.\*) ARON.

E. Gruat und F. Rathery, *Die Schwankungen im Gehalt des Blutes an Gesamt-Harnstoff-Stickstoff und Reststickstoff bei Urämikern*. Der Rest-N ist gewöhnlich bei den azotämischen Nephritikern mit urämischen Symptomen erhöht, es besteht aber nicht notwendigerweise eine direkte Proportionalität zwischen Harnstoffgehalt des Blutes und Rest-N. Nur starke Erhöhungen des Rest-N sind prognostisch bedeutungsvoll; die Art des Rest-N ist wahrscheinlich bedeutungsvoll, und dem Verhältnis Harnstoff-N zu Gesamt-N im Blute kommt vielleicht mehr prognostische Bedeutung zu als dem Rest-N. (C. r. soc. de biologie 83. 766—69. 29/5.\*) ARON.

P. Brodin, *Der Reststickstoff bei Nephritikern*. (Vgl. GRUAT und RATHERY, C. r. soc. de biologie 83. 766; vorst. Ref.) Auf Grund mehrerer Fälle wird die Ansicht ausgesprochen, daß die Vermehrung des Rest-N, welche man im Verlauf akuter wie chronischer Nierenentzündungen beobachten kann, durch eine Leberstädigung hervorgerufen wird, und daß sie ein Zeichen von Leberinsuffizienz darstellt, dessen Messung einen wichtigen prognostischen Wert darbieten kann. (C. r. soc. de biologie 83. 902—4. 12/6.\* Klinik und Lab. von CHAUFFARD.) ARON.

Max Rosenberg, *Beiträge zur Pathochemie des Reststickstoffs bei Nierenkranken*. I. *Indican und Kreatinin*. Die Werte für Blutindican liegen beim Gesunden mit n. Verdauung meist zwischen 0,5 u. 0,6 mg ‰ und steigen selten bis 0,8 mg. Bei leichten Erkrankungen und Störungen der Darmtätigkeit zeigen sich Erhöhungen bis 1,3 mg ‰. Stärkere Anstiege finden sich nur bei Niereninsuffizienz und schweren mit vermehrter Indicanbildung einhergehenden Erkrankungen. Der Kreatininspiegel im Blute des gesunden Menschen liegt meist bei 15 mg ‰, steigt aber bis auf 20 mg ‰. Höhere Werte finden sich bei vielen Krankheiten. Azotämie, Hyperindicanämie und Hyperkreatininämie sind also keine für Niereninsuffizienz pathognomonischen Erscheinungen. Bei der renal bedingten Vermehrung des Blutharnstoffs, Indicans und Kreatinins, verhalten sich Indican und Kreatinin in akuten Fällen im allgemeinen prinzipiell anders wie in chronischen. Bei der Azotämie ist die Erhöhung des Kreatinins u. Indicans nur gering. Nur die akuten nekrotisierenden Nephrosen zeigen einen verhältnismäßig starken Anstieg. Im allgemeinen steigt zuerst der Harnstoff, dann das Kreatinin und zuletzt das Indican an. Bei der chronischen Azotämie tritt die Hyperindicanämie und Hyperkreatininämie früher auf als bei der akuten und ist intensiver. Bei mechanischer Anurie findet eine einfache, gleichmäßige Stauung der drei Substanzen im Blut statt, die in ziemlich parallel gehenden Kurven ansteigen u. bei Wiedereinsetzen der Diurese absinken. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 15—48. [30/3.] Charlottenburg-Westend, Städt. Krankenhaus.) GUGGENHEIM.

R. Brinkman und E. van Dam, *Die Bedeutung des Cholesterins für die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Zelloberfläche*. I. Als Ursache der von HAMBURGER und anderen beschriebenen Erscheinung, daß rote Blutkörperchen in Salzlsgg. Kugelform annehmen, wurde eine elektrische Ladung gefunden, die, aus dem Objektglas stammend, die ursprüngliche schwach negative Ladung verstärkt. Im Serum erleiden die Blutkörperchen einen derartigen Einfluß nicht infolge des Schutzes einer isolierenden Schicht, deren Eigenschaft durch Cholesterin, in kolloi-



daler Lsg. gehalten durch das an die Oberfläche des Blutkörperchens adsorbierte Lecithin, bedingt wird. Im Anschluß hieran wird die allgemeine Bedeutung des Verhältnisses Cholesterin:Lecithin für die Regelung der Ionendurchlässigkeit erörtert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 573 bis 582. 28/2. [Jan.] Groningen, Physiol. Lab. der Reichsuniv.) SPIEGEL.

**R. Bieling**, *Immunisierungsversuche mit Influenzabacillen*. (Vgl. BIELING u. JOSEPH, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 29. 228; C. 1920. III. 111.) Die untersuchten Influenzabacillenstämme waren mono- oder polyvalent. Während ein mit einem monovalenten Bacillenstamm hergestelltes Serum nur den Behandlungsstamm agglutiniert, wurde bei einem Immunserum, zu dessen Herst. ein polyvalenter Stamm benutzt wurde, auch Agglutination mit anderen Bacillenstämmen beobachtet. Erwärmen schädigt die polyvalenten Bacillen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 29. 475—90. 30/4. 1920. [11/11. 1919.] Höchster Farbwerke. Bakter. Abt.) JOACHIMOGLU.

**J. Cantacuzène**, *Über einige Immunitätsreaktionen bei den wirbellosen Tieren*. Es werden die hauptsächlichsten Unterss. zusammengestellt, die das V. natürlicher und künstlicher Immunität auch bei den wirbellosen Tieren entgegen der früheren Ansicht beweisen. Von Antikörpern lassen sich am leichtesten Agglutinine erzeugen. Mit Ausnahme von Eupagurus Prideauxii konnte Vf. bei keiner Invertebratenart im n. Blute eine dem hämolytischen Komplement der Wirbeltiere vergleichbare Substanz nachweisen. Es scheint, daß zumeist bei jenen die humorale Rk. des Organismus gegen Infektionen nur eine untergeordnete Rolle gegenüber der phagocytären spielt. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 31. 353—56. 15/6. Bukarest.) SPIEGEL.

**A.-Ch. Hollande**, *Zur Umwandlung der Tuberkelbacillen in eine braune Masse im Innern der Phagocyten des Raupenblutes*. (Vgl. METALNIKOW, C. r. soc. de biologie 83. 214; C. 1920. I. 719.) Die B. des Farbstoffs tritt als Ergebnis der Einw. der in den Phagocyten vorhandenen Diastasen an allen geformten Elementen auf, die sie sich einverleiben, teilweise sogar nach Einverleibung indifferenter Stoffe (Körnchen von Carmin, Stärke, Talk, CaCO<sub>3</sub> usw.) oder von koaguliertem Eiweiß. (C. r. soc. de biologie 83. 670—72. 8/5.\* Nancy, École sup. de Pharmacie.) SPIEGEL.

**A.-Ch. Hollande**, *Die Bildung des schwarzbraunen Pigments (Melanins) im Laufe der Phagocytose bei den Insekten*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 670; vorst. Ref.) Die B. wird dadurch erklärt, daß, wenn im Blute der Insekten eine Tyrosinase und ein geeignetes Chromogen vorhanden seien (Schwärzung des Blutes bei Berührung mit Luft), die Leukocytenphagocyten des Blutes bei der Verdauung von Fremdkörpern durch ihre oxydierenden Diastasen gleich dem Luft-O auf das Blutplasma wirken, das sich in der den einverleibten Fremdkörper umschließenden Vakuole befindet, vielleicht auch von dem Fremdkörper in Berührung mit dem Blute adsorbiert wurde. In der Folge verläßt das gebildete Melanin langsam die Leukocyten, verbreitet sich im Blute und wird von den Perikardialzellen aufgenommen. (C. r. soc. de biologie 83. 726—27. 15/5.\*) SPIEGEL.

**S. Metalnikow**, *Ruhrbacillus und d'Hérellescher Bakteriophage bei den Raupen von Galleria mellonella*. Gegen den SHIGAschen Ruhrbacillus sind die Raupen sehr empfindlich (vgl. C. r. soc. de biologie 83. 119; C. 1920. I. 780), die Infektion verläuft stets tödlich. Gleichzeitige Infektion mit Bakteriophagen ändert zunächst nichts an dem Verlaufe der Erkrankung. Erst nach einigen Stunden beginnt Zerstörung der Mikroben durch Phagocytose. In gleicher Weise spielt sich der Vorgang bei aktiv mittels alter Shigakulturen immunisierten Raupen ab. (C. r. soc. de biologie 83. 667—68. 8/5.\* Inst. Pasteur, Lab. von Mesnil.) SPIEGEL.

**M. Ciuca und I. Enescu**, *Posttyphöse Osteoperiostitis, mit lebender sensibilisierter Autovaccine (Verfahren von Besredka) behandelt*. Bericht über eine schnelle



und reaktionslose Heilung mit einer Kultur des vom Kranken isolierten Typhus-bacillus, die durch das Serum des Kranken sensibilisiert war, während Behandlung mit auf 57° erhitzten Bacillen vorher heftige örtliche Rk., aber keine Besserung herbeigeführt hatte. (Ann. Inst. Pasteur 34. 358—59. Mai. Feldhospital f. ansteckende Krankh. Nr. 2.)

SPIEGEL.

C. Jouan und A. Staub, *Studie über die Geflügelpest*. Aus Verss., die zunächst abgebrochen werden mußten, geht hervor, daß man die Krankheit von Taube zu Taube übertragen und durch Impfungen mit erhitztem, virulentem Blute Hühner immunisieren kann. Die stark immunisierten Tiere liefern ein aktives, antimikrobisches Serum, das, 24 Stdn. vor der Impfung eingespritzt, gegen das Virus schützt und so die Schutzimpfung ermöglicht. Eine solche kann auch mit zuvor (mittels gewaschener Kaninchenblutkörperchen) vom Alexin befreitem, dann mit dem Immuns serum sensibilisiertem Virus erfolgen. Das Virus vermehrt sich im bebrüteten Ei, wenn dieses wenigstens 3 Tage alt ist. (Ann. Inst. Pasteur 34. 343—57. Mai.) Sp.

E. Földes und K. Hajós, *Beiträge zur Serumbehandlung der Influenza*. Bei Behandlung der Influenza mit n. Pferdeserum wurde in einigen Fällen ein therapeutischer Erfolg erzielt. Die gelegentlich beobachteten anaphylaktischen Symptome konnten durch Ca nicht beeinflußt werden. (Wien. klin. Wehschr. 33. 360—61. 22/4. Budapest, III. Med. Klinik d. Univ.)

JOACHIMOGLU.

A. Besredka, *Anaphylatoxin und Anaphylaxie*. Gegen die neuerdings auch von BORDET vertretene Annahme eines Anaphylatoxins als Ursache der Anaphylaxie führt Vf. folgendes an: Weder die Art der Bereitung dieses Anaphylatoxins, noch seine Wirkungsweise passen zu den charakteristischen Vorgängen bei der Anaphylaxie. Die Schutzimpfung gegen Agar (Anaphylatoxin in statu nascendi) erlaubt keine Überschreitung der tödlichen Dosis, während sie mit dem Antigen bei einem anaphylaktisierten Tiere gewissermaßen unbegrenzt ist. Das gegen das „Anaphylatoxin“ geimpfte Meerschweinchen ist nicht gegen den anaphylaktischen Shock gefeit und umgekehrt. Das Serum eines gegen das „Anaphylatoxin“ geimpften Pferdes enthält einen Stoff, der jenes neutralisiert, das Serum eines gegen anaphylaktischen Shock geimpften Pferdes enthält keine Antikörper. — Nach Ansicht des Vfs. sind anaphylaktischer Shock und antianaphylaktischer Zustand durch dieselbe Rk. bedingt, die sich zwischen Sensibilisin und Antigen abspielt, und hängt es von der Schnelligkeit dieser Rk. ab, ob eins oder das andere eintritt. (Ann. Inst. Pasteur 34. 334—42. Mai.)

SPIEGEL.

Jean Camus und G. Roussy, *Experimentelle dauernde Polyurie (Diabetes insipidus)*. Bei zwei Hunden gelang es, durch Verletzungen an der Gehirnbasis (nicht Abtragen der Hypophyse!) eine jetzt mehrere Monate andauernde Zunahme der ausgeschiedenen Harnmenge auf das Zehnfache und mehr hervorzurufen, ohne daß das Gewicht und Allgemeinbefinden der Tiere litt. (C. r. soc. de biologie 83. 764 bis 765. 29/5.)\*

ARON.

G. Battez und Ch. Dubois, *Zur Frage des Vorhandenseins von Harnstoff in der Atmungsflüssigkeit*. Beim Hunde, einem Tier, das überhaupt nicht schwitzt, konnte weder mit der Xanthydrol-, noch mit der Hypobromitmethode die geringste Spur von Harnstoff in der ausgeatmeten Fl. nachgewiesen werden. (C. r. soc. de biologie 83. 791—93. 29/5. [23/5.]\* Lille, Physiol. Lab.)

ARON.

Bourges, Foerster und Marcandier, *Beitrag zum Studium der cytochemischen Charakteristica der Rückenmarksflüssigkeit bei epidemischer Encephalitis*. Die cytochemische Unters. der Lumbalf. ist diagnostisch u. prognostisch (Zucker u. Harnstoffgehalt) wichtig. Es fand sich in allen sechs untersuchten Fällen starke Vermehrung der Lymphocyten, erhöhter Zuckergehalt, besonders in den schweren Fällen, meist normaler, nur bei einem schweren Fall erhöhter Harnstoffgehalt. Eiweißgehalt (0,09—0,3) war normal, manchmal sogar vermindert. Der Chlorspiegel



schwankte zwischen 6,1 und 7, der des Trockensubstanzgehaltes zwischen 10,1 u. 11,2. (C. r. soc. de biologie 83. 914—15. 19/6.\*) ARON.

## 6. Agrikulturchemie.

Josef Urban, *Über die Verfolgung der Rübenentwicklung vor der Kampagne.* Vorschläge zu einer richtigen Ernteschätzung nach Zuckergehalt der Rübe u. dem zu erwartenden Rübenerttrag auf den ha. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslov. Rep. 44. 223—27. 13/5. [6/3.\*]) RÜHLE.

A. W. Christie, *Die Zersetzung der organischen Substanz von Kelp im Boden.* Kelp, das sind Algen der Gattung *Macrocystis*, enthalten 11,45%  $K_2O$  in lufttrockenem Zustande, außerdem 1,18% N. Topfverss. ergaben, daß die organische Substanz im Boden genau so gut wie bei Alfagras, Stallmist u. Stroh zers. wird, somit Kelp direkt zur Düngung benutzt werden kann. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 8. 425—27. Mai 1916. [15/11. 1915.] Berkeley, Landwirtsch. Vers.-Station d. California-Univ.) GRIMME.

A. Jacob, *Über die Sicherstellung der Ergebnisse landwirtschaftlicher Versuche.* Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf die Ergebnisse landwirtschaftlicher Verss. (Ernährung d. Pflanze 16. 41—44. 15/3. 49—50. 1.—15/4. 58—59. 1.—15/5. Charlottenburg.) VOLHARD.

Eilhard Alfred Mitscherlich, F. Dühring, S. v. Säucken und H. Lankisch, *Vegetationsversuche mit physiologischen Reaktionen.* (Vgl. Landw. Jahrb. 53. 501; C. 1920. I. 53.) Die Wrkg. physiologischer Rk. macht sich besonders auffallend bei einem Vers. mit Chilesalpeter bemerkbar, wo unter dem Einfluß der physiologisch alkal. Rk. bei gesteigerter Gabe Ertragsschädigungen auftraten. Es ist also auf alkal. Böden der Chilesalpeter durch  $(NH_4)_2SO_4$  zu ersetzen. Die schädliche Wrkg. des  $Cl_2$  im KCl ist wahrscheinlich auch auf physiologischsaure Rk. zurückzuführen, doch ist ein Vers. des Vfs., bei steigender KCl-Gabe durch steigende Harnstoffnitratgabe die schädliche  $Cl_2$ -Wrkg. zu beseitigen, noch nicht geglückt. (Landw. Jahrb. 54. 477—91. März 1920. [Oktober 1919]. Königsberg.) VOLHARD.

E. Linter, *Calciumcyanamid und Dicyandiamid als Vegetationsfaktoren.* Es werden die Umsetzungen, die Dicyandiamid eventuell im Boden erleidet, erforscht. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Bodentypen (Sand, Lehm u. Humusboden) in einem MITSCHERLICHschen Schüttelapp. mit Dicyandiamidlg. geschüttelt. Die geprüften Böden verhielten sich prinzipiell verschieden. Lehm- und Sandboden veränderten auch bei Ggw. von  $CO_2$  das Dicyandiamid in keiner Weise; auf solchen Böden wird also der Körper giftig wirken, so lange, bis er ausgewaschen wird. Die Humuskörper dagegen vermochten die Giftwrkg. durch Absorption allmählich zum Verschwinden zu bringen. (Dissertation Königsberg 1917; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 48. 414—16. Nov. 1919. Referent RICHTER.) VOLHARD.

P. Ehrenberg, *Das Kalk-Kaligesetz. Neue Ratschläge zur Vermeidung von Mißerfolgen bei der Kalkdüngung. Gleichzeitig ein Versuch zur Aufklärung der nachteiligen Wirkung größerer Kalkgaben auf das Pflanzenwachstum.* Als Kalk-Kaligesetz wird folgender Satz bezeichnet: Wird für eine nur schwächer mit Kali versorgte Pflanze die Kalkzufuhr erheblich gesteigert, so tritt hierdurch eine Zurückdrängung der Kaliumaufnahme ein, welche erhebliche Schädigung im Gefolge haben kann; durch einseitige Verstärkung der Kalidüngung kann aber wieder die Pflanze vor Kalküberschwemmung bewahrt und zu günstiger, gegebenenfalls normaler Entw. gebracht werden. Ob die Pflanzen schwächer mit Kali versorgt sind, ist nicht nur von dem Kalivorrat des Bodens und dem Düngungszustand, sondern vor allem von dem Kalibedürfnis der angebauten Pflanze, sowie von der Vorfrucht abhängig; eine gesteigerte Kalkzufuhr ist nicht nur von der Menge des aufgebrauchten Kalks, sondern auch von den Faktoren abhängig, welche die Lsg. des Kalks im Boden



beeinflussen, z. B.  $\text{CO}_2$ -B. im Boden, Assimilationsvermögen der Kulturpflanzen für Kalk, Einw. von physiologisch sauren Düngesalzen [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ], Wrkg. der Kaliumrohsalze]. Wenn man durch einseitige Verstärkung der Kalidüngung die ungünstige Wrkg. der starken Kalkdüngung aufheben will, müssen möglichst reine Salze, am besten  $\text{KCl}$ , angewendet werden, um die Nebenwrkgg. auszuschalten. Kalk endlich soll nur in Verb. mit Kalidüngung verabreicht werden. (Landw. Jahrb. 54. 1—159. Nov. 1919. Göttingen.) VOLHARD.

Densch, *Beziehungen zwischen der Acidität des Moorbodens und der Kalkdüngung.* Die Versuchspflanzen sind gegen die Bodensäure sehr verschieden empfindlich; Hafer ist es wenig, Roggen weit mehr, Gerste in noch stärkerem Maße. Aber auch eine zu starke Abstumpfung der Humussäuren ist, namentlich bei Hafer, nicht ratsam; bei beiden Arten des geprüften Hochmoorbodens hat eine Säureabstumpfung um etwa 40% am vorteilhaftesten gewirkt; Übergangsmoore, die noch nicht genügend zers. sind, lohnen eine Kalkdüngung in diesem Zustand nicht. (Mitt. des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reich 37. 49—56; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 48. 449—51. Dez. 1919. Bremen. Ref. BLANCK.) VOLHARD.

Th. Bokorny, *Versuche über Pflanzendüngung mit menschlichem Harn und mit entzuckerter Sulfitlauge.* Die Verss. sollten die Erfahrungen über organische Ernährung grüner Pflanzen für die Landwirtschaft nutzbar machen. (Steigerung der Kohlenstoffernährung.) Als praktisch wichtig kommen der Harn und die Sulfitlauge in Betracht. Es wurde bisher noch kein eindeutiges Resultat gezeitigt. (Mitt. d. D. L. G. 1919, Stück 1; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 48. 426—30. Nov. 1919. München. Referent WILCKE.) VOLHARD.

N. Aiyangar, *Einwirkung der verschiedenen Kalisalze auf die Phosphorsäureaufnahme der Pflanzen und die Ausnutzung der Phosphate.* Bei Pferdebohne wirkten reine Kaliumsalze besser wie die geringhaltigen; die einmalige Kaliumreinsalzgabe zeigte eine aufschließende Wrkg. auf die schwerlöslichen Phosphate, so daß sie besser wirkten wie die wasserlöslichen; Rohsalzdüngung wirkte nicht so günstig auf Wachstum und  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Aufnahme, Kochsalzdüngung schädlich. Trotz des Reichtums des Sandes an  $\text{CaCO}_3$  erwies sich feingemahlene Knochenmehl gleich wirksam auf Ertrag und  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Aufnahme wie Thomasmehl. Die Tricalciumphosphate erschwerten die Aufnahme von wasserlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  der Grunddüngung. Trocknen und nochmaliges Erhitzen des getrockneten Phosphats steigert die Assimilation der  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Löslichkeitsverss. bestätigten das unter Umständen eintretende, vermehrte Löslichwerden von Knochenmehl- $\text{P}_2\text{O}_5$  durch Kaliumsalzdüngung. Es spielt offenbar die Form der Beidüngung eine große Rolle bei der Ausnutzung schwerl. Düngemittel. (Dissertation 1917. Göttingen; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 84—87. März 1919. Ref. SCHÄTZLEIN.) VOLHARD.

Erich Reinau, *Kohlensäuredüngung und Wachstum der Pflanzen.* (Umschau 24. 265—68. 10/4. — C. 1920. III. 66.) RÜHLE.

M. Popp, *Anbau- und Düngeversuche mit Brennesseln.* Verss. mit Voll- und mit Voll- und ohne Kalk, ohne Kali und ohne Stickstoff ließen einen nennenswerten Einfluß der Düngung kaum erkennen, was durch Anlage der Verss. erklärt wird. Der Anteil des zweiten Schnittes an der Gesamternte wird um so geringer, je älter die Nesselkultur wird. (Deutsche Faserst. u. Spinnpfl. 2. 37 bis 39. Februar. Oldenburg.) SÜVERN.

Leopold Fulmeck und A. Stift, *Über im Jahre 1916 erschienene bemerkenswerte Mitteilungen auf dem Gebiete der tierischen und pflanzlichen Feinde der Kartoffelpflanze.* Fortführung der üblichen Jahresberichte (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. 47. 545; C. 1918. I. 40) für das Jahr 1916. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. 51. 97—129. 10/6. Wien.) SPIEGEL.