

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band III.

Nr. 26.
(Wiss. Tell.)

29. Dezember.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Henry Le Chatelier, *Der Einfluß der mathematischen Spekulation auf die Fortschritte der Chemie*. Vortrag über die Wichtigkeit der mathematischen Wissenschaft für die Entw. der Chemie sowie über die Erfordernis einer guten wissenschaftlichen Schulung der Chemiker für die Industrie. (Chimie et Industrie 3. 555—65. Mai. Sorbonne.) PFLÜCKE.

F. H. Loring, *Die Struktur der Materie und die Quantentheorie. III.* (Vgl. II. Chem. News 120. 181; C. 1920. III. 501.) Es wird dargelegt, daß man mit Hilfe von positiven Strahlen erkennen kann, ob ein Element aus mehreren Isotopen besteht, wobei vor allem die Ergebnisse von ASTON (Nature 104. 393; C. 1920. III. 781) herangezogen werden. Es wird ferner die Strahlungstheorie von J. J. THOMSON (Philos. Magazine [6] 39. 679; C. 1920. III. 469) besprochen. (Chem. News 120. 205—7. 30/4.) J. MEYER.

F. H. Loring, *Die Struktur der Materie und die Quantentheorie. IV.* (Vgl. III. Chem. News 120. 205; vorst. Ref.) Die Betrachtungen über den Aufbau der Atome aus H und He, über die Ursachen der Abweichungen der At.-Gew. von ganzen Zahlen, über die Atome als Gemische von Isotopen werden fortgesetzt. Nichtisotop und ganzzahlig sind die Elemente C, N, O und F. Etwas eingehender wird das Bor betrachtet, das ein Gemisch von zwei, vielleicht auch von vier Isotopen sein soll; das eine isotope B ist dreiwertig, die anderen drei einwertig. Der Borwasserstoff B_4H_{10} soll ein Gemisch von B_2H und $3B\beta H_2$ sein. (Chem. News 120. 217—19. 7/5.) J. MEYER.

F. H. Loring, *Die Struktur der Materie und die Quantentheorie. Ergänzende Bemerkung zu IV.* (Chem. News 120. 217; vorst. Ref.) Die früher entworfene Tabelle der At.-Gew., die aus H und He aufgebaut worden waren, ging bis zum P. Sie wird jetzt bis zum Ni vervollständigt. Es schließen sich Betrachtungen über die hypothetischen Isotopen der Eisenelemente an. (Chem. News 121. 2—3. 2/7.) J. MEY.

W. Kossel, *Bemerkungen über Atomkräfte*. Überblickt man den Gang der Kpp. von Körpern, in denen die Moleküle einander mit gleichartigen Atomen berühren müssen — die Bindung zwischen ihnen also nicht auf Anziehung entgegengesetzter geladener Ionen beruhen kann, sondern anderer, physikalisch noch ungeklärter, Natur sein muß —, im periodischen System, so zeigen sich ganz auffallende Parallelitäten, die zeigen, daß unter diesen „homöopolaren“ Bindungen eine große Klasse auf einer einheitlichen Ursache beruhen muß. Diese Einheitlichkeit hervorzuheben, ist der Hauptzweck der Arbeit. Der bezeichnende Zug dieser Klasse ist ein starker, mit der Periodenziffer etwa linear, aber noch charakteristische Einzelheiten zeigender Anstieg der Kpp.-Punkte, wenn die bindenden Atome durch höhere Homologe ersetzt werden. So steigen in augenscheinlich verwandter Weise die Kpp. in der Reihe N P As; OSSeTe; FClBrJ; HeNeAr, Kr, X, Emanation. Die Stärke des Anstiegs ist von Elementreihe zu Elementreihe verschieden, bleibt aber der einzelnen Reihe auch dann eigentümlich, wenn die Atome als äußerste Glieder größere Moleküle verbinden; so läuft SiF_4 , $SiCl_4$, $SiBr_4$, SiI_4 und andere derartige Reihen den Halogenen parallel. Diese Verbb. sind also typische Molekülgitter, obwohl sie aus Ionen bestehen, und unterscheiden sich

darin von den polar gebundenen Halogeniden niedriger Wertigkeit (NaCl), bei denen entgegengesetzt geladene Teilnehmer verschiedener Moleküle einander berühren und so ein Atomionengitter niedriger Flüchtigkeit entstehen lassen. Im Gegensatz zu den erwähnten Elementreihen, bei denen gewiß keine freien Elektronen da sind, sind über die Edelgase hinaus, bei den Alkalien, solche anzunehmen, und hier fällt der Kp. mit wachsendem Atomvolumen (Reihe Li—Cs). Die Kräfte folgen also dem heteropolaren Verhalten, trotzdem wir reine Elemente haben: als negative Glieder können hier nur die Elektronen fungieren, die augenscheinlich selbständig die Bindung zwischen den positiven Resten vermitteln. Der Siedepunktverlauf gibt also selbständig ein neues Argument für die in der metallischen Leitfähigkeit sichtbar werdende Freiheit gewisser Elektronen vom einzelnen Atom. Die positivsten Metalle (höchste atomare Leitfähigkeit) zeigen dies am reinsten. Am Schluß wird eine Übersicht versucht, wie auf Grund dieser Überlegungen die festen Körper nach der Art der bindenden Kräfte einzuteilen sind. (Ztschr. f. Physik 1. 395—415.)

KOSSEL.*

Fritz Paneth, *Welche Elemente bilden gasförmige Hydride?* (Vgl. PANETH u. NÖRRING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1693; C. 1920. III. 906.) Durch die Darst. des gasförmigen Bleiwasserstoffs ist endgültig der Beweis für die Existenzfähigkeit von gasförmigen Hydriden der Metalle erbracht. Die 20 Elemente, von denen gasförmige Hydride bekannt sind, weisen untereinander so große Unterschiede auf, daß die Fähigkeit zur B. von Hydriden mit keiner anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaft in Beziehung gebracht werden kann. Schreibt man jedoch das periodische System in Anlehnung an STAIGMÜLLER (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 245; C. 1902. I. 165), so ergibt sich, daß diese Elemente sämtlich 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen. Die Ausnahmestellung des Bors, das 5 Stellen vor Ne steht, dürfte mit der Tatsache zusammenhängen, daß der einfachste Borwasserstoff 2 Atome B^{IV} im Molekül enthält. Zur Erklärung der Tatsache, daß gerade diese Elemente zur B. von gasförmigen Hydriden befähigt sind, ist außer ihrer Stellung im System auch die Eigenart des H zu berücksichtigen. Nach KOSSEL sind die genannten Elemente imstande, durch Aufnahme von 1—4 Elektronen 1—4 positive H-Atome zu binden. Die Hydride wären demnach typisch heteropolar u. nur dann leicht flüchtig, wenn sie im festen Zustande ein Molekülgitter bildeten. Das Vorliegen eines solchen ist für die Halogenwasserstoffe von BORN und BORMANN (Ztschr. f. Physik 1. 250; C. 1920. III. 760) bewiesen worden. Die Ansicht, daß in das Ionengitter der Verb. des H dadurch molekülähnliche Gruppierungen hineinkommen, daß das H-Ion sich als einfacher Kern abnorm verhält (KOSSEL, Z. f. Phys. 1. 415; vorst. Ref.) wird durch den Vergleich mit den ebenfalls heteropolaren nichtflüchtigen Metallhydriden gestützt, in welchen H als negativer Bestandteil, d. h. nicht als Kern, sondern in n. Atomdimensionen angenommen werden muß. Die Unterschiede in der Flüchtigkeit von KH u. HCl erklären sich dann dadurch, daß bei HCl ein Bestandteil punktförmig ist und infolgedessen an die Stelle des Ionengitters ein Molekülgitter tritt. Die Übertragung der für die Gitterkonst. der Halogenwasserstoffe gewonnenen Vorstellungen auf die drei anderen Gruppen leicht flüchtiger Hydride ist zwar noch unsicher, doch ist allen vier Gruppen (abgesehen von den stark assoziierten Gliedern) das Ansteigen des Kp. in der Gruppe mit steigender Periodennummer (Kennzeichen der homöopolaren Kohäsion) u. eine Neigung der Anstiegskurven, welche der der Edelgase nabeliegt, gemeinsam. Da die neuen Hydride sich von den bekannten nur durch die erschwerte Darst. unterscheiden, dürften alle leichtflüchtigen Hydride valenztheoretisch zusammengehören. Größere Sicherheit kann dieser Schluß erst durch die Best. der thermischen u. optischen Konstanten erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1710—17. 16/10. [26/7.] Hamburg, Chem. Inst. d. Univ.)

RICHTER.

Jacques Loeb, *Der Einfluß von Ionen auf den osmotischen Druck von Lösungen*. Die osmotischen Verhältnisse von Gelatine, als einem Kolloid, lassen sich bequem durch ein semipermeables Kolloidumfilter studieren. Sie ist ein amphoterer Elektrolyt, der bei einer H-Ionenkonz. $10^{-4.7}$ N ($p_H = 4,7$ in SÖRENSENS logarithmischem Symbol) weder mit Säure, noch Base gebunden ist. Mit Säure bildet sich ein Säure-Gelatinosalz, mit Basen Gelatinate. Zwischen freier Säure, Säure-Gelatinosalz und isoelektrischer Gelatine, ebenso zwischen den Mengen von Gelatine, Gelatinat und Alkali bestehen bestimmte Gleichgewichtsverhältnisse. Ausschlaggebend ist die H-Ionenkonz. Der osmotische Druck einer Gelatinelsg. mit Säure- oder Alkaligehalt gegenüber einer gleichstarken wss. Säure- oder Alkalilsg. richtet sich nach folgenden Regeln. Für 1%ig. Gelatinatlg. ist der osmotische Druck für $p_H = 8,4$ am größten, etwas mehr als doppelt so groß bei monovalenten Metallen gegenüber bivalenten. Zugabe neutraler Salze ermäßigt denselben, und zwar um so stärker, je höher die Valenz des Kations ist. — Für 1%ig. Gelatine-Säurelsg. ist bei $p_H = 3,4$ der osmotische Druck am höchsten. Für monovalente Anionen etwas über doppelt so groß, wie bei dem bivalenten SO_4 . Die Erniedrigung des Druckes durch Elektrolytzusatz steigt mit der Valenz des Anions. — Es folgt eine Besprechung der Diffusionsgesetze bei Elektrolyten und Kolloiden, betreffs deren auf die Originalarbeit verwiesen werden muß. (Proc. Acad. Nat. Sc. Washington 6. 211—17. 21/2. New York, ROCKEFELLER Inst. for medic. Research.) A. MEYER.

F. J. Tone, *Die Elektrochemie in ihren Beziehungen zur Menschheit*. Vortrag vor der 35. Hauptversammlung der American Electrochemical Society in New York. (Trans. Amer. Electr. Soc. 35. 31—37. [3/4.] 1919.) J. MEYER.

L. E. Walbum, *Über die Wasserstoffionenkonzentration einiger Standardlösungen bei verschiedenen Temperaturen*. Ausführlichere Wiedergabe der schon (C. r. soc. de biologie 83. 707; C. 1920. III. 171) mitgeteilten Ergebnisse jetzt unter Beifügung von Tabellen und Kurven. Es ergibt sich noch, daß, wenn p_H mit steigender Temp. fällt, die mit der Temp. eintretende Änderung am größten ist für die meist alkal. Mischungen und mit Abnahme der Alkalinität allmählich absinkt. (Biochem. Ztschr. 107. 219—28. 2/8. [27/4.] Kopenhagen, Staatl. Seruminst.) ARON.

Edward W. Washburn, *Die Extrapolierung von Leitfähigkeitsdaten auf die Konzentration Null. II*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 106; C. 1918. I. 1118.) Erwiderung auf die Kritik von KENDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 622; C. 1918. II. 794) und KRAUS (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1; C. 1920. I. 868) und weitere Darlegung der vom Vf. angewandten Methode zur Berechnung von A_0 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1077—87. Juni [19/1.] Urbana, Ill.) BUGGE.

Charles A. Kraus, *Die Extrapolierung von Leitfähigkeitsdaten auf die Konzentration Null. Eine Erwiderung*. Replik auf die Ausführungen von WASHBURN (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1077; vorst. Ref.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1087—90. Juni [27/2.] Worcester, Mass.) BUGGE.

Edward W. Washburn, *Die Extrapolierung von Leitfähigkeitsdaten auf die Konzentration Null*. (Vgl. KRAUS, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1087; vorst. Ref.) Schlußwort in der Kontroverse mit KRAUS. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1090 bis 1091. Juni [6/4.] Urbana, Ill.) BUGGE.

Wendell M. Latimer und **Worth H. Rodebush**, *Polarität und Ionisation vom Standpunkte der Valenztheorie von Lewis*. Die früher entwickelte Theorie von LEWIS über den Aufbau der Atome und Moleküle und über die Einteilung der Verbb. in polare und nichtpolare (LEWIS, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 762; C. 1916. II. 535) wird weiter ausgeführt und auf die Ionisation polarer Verbb., auf die Ionisation wenig polarer Verbb. und auf die assoziierten Fll. angewendet. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1419—33. Juli [26/4.] Berkeley, Cal., Chem. Lab. d. Univ. Californien.) J. MEY.

Frederick Barry, *Ein calorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Wärmen langsamer Reaktionen*. Wenn man Rohrzucker in verd. HCl auflöst, so tritt zuerst eine Abkühlung infolge der negativen Lösungswärme ein. Dann folgt aber eine Wärmeerw. infolge der positiven Wärmetönung bei der Hydrolyse des Rohrzuckers unter dem Einflusse der Säure. Das calorimetrische Verf. zur Best. der in jedem Augenblicke entwickelten Wärmemengen soll später beschrieben werden. Hier wird dargelegt, wie man aus der Temp.-Zeitkurve für die Lsgg. die Hydrolysewärmewärme beim Beginn der Rk. graphisch bestimmen kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1295—1308. Juli [2/2.] New York City, Columbia-Univ.) J. MEYER.

W. Herz, *Über den Zusammenhang einiger physikalischer Eigenschaften organischer Flüssigkeiten*. Im Anschluß an eine Unters. über kritische Daten u. chem. Zus. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 293; C. 1920. III. 229) leitet Vf. unter Benutzung der Formel $k = \frac{1}{2T_k - T}$, wo k der Ausdehnungskoeffizient bei der

absoluten Temp. T , u. T_k die kritische Temp. ist, die Beziehung ab $p_k = \frac{1/k_{z_0} + 293}{0,88 \cdot z}$,

wo z die Zahl der Wertigkeiten ist. Diese Formel wird an einer Reihe organischer Stoffe geprüft. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung u. Vers. ist befriedigend. Mit Hilfe der Werte von T_k und p_k , die mittels des Ausdehnungskoeffizienten berechnet worden sind, geht die Gleichung von GUYE über die Beziehung der Mol.-Refraktion zum kritischen Koeffizienten über in $MR = 0,792 z$. Mittels der TROUTONSchen Regel erhält man ferner die Formel $d_k = M/9,24 z$, die an einer Reihe von organischen Stoffen bestätigt werden kann. Das kritische Mol.-Volumen ergibt sich zu $9,24 z$. Die Verdampfungswärme nicht assoziierter Fl. wird $L = \frac{0,6993(1/k_{z_0} + 293)}{M}$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 112. 278—82. 28/9. [1/6.]

Breslau, Physik.-Chem. Abt. d. Univ.)

J. MEYER.

Nil Batan Dhar, *Katalyse. Teil VIII. Der Temperaturkoeffizient physiologischer Prozesse*. (7. Mitt. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en. Natk. Afd. 28. 545; C. 1920. I. 875.) Für rein chemische Vorgänge nimmt der Temp.-Koeffizient mit der Ordnung der Rk. ab, so daß er bei unimolekularen Rkk. größer als bei polymolekularen Rkk. ist. Je größer die Rk.-Geschwindigkeit, um so geringer der Temp.-Einfluß. Er ist bei positiv katalytischen Rkk. geringer als bei nicht katalytischen Vorgängen. Je größer die Konz. des Katalysators, um so größer die Abnahme des Temp.-Koeffizienten. Bei negativ katalytischen Rkk. ist der Temp.-Einfluß größer, als bei unkatalytischen Prozessen und um so größer, je größer die Konz. des Katalysators. Bei heterogenen Rkk. spielt die Diffusion eine bestimmende Rolle. Verursacht ein heterogener Katalysator die Umsetzung mit praktisch unendlich großer Geschwindigkeit, so wird die wirkliche Rk.-Geschwindigkeit durch die Schnelligkeit bestimmt, mit der die Stoffe zur Katalysatoroberfläche diffundieren. Es ist daher zwecklos, den Grad einer heterogenen Rk. zu bestimmen, durch die wirkliche Umsetzungsgeschwindigkeit. Die Temp.-Koeffizienten heterogener Rkk. sind gering, etwa 1,2 für 10° , diejenigen photochemischer Rkk. etwa 1,1 für 10° . Physiologische Vorgänge verlaufen meist in heterogenen Medien. Jedoch durch die BROWNSche Bewegung in kolloidalen MM. ähneln sie oft positiv katalytischen Vorgängen, so daß die Temp.-Koeffizienten meist nicht so gering sind, etwa 2 für 10° .

Die spontane Zers. gewisser Toxine wird durch erhöhte Temp. sehr beschleunigt, so daß durch Fieber die Körpergifte sehr schnell zerstört werden. Bevor jedoch dieser Wärmezzerfall eintritt, gilt die ARRHENIUSsche Formel für den Zusammenhang von Temp. und Geschwindigkeit auch für physiologische Rkk. ganz

allgemein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 82—87. 29/5. Allahabad, Indien. Chem. Lab. Muir Centr. College). HARTOGH.

B. Anorganische Chemie.

Alfred Francis Joseph, *Die Löslichkeit von Kaliumbromid in Bromwasser*. Die Löslichkeit von *Kaliumbromid* in W. wurde zu 72,56 g (in 100 g W. bei $32,4 \pm 0,02^\circ$) bestimmt. Durch Zugabe von Br wird die Löslichkeit erhöht. Bei mäßigen Konz. wird ungefähr $\frac{1}{2}$ g-Mol. Bromid durch jedes dem W. zugefügte g-Mol. Br gel. Die Grenze des Lösungsvermögens des W. wurde bei Br-Konz. von mehr als 2000 g/l nicht erreicht. KBr scheint in reinem Br ganz unl. zu sein. Bei einer Br-Konz. zwischen 200 u. 2000 g/l liegt ein Höchstwert der Vol.-Konz. des Bromids (g pro 1 Lsg.). (Journ. Chem. Soc. London 117. 377—81. April [15/3.] London, E. C. 1. Wellcome Chem. Research Lab.) BUGGE.

Peter Rona und Paul György, *Untersuchungen über Sedimentierung*. Die Sedimentierung von *Kaolin* wird durch Nichtelektrolyte wesentlich beschleunigt. (Urethane, Aceton, Campher, Thymol, Tributyrin, CHCl_3 , die n. Alkohole der aliphatischen Reihe wurden geprüft.) Mit der Länge der Kette wächst in den homologen Reihen die Wrkg. Die Viscosität wird nicht oder im hemmenden Sinne beeinflusst. Vf. glauben, daß indirekt durch Herabsetzung der Ladung der suspendierten Teilchen infolge Verminderung der Dielektrizitätskonstante des Mediums oder vielleicht der Grenzschicht der Schwellenwert erniedrigt wird, und so die zur Sedimentierung nötige Entladung der Teilchen schon bei einer unter n. Verhältnissen unwirksamen Konz. erfolgt. Kohle besitzt gegen W. eine sehr geringe Ladung. Ihre Sedimentierung wird durch Nichtelektrolyte auch nicht beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 105. 133—40. 20/5. [14/2.] Berlin, Städt. Krankenh. am Urban.) MÜLLER.

W. Prandtl, *Über das Absorptionsspektrum des Europiums*. Das Absorptionsspektrum des Eu wird neuerdings untersucht, wobei sich einige Abweichungen vom Befunde DEMARÇAYS (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1469; C. 1900. II. 19) ergeben. — Isolierung des Eu: Die Endlaugen der Sm-Fraktionierung werden von Bi befreit, die Erden in Chloride übergeführt, und deren Lsg. fraktioniert mit Na_2SO_4 gefällt bis zum Verschwinden von Er u. Ho. Das hinterbleibende Oxyd, das neben Eu wenig Sm u. Gd, Tb, Dy enthält, führt man in Chlorid über, behandelt weiter mit Na_2SO_4 , solange ohne merklichen Verlust an Eu möglich, und verwandelt das in den Na_2SO_4 -Fällungen enthaltene Oxyd in Mg-Doppelnitrat, das nach URBAIN, LACOMBE (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 627; C. 1904. I. 1106) unter Zusatz von Mg-Bi-Nitrat fraktioniert wird. Die wl. Fraktionen enthalten Sm, die Endlaugen Gd, Tb, Dy, der Rest die Hauptmenge des Eu (außerdem noch Gd, das die Unters. nicht stört), er wird in Oxyd verwandelt, das in salpetersaurer Lsg. (20 g zu 100 ccm Lsg.) zur Beobachtung des Absorptionsspektrums dient. Eine 10 cm-Schicht zeigt u. a. folgende charakteristischen, bezw. starken Streifen und Linien: $\lambda = 579,0; 525,9-525,3; 465,6-465,3; 465,0-464,7; 464,6-464,3; 399,3-392,6; 386,7-384,1; 381,5-379,7$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1726—28. 16/10. [9/8.] München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wissensch.) LBERG.

E. Gumlich, *Die magnetischen Eigenschaften von ungleichmäßigem Werkstoff*. Der Einfluß von Materialungleichmäßigkeiten auf die ballistisch, bezw. magnetometrisch aufgenommenen Magnetisierungskurven wird rechnerisch, sowie experimentell ermittelt für den Fall, daß die ungleichmäßigen Bestandteile in Längsschichten oder kornförmigen Einschlüssen angeordnet sind. (Stahl u. Eisen 40. 1097—1105. 19/8. Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

S. C. Lind und L. D. Roberts, *Neue Bestimmung des absoluten Wertes des Verhältnisses Radium : Uran*. Zur Herst. einer Standardradiumlsg. wurden in 11

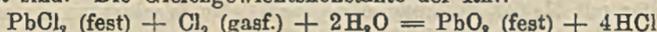
5%ig. durch Dest. gereinigter HCl 0,2067 g Radiumchlorid gel., die 157,3 mg metallisches Ra enthielten. Die klare Lsg. wurde mit 5%ig. HCl verd., bis $1,1573 \times 10^{-8}$ g Ra enthielt. Mit dieser Radiumlsg. wurden nach dem Verf. des Bureau of Mines (vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 469; C. 1920. IV. 161) drei Elektroskopkammern geeicht, von denen jede mittels zweier auswechselbarer Blattkammern gemessen wurde. Dieselben Kammern wurden gegen eine Standardpechblende des Bureau of Mines (aus Colorado) geeicht. Als Durchschnittsergebnis aus 18 Bestst. wurde für das Verhältnis Radium : Uran der Wert $3,40 \times 10^{-7} \pm 0,03$ erhalten. Dies Ergebnis stimmt überein mit dem Wert von BECKER u. JANNASCH ($3,399 \times 10^{-7}$) und dem alten unkorrigierten Wert von RUTHERFORD und BOLTWOOD ($3,4 \times 10^{-7}$). (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1170—77. Juni [27/3.] Golden, Col.)

BUGGE.

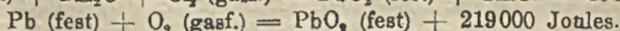
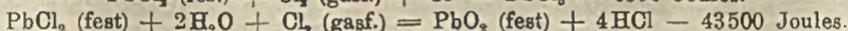
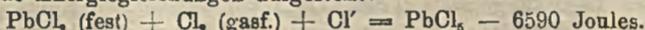
William D. Harkins und Lester Aronberg, *Über eine Kraft, die auf die Masse zurückzuführen ist und auf ein Elektron einwirkt, und über die Nichtidentität der Isotopen in den Spektren und anderen Eigenschaften.* Aus den photographischen Aufnahmen der Spektren von gewöhnlichem Blei und Blei aus Radium geht hervor, daß geringe Verschiedenheiten vorhanden sind, indem die Wellenlänge der Linie λ 4058 bei Radiumblei 0,0044 Ångström größer ist als beim gewöhnlichen Pb. Dieser Unterschied ist etwa 100 mal größer, als die BOHRsche Theorie erwarten läßt, und ist auf die verschiedene Konst. der Atome in den beiden Isotopen zurückzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1328—35. Juli. [5/4.] Chicago, III. Chem. Kent-Lab. d. Univ.)

J. MEYER.

Ernest W. Wescott, *Das Gleichgewicht zwischen Chlor und Plumbo- und Plumbichlorid in wässriger Lösung.* Es wird ein App. beschrieben, in dem das Gleichgewicht zwischen PbCl_2 und Cl_2 in salzsaurem Lsg. untersucht werden kann, selbst bis die Säure so verd. ist, daß sich PbO_2 abscheidet. Es ergibt sich, daß die komplexe Bleichlorwasserstoffsäure die Zus. HPbCl_5 hat. Denn bei einem bestimmten Cl-Druck ist die Menge dieser komplexen Säure, die im Gleichgewicht mit festem PbCl_2 steht, proportional der ersten Potenz der Cl-Konz. Die Konz. der H-Ionen hat nur wenig Einfluß und wirkt wohl nur auf die Ionisation der Bleichlorwasserstoffsäure. Die Gleichgewichtskonstante $[\text{PbCl}_5^-]/[\text{Cl}^-]$ ist durch den Ausdruck $K = 0,055 + 0,070_{\text{H}}$ gegeben, wo die Konz. in Mol. pro 1000 g W. ausgedrückt sind. Die Gleichgewichtskonstante der Rk.:



ist gegeben durch $K = [\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^4 / p_{\text{Cl}}$ und wurde unter der Voraussetzung der vollständigen Ionisation der Salzsäure und der HPbCl_5 zu $2,4 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Mit Hilfe dieser Konstanten und der in der Literatur angegebenen Werte der freien Energie bei 25° wurden für den Fall, daß die Konz. der gelösten Stoffe molar sind, folgende Energiegleichungen aufgestellt:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1335—49. Juli. [21/4.] Cambridge, Mass., Lab. f. phys. Chemie d. Massachusetts Inst. f. Technologie.)

J. MEYER.

Fritz Paneth und Otto Nörring, *Über Bleiwasserstoff.* (Vgl. PANETH, FÜRTH und MARSCHALL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2020; C. 1920. I. 280.) Da bei dem radiochemischen Nachweis des BiH_3 durch Zers. einer Mg-Legierung von Thorium B (Blei) und Thorium C (Bi) sich nur Bi im Elektroskop nachweisen ließ (vgl. PANETH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1704; C. 1919. I. 213), wurde der Schluß gezogen, daß Blei entweder kein Hydrid zu bilden imstande sei oder aus einer Pb-Mg-Legierung sich unter den gleichen Bedingungen nicht einmal 1% der schon

bei Bi so geringen Ausbeute gewinnen lasse. Es wurde nun neuerdings das wie bei BiH_3 entwickelte Gas nicht direkt in ein Emanationselektroskop geleitet, sondern der Aktivitätsabfall des durch das Gas in einer erhitzen Hartglasröhre abgeschiedenen „Spiegels“ gemessen. Nach dem innerhalb von 24 Stdn. erfolgten Abklingen von Thorium C blieb noch eine gut meßbare Aktivität übrig, die bis zu ihrem Verschwinden tagelang mit der Periode des Thorium B abfiel. Die Gesamtmenge des in die Röhre gelangten Thorium B betrug bei Verwendung eines leichten Wattefilters fast 1% der zum übergegangenen Thorium C gehörenden Gleichgewichtsmenge, wurde durch stärkere Filter wesentlich vermindert, war aber auch bei Reduktion auf $\frac{1}{30}$ dieses Wertes durch Anwendung eines besonders starken Filters noch zweifelsfrei nachweisbar. Die Ausbeute liegt demnach bei Thorium B zwischen 10^{-6} und 10^{-5} der Ausgangsmenge. Bei Verss., aus Legierungen von Mg mit gewöhnlichem Pb in der bei Bi und Sn gut bewährten Weise in der MARSHSchen Röhre Bleispiegel zu erhalten, lieferten trotz vielfacher Variation des Mischungsverhältnisses, der Mg-Arten, sowie der Dauer und Temp. der Erhitzung keine mit Sicherheit als positiv zu bezeichnenden Resultate, da die in einigen Fällen erhaltenen Spiegel nicht stark genug waren, um eine chemische Identifizierung zu gestatten. Diese Verss. werden fortgesetzt. Auch bei Gleichstromelektrolyse mit Bleikathode, bei elektrischer Zerstäubung durch Induktionsfunken oder Bogen in H_2 unter verschiedenen Entladungsbedingungen, sowie bei kolloidchemischen Dispersionen ergaben sich nicht die geringsten Anhaltspunkte für die B. eines Hydrids; auch bei Bi versagten diese Methoden. Schließlich gelang es, durch eine einfache Versuchsanordnung, bei welcher eine mit Bleiglätte-Glycerinkitt oder Gips in ein Glasröhrchen eingekittete Bleikathode in einem ziemlich engen Rohr nur an der Oberfläche der fl. ($0,2\text{-n. H}_2\text{SO}_4$) mit dieser Kontakt hat, eine Kombination der elektrolytischen Verff. mit den Zerstäubungsverff. zu erreichen und die B. eines Metallspiegels in der MARSHSchen Röhre hinter der erhitzten Stelle zu erzwingen. Bei Anlegung von 220 Volt (Stromstärke 5 Amp.) treten an der Kathode infolge der starken Gasentw. in rascher Aufeinanderfolge Unterbrechungen und Funken auf, die bei Gipselektroden blauviolett, bei Bleikittlektroden fast weiß gefärbt sind; die wirksamsten Funken erhält man bei ca. 60° . Um den exakten Beweis zu erbringen, daß eine gasförmige Verb. und nicht lediglich eine besonders feine Suspension vorlag, wurde versucht, das Gas in fl. Luft zu kondensieren und wieder zu verflüchtigen. Die schon von RECKLEBEN und SCHEIBER gemachte Beobachtung, daß Ausbleiben des Spiegels infolge von Kondensation nicht beweisend ist, wurde von den Vf. durch Verss. mit As- und Bi-Suspensionen bestätigt. Diese werden (nach Entfernung der größeren Teilchen durch ein Filter) durch Abkühlung auf die Temp. der fl. Luft merklich zurückgehalten; vermutlich wird infolge des Entstehens turbulenter Strömungen beim Eintritt der Suspension in die abgekühlte Röhre die Mehrzahl der Teilchen an die Glaswand geführt und dort festgehalten; daß eine neuerliche Dispersion beim Erwärmen nicht eintritt, ist selbstverständlich. Die Tatsache, daß bei allen Fällen, bei denen das Passieren starker Filter für das Vorliegen einer gasförmigen Verb. sprach, bei nicht zu geringen Mengen auch der Effekt der Wiedervergasung beobachtet werden konnte, beweist, daß das Passieren starker Filter als fast ebenso sicheres und wesentlich einfacheres Kriterium der Gasnatur betrachtet werden kann. Wiederverflüchtigung und Passieren eines starken Filters sind hinreichende, aber nicht notwendige Bedingungen für die Entscheidung über Vorliegen einer gasförmigen Verb. Auch durch H_2SO_4 entwässerte Salmiaknebel, deren Teilchengröße unter $5 \cdot 10^{-5}$ cm liegt (ROTHMUND, Monatshefte f. Chemie 39. 571; C. 1919. I. 425), können durch starke Wattefilter leicht abgefangen werden. Die Verwendung eines elektrischen Kondensators, an den die Spannung einer Influenzmaschine angelegt worden war, zur Zurückhaltung der Sus-

pensionen erwies sich für den vorliegenden Zweck als nicht gangbar, da die nicht völlig auszuschließenden elektrischen Entladungen eine bedeutend weitergehende Zers. des Bleiwasserstoffs bewirkten als Wattefilter. Die Herst. für die Wiedervergasung ausreichender Mengen von Hydrid gelang nur mit Hilfe der mit Bleiglätte-Glycerinkitt befestigten Elektroden, da unter der Einw. der Funken aus dem Kitt viel mehr Blei als aus den kompakten Elektroden verdampft, so daß man das Bleistäbchen sogar durch Al ersetzen kann. Der Bleispiegel setzt sich in ziemlicher Nähe der Flamme, wenn auch nicht so dicht daran wie Sn, ab und zeigt eine stumpfgraue Farbe; bei langsamem Gasstrom bildet sich auch ein vorderer Ring. Die von der Flamme entfernten Ränder haben häufig eine braune Färbung mit grünlichem Stich. Zum Unterschiede von As, Sb, Sn und Te wird der Spiegel durch gelbes $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ verstärkt. Beim Eintauchen des Sulfidspiegels in 3%ig. H_2O_2 verschwinden schwächere Spiegel, stärkere färben sich weiß; durch erneute Behandlung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tritt wieder Braunfärbung ein. Nur Bi-Spiegel zeigen in viel geringerem Maße eine etwas ähnliche Erscheinung. Legt man ein kleines Körnchen Jod vor den Bleispiegel und erwärmt, so verwandelt sich der graue Metallbeschlag in den gelben Jodidbeschlag, der beim Durchblasen von NH_3 verschwindet, beim Liegen an der Luft aber wiederkehrt. Bi wird durch Jod nicht gelb, sondern rosa gefärbt; beim Behauchen mit NH_3 geht der Jodidbeschlag in Gelb über. Auch der Bleijodid- und -sulfidbeschlag lassen sich wechselweise ineinander überführen. Bei mit Gips befestigten Bleielektroden läßt sich eine Wiedervergasung nur andeutungsweise erreichen, gleichzeitig aber ein Beweis, daß das Glycerin für den Effekt ohne Belang ist. [Auch mit 0,2-n. KOH und mit H_2PO_4 als Elektrolyten sind die Verss. ausführbar. Es kann daher nicht bezweifelt werden, daß die untersuchte gasförmige Bleiverb. tatsächlich das gesuchte Hydrid ist, zumal auch der Ausfall der radiochemischen Unters. keinen anderen Schluß gestattet. An der Bleiwasserstoff-B. unter den angegebenen Bedingungen ist weder der zum Transport dienende H, noch das an der Kathode entwickelte Gas beteiligt, denn auch bei Anwendung von N oder CO_2 als Transportgas und Vertauschung der Pole bleibt der Ausfall der Verss. derselbe. Ob eine direkte Vereinigung der durch den Funken frei gemachten H- und Pb-Atome stattfindet oder B. eines Zwischenprod. angenommen werden muß, bleibt unsicher. Als Zwischenprod. kommt aktiver H (WENDT, Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 518; C. 1920. I. 872) in Frage, dessen Beteiligung bei der B. des Poloniumwasserstoffs für wahrscheinlich gehalten wird (vgl. LAWSON, Monatshefte f. Chemie 36. 845; C. 1916. I. 966; PANETH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1723. 1727 Anm. 3; C. 1919. I. 213). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1693—1710. 16/10. [26/7.] Hamburg, Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

F. Johnson, *Der Einfluß des Kaltwalzens auf die physikalischen Eigenschaften des Kupfers.* (Engineering 110. 257—60. 20/8. — C. 1920. III. 5.) DITZ.

Frank F. Rupert, *Die Wirkung der Oberflächenoxydation auf einige metallische Katalysatoren.* Vt. weist darauf hin, daß schon FARADAY sich mit dem von ihm behandelten Problem (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 402; C. 1920. III. 305) befaßt hat (Experim. Researches in Electricity I. 165). (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1286. Juni.) BUGGE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

O. B. Bøggi'd, *Dahlit von Kangerdluasuk.* Im Gegensatz zu dem norwegischen V. findet sich das Mineral in Grönland auch in kristallisierter Form. V. Kangerdluasuk, Naujaksik und Nunarsuatsiak am Tunugdliarfik-Fjord, eng vergesellschaftet, manchmal in mehrfacher Wechsellagerung mit Natrolith auf Naujait in 3 Ausbildungsformen: als krustenförmige amorphe, als achatähnliche MM. oder in Krystallform. Die Krystalle sind sehr klein, weißlich oder grau, hexagonal tafel-

förmig, mit teils blanken, aber stets unvollkommenen Flächen. Die Hauptmenge wird durch den achatartigen Dahllit ausgemacht, der auf den Bruchflächen feine faserige Struktur hat. Farbe graulich oder bräunlich. D. 3,00—3,094. Der amorphe Dahllit ist stets sehr unrein mit vielen feinen Einschlüssen. Analysiert werden konnte nur die achatartige Varietät. Sie enthält bedeutend weniger P_2O_5 und mehr CO_2 als der norwegische Dahllit. Zus. $Ca_3P_2O_8 \cdot CaCO_3$ (?). Es ist nicht ganz sicher, ob das grönländische Mineral wirklich zum Dahllit gerechnet werden muß. Vf. hält es für das beste, um die Gruppe der Phosphorite, deren Mineralien zurzeit noch nicht in ein exaktes System eingeordnet werden können, nicht noch komplizierter zu machen. Die große Übereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften macht es unmöglich, diese Mineralien ohne chemische Analyse zu unterscheiden. (Ztschr. f. Krystallogr. 25. 417—24. 1/2. Kopenhagen.) BISTER.

O. B. Böggild, *Leifit, ein neues Mineral von Narsarsuk, Grönland*. Das neue Mineral findet sich mit Zinnwaldit in einem aus Feldspat und Ägirin bestehenden Pegmatit im Augitsyenit, wahrscheinlich von Narsarsuk am Fjord Tunogdlarfik im Julianehaabdistrikt. Die Krystalle sind hexagonal, stets recht unvollkommen, hexagonales Prisma mit abgebrochenen oder nicht ausgebildeten Enden, oft vertikal so stark gestreift, daß der Querschnitt beinahe zylindrisch wird. Die Krystalle sind oft bündelförmig aus kleineren Krystallen zusammengesetzt. Größe wechselt sehr. Farblos oder ganz schwach violett, Glasglanz, manchmal klar und durchsichtig. Härte 6. D. 2,565—2,578. Nach dem Prisma spaltbar, Querbruch muschelrig. Die Analyse gibt, wenn man einen geringen Mn-Gehalt unberücksichtigt läßt und annimmt, daß die 0,77% W. sich in fester Lsg. finden, die Zus. $Na_2Al_2Si_2O_{11} \cdot 2NaF$ oder $Na_4(AlF)_2Si_2O_{11}$. Gibt beim Erhitzen W. ab, schmilzt unter Aufblähung u. erstarrt zu einem farblosen Glase. Wird von Säuren nicht zers. (Ztschr. f. Krystallogr. 25. 425—29. 1/2. Kopenhagen.) BISTER.

Walther Matthiass, *Das Ton- und Klebsandlager zu Hettlenleidelheim (Rheinpfalz)*. Die geologischen und petrographischen Verhältnisse der wegen ihrer hohen Feuerfestigkeitseigenschaften sehr geschätzten und ausschließlich zu Schamotte verarbeiteten Hettlenleidelheimer Tone werden eingehend behandelt. Die Bleichung des Buntsandsteins, der das Ausgangsmaterial der Tone u. Sande bildet, ist weder durch vulkanische Einflüsse, noch durch Thermalquellen oder durch Auslaugung zustande gekommen, sondern fast ausschließlich auf humose Einflüsse zurückzuführen, die mit dem das Liegende des Tons bildenden Braunkohlenflöz im Zusammenhang stehen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 28. 133—44. Sept.) BISTER.

J. E. Spurr, *Die Kupfererze vom Oberen See*. Die seit 50 Jahren abgebauten Kupfererzlager im nördlichen Michigan zeigen, obwohl einige der Gruben bereits eine Tiefe von über 5000 Fuß erreicht haben, noch keine Anzeichen von Erschöpfung. Die vom Vf. näher erörterten geologischen Verhältnisse weisen darauf hin, daß während einer Periode stark vulkanischer Tätigkeit eine Zirkulation gewaltiger Mengen von Metallsalzen enthaltenden Lsgg. stattgefunden hatte, aus welchen eine allmähliche Ablagerung der Kupferminerale erfolgt ist. (Engin. Mining Journ. 110. 355 bis 357. 21/8.) DITZ.

Joseph T. Singewald, *Die Huancavelica-Quecksilbererzlager in Peru*. Nach kurzer Besprechung der Geschichte dieses schon den Incas vor der spanischen Herrschaft bekannten V. von Hg-Erz werden die Geologie dieses Bergbaudistriktes und die von E. E. FERNANDINI vom Jahre 1915 an durchgeführten Verss., um mit modernen Bergbaumethoden die Gewinnung u. Verwertung der Erze zu ermöglichen, beschrieben. Das Zinnobererz kommt stellenweise allein, gewöhnlich mit dunklen, bituminösen Substanzen, Pyrit oder Markasit, etwas feinkörnigem Bleiglanz und manchmal Realgar vor. Sehr selten findet sich metallisches Hg. In einer Versuchs-

anlage mit zwei kleinen Öfen wurde eine Ausbeute von 80—83% erzielt. (Engin. Mining Journ. 110. 518—22. 12/9.) DITZ.

E. Fulda, *Erdöl und Salz*. Der der Kohlebildung aus Pflanzen entsprechende Verölungsprozeß von im wesentlichen animalischen Resten in einem nur durch flache Meerengen mit dem Ozean in Verb. stehenden Nebenmeer, dessen Tiefenw. warm, salzreich, sauerstofflos, H_2S -haltig u. leblos ist, wird geschildert. Das Zusammenkommen von Erdöl u. Salz, insbesondere der Erdölmutterstufen im Liegenden des Salzlagers, beruht nicht auf einem in der Entstehungsweise begründeten notwendigen Kausalzusammenhang, sondern nur auf einer häufig vorkommenden Aufeinanderfolge der für die Entstehung beider Lagerstättenarten günstigen geologischen Bedingungen. Die Wanderung des Erdöls in die sekundären Lagerstätten geschieht auf den Randspalten an den Flanken der aufgepreßten Salzhorste. (Ztschr. f. prakt. Geologie 28. 144—47. Sept.) BISTER.

E. Hausbrand, *Die Sättigung der Luft mit Dampf*. Bemerkung zu der Arbeit von REYSCHER. (Vgl. Gesundheitsingenieur 43. 205; C. 1920. III. 41.) (Gesundheitsingenieur 43. 470—71. 2/10. Berlin.) BORINSKI.

Otto Ginsberg, *Das Wärmediagramm und die relative Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft*. Bemerkung zu der Arbeit von REYSCHER. (Vgl. Gesundheitsingenieur 43. 205. 470; C. 1920. III. 41 u. vorst. Ref.) (Gesundheitsingenieur 43. 471—72. 2/10. Heidelberg.) BORINSKI.

K. Reyscher, *Das Wärmediagramm und die relative Feuchtigkeit der Luft*. Erwiderung auf die Einwände von HAUSEBRAND (Gesundheitsingenieur 43. 470; vorst. Ref.) u. GINSBERG (Gesundheitsingenieur 43. 471; vorst. Ref.), der im Anschluß daran noch eine Darst. des DALTONSchen Gedankens gibt. (Gesundheitsingenieur 43. 472. 2/10.) BORINSKI.

D. Organische Chemie.

Wilhelm Steinkopf, Walter Mieg und Julius Herold, *Synthetische Notizen*. Vff. berichten über einige teils neue, teils nach modifizierten Verf. dargestellte Verb. 1. *Über einige Alkylschwefelsäurechloride*. *n-Propylschwefelsäurechlorid*, $SO_2(Cl) \cdot O \cdot C_3H_7$, aus Propylalkohol und Sulfurylchlorid, wurde als eine im Wasservakuum unzersetzt sd. Fl. erhalten, Kp_{-20} 70—72°. Bei mehrfachen Wiederholungen des Vers. auch unter den verschiedensten Bedingungen, diesen Körper darzustellen, trat stets bei der Dest. völlige Zers. ein. Vers., Isopropyl- und Isoamylschwefelsäurechlorid zu gewinnen, mißlingen aus dem gleichen Grunde. — *ω -Chloräthylschwefelsäurechlorid*, $SO_2(Cl) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl = C_2H_4O_2Cl_2S$, aus Glykolchlorhydrin und Sulfurylchlorid unter HCl-Entw., sd. im Wasservakuum bei 89—94°. Ähnelt im Geruch dem Chlorpikrin und reizt die Augen zu Tränen. Bei längerem Stehen in verschlossenem Gefäß zers. sich der Körper unter Dunkelfärbung und B. von HCl. — *ω -Bromäthylschwefelsäurechlorid*, $SO_2(Cl) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br = C_2H_4O_2ClBrS$, aus Sulfurylchlorid und Äthylenbromhydrin. Kp_{-18} 100—105°. Reizt zu Tränen. — Glykolsäureäthylester, Glykolmonoacetat, Milchsäuremethyl- u. -äthylester setzen sich zwar mit Sulfurylchlorid unter Abspaltung von HCl um, aber die Rohprodd. zersetzen sich alle schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temp. Auch Vers. zur Darst. des Methylschwefelsäurebromids aus dem Chlorid mit HBr oder aus methylschwefelsaurem Natrium mit PBr_5 führten nicht zum Ziele. An Stelle des erwarteten Methylschwefelsäurerhodanids konnte bei der Rk. zwischen dem Chlorid mit KSCN in acetonscher Lsg. nur Methylrhodanid nachgewiesen werden. Auf Phenol wirkt Sulfurylchlorid chlorierend ein, wahrscheinlich unter B. von o-Chlorphenol neben 2,4-Dichlorphenol, auf dessen Anwesenheit der Kp. des entstandenen Prod. von 210—213° hinweist. Auch mit Phenolnatrium in benzolischer Lsg. wurden nur Chlorphenole erhalten. Bei Einw. von PCl_5 auf phenylschwefelsaures Kalium

entsteht ein Öl vom Kp.₄₅ 143—145°, das kein H₂SO₄-Deriv., sondern wahrscheinlich Phenylphosphorsäuredichlorid, C₆H₅O·POCl₂, ist. — 2. *Phenylbromacetonitril*, C₆H₅·CHBr·CN. Bei der Einw. von Br auf Benzylcyanid konnte REINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1797) ein öliges Prod. isolieren, das er nicht reinigen konnte, da es sich bei 150° zersetzte, u. von dem er annahm, daß es Phenylbromacetonitril sei. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen erhöhten Vf. nicht nur die Ausbeute, sondern erzielten auch eine Reinigung, so daß durch die Analyse die Richtigkeit der REINERSchen Annahme bewiesen werden konnte, Kp. 132—134°. — 3. *Tribromessigsäurebromid*, CBr₃·COBr, bisher erhalten durch Bromieren von Acetyl bromid unter Druck bei 200° (vgl. GAL, LIEBIGS Ann. 129. 56), einfacher aus Tribromessigsäure u. PBr₃, Kp. 210—215°; Kp.₁₂ 88—90°. — 4. *α-Brom-α-isonitrosoacetone*, CH₃·CO·CBr : N·OH, das nach dem Verf. von PONZIO u. CHARRIER (Gazz. chim. ital. 37. II. 99; C. 1907. II. 890) durch vorsichtiges Behandeln von Aceton mit konz. und rauch. HNO₃ erhalten worden ist, kann in ganz analoger Weise gewonnen werden, wie SANDMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 639) die entsprechende Chlorverb. dargestellt hat. Kp. 123—125°. — 5. *α,α-Dichlor-α-nitrosoäthan*, CH₃·CCl₂·NO, ist bereits von PILOTY u. STEINBOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3113; C. 1902. II. 1184) durch Chlorieren einer wss. Lsg. von Acetaldoxim über die bei dieser Rk. sich bildenden Zwischenprodd. Monochlornitrosoäthan und das isomere Acethydroximsäurechlorid erhalten worden. Handelt es sich nur um die Darst. des α,α-Dichlor-α-nitrosoäthans, so kann die Isolierung dieser Zwischenprodd. und die damit verbundene Herabsetzung der Ausbeute vermieden werden, wenn man in starker Verdünnung chloriert, Kp. 67—69°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1144—48. 10/7. [21/4.] Kaiser-WILHELM-Inst. für phys. Chem. und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, und Organ.-chem. Inst. der Techn. Hochschule Dresden.) WEGE.

Elliot Quincy Adams, *Die Absorptionsspektren der Salpetersäureester des Glycerins*. Es wird vorgeschlagen, beim Aufzeichnen der Absorptionsspektren den Gebrauch der Logarithmen der spezifischen oder molekularen Extinktion zu vermeiden, da die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorption dadurch verdunkelt werden. Die Bezeichnungen α- und β-, die WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1107; C. 1908. I. 2015) für die beiden Mononitrate des Glycerins gebraucht, müssen vertauscht werden. Das Glycidnitrat von NEF (LIEBIGS Ann. 335. 238; C. 1904. II. 1204) ist wahrscheinlich Glycerylorthonitrat. Die Absorptionsspektren der Salpetersäureester des Glycerins, die von HEPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 115. 840; C. 1920. I. 613) beobachtet worden sind, können durch die Annahme erklärt werden, daß jedes Nitratradikal einen Absorptionseffekt ausübt, der von seiner Stellung im Molekül abhängig ist, unabhängig aber von der Ggw. oder Abwesenheit anderer Nitratreste. In β-Stellung ist die absorbierende Kraft des Nitratrestes ungefähr 1,5 mal so groß als in α-Stellung im Glycerin. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1321—27. Juli. [18/3.] Washington, Farbenlab. Bureau of Chemistry, Department of Agriculture.) J. MEYER.

Octave Bailly, *Einwirkung von neutralem Methylsulfat und Äthylsulfat auf die Alkaliphosphate in wässriger Lösung*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 744—50. 5—20/9. [1/7.] — C. 1920. III. 126.) RICHTER.

Alwyn Pickles, *Sorptionsgeschwindigkeit*. Vf. untersuchte die Sorption von gel. Stoffen durch Holzkohlepulver. Auf 1 l Lsg. wurden 15 g Kohle angewandt, die Temp. wurde konstant gehalten, die Lsg. gerührt, in Zwischenräumen Proben der Lsg. genommen und ihre Konz. bestimmt. Die Lsgg. werden zunächst rasch, dann langsamer weniger konz. Da der Vorgang eine Art monomolekulare Rk. darstellt, wurde der Vers. gemacht, die Formel für monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeiten $k = 1/t \log \frac{a}{a-x}$ auf ihn anzuwenden. k nahm in allen

Fällen stetig ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß zuerst rasche Adsorption stattfindet, auf die ein langsamerer Durchdringungsvorgang — Absorption — folgt. Ist S die Gesamtoberfläche der Holzkohle, so nimmt S mit fortschreitender Sorption ab, u. diese Abnahme ist umgekehrt proportional dem Betrage x der adsorbierten gel. Substanz: $S = k_1 \cdot 1/x$. Auch die Geschwindigkeit der Entfernung der gel. Substanz aus der Lsg. ändert sich mit der Konz. der Lsg. u. mit der Oberfläche S , also auch mit ihrem Prod.: $dx/dt = k_2 (a-x) \cdot S = k_1 k_2 (a-x)/x$, woraus durch Integrierung für $t = 0$ u. $x = 0$ folgt: $K = 1/t \{ \log_e a/(a-x) - 0,4343 \cdot x/a \}$. Ist die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ablesungen $t_2 - t_1$, so kann folgender Ausdruck benutzt werden:

$$K = 1/(t_2 - t_1) \cdot \{ \log_e (a - x_1)/(a - x_2) - 0,4343 \cdot (x_2 - x_1)/a \}.$$

Vf. teilt tabellarisch die Werte von k , K u. K_1 für Lsgg. von *Benzoessäure* ($1/10$ -u.), *Jod* ($1/10$ -n., verschiedene Temp.), *Kaliumpermanganat* ($1/10$ -n., verschiedene Temp.) und *Benzoessäure* ($1/8$ -n.) mit *Tierkohle* zeigte sehr rasche Adsorptionswrkg. mit darauffolgender langsamer und unregelmäßiger Absorption. — Die Sorption von Gasen wurde an *Ammoniak* und *Chlorwasserstoff* untersucht (vgl. Chem. News 121. 1; C. 1920. III. 397), die in einem Luftstrom trocken über vorher erhitzte Holzkohle geleitet wurden. Die Geschwindigkeit der NH_3 -Aufnahme nimmt rascher ab, als im Falle des HCl . Wahrscheinlich übt die Säure in Ggw. von Feuchtigkeitspuren lösende Wrkg. aus und macht so mit zunehmendem Eindringen in die Holzkohle neue Oberfläche frei. Die Adsorption geht gewöhnlich sehr rasch vor sich; nur während der ersten Minute wird sehr wenig Gas adsorbiert, weil wahrscheinlich vor Zutritt der Gase die adsorbierte Luft nicht ganz ausgetrieben ist. Wenn mit NH_3 gesättigte Holzkohle in Säure gebracht wird, wird das meiste NH_3 sofort neutralisiert (adsorbiertes Gas). Wird die Holzkohle rasch aus der Säure entfernt, so tritt NH_3 -Geruch auf (Entweichen von absorbiertem Gas). Mit HCl gesättigte Holzkohle verhält sich in Ggw. von Alkali ähnlich. (Chem. News 121. 25—27. 16/7.)

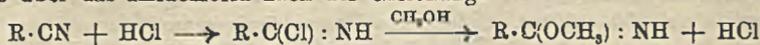
BUGGE.

Alwyn Pickles, *Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Holzkohle*. (Vgl. Chem. News 121. 25; vorst. Ref.) Zu *Essigsäure*lsgg. von verschiedener Konz. wurde *Holzkohle* (5 g auf 100 ccm) gegeben. Das vollständige Gleichgewicht zwischen beiden Phasen trat nach einigen Stunden ein; die Sorption erfolgte zur Hauptsache sehr rasch. Die Konz. der wss. Phase wurde durch Abfiltrieren der Holzkohle und Titrieren bekannter Volumina des Filtrats mit $1/10$ -n. NaOH bestimmt. Die Konz. pro ccm Holzkohle ergab sich dann aus der wahren D . der Holzkohle u. der ursprünglichen Konz. der Säure. Untersucht wurden Kohle aus Obstkernen und aus Birkenholz und *Tierkohle*. Es ergab sich, daß aus verd. Lsgg. verhältnismäßig mehr Säure entfernt wird, und daß die Konz. pro ccm Holzkohle von der Art der Holzkohle und ihrem Zerteilungsgrad abhängt. Sind Säure und Holzkohle mindestens 24 Stdn. bei 10 — 12° in Berührung, so kann angenommen werden, daß Außen- und Inneneffekt vollständig sind, u. zwischen polymerisierten und einfachen Molekülen Gleichgewicht herrscht. Temperaturzunahme stört dieses Gleichgewicht, wobei polymerisierte Moleküle zum Zerfall in einfachere neigen werden. Die Säurekonz. der Holzkohle nimmt daher ab. Sind dagegen Säure u. Holzkohle nur kurze Zeit miteinander in Berührung, so erhöht Temperaturzunahme die Säurekonz. in der Holzkohle etwas. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der sonst nicht vollständige Inneneffekt beschleunigt wird. *Tierkohle* bildet eine Ausnahme; sie entfernt die Säure fast ganz durch Adsorption. Da Holzkohle- u. wss. Phase nicht mischbar sind, kann die Verteilungsformel angewandt werden:

$$C' \text{ Holzkohle} : C \text{ Wasser} = K.$$

Die Normalitätswerte, welche die übereinstimmendsten Werte für K geben, sind je nach der angewandten Holzkohle verschieden. (Chem. News 121. 49. 30/7.) BGG.

Wilhelm Steinkopf und Rudolf Semmig, *Über Trichloracetimidomethyl- und -äthyläther*. Während im allgemeinen Imidoäther nach der PINNERSchen Methode nur in Form ihrer Chlorhydrate durch Einleiten von einem Mol HCl in eine Lsg. von einem Mol Nitril in etwas mehr als einem Mol Alkohol gewonnen werden, stellte STEINKOPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1644; C. 1907. I. 1735) fest, daß Trichloracetnitril ohne Anwendung von HCl in den freien *Trichloracetimidomethyläther* übergeht. Beim Vers., das Chlorhydrat des Äthers darzustellen, wurde statt dessen als Spaltungsprodukt nur Trichloracetamid erhalten. HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2831; C. 1913. II. 1660) gelang es nicht, den freien Imidomethyläther durch Kochen der Komponenten zu gewinnen, sondern war vielmehr der Ansicht, daß die Anwesenheit von HCl für die Rk. nötig wäre, da die B. des Äthers über das Imidchlorid nach der Gleichung:



verlaufen müsse. Bei der Nachprüfung der HOUBENSchen Verss. kommen Vff. zu dem Resultat, daß die Anwesenheit von HCl die Reaktion eher behindern als fördern würde, daß vielmehr katalytische Einflüsse eine ganz erhebliche Rolle spielen, und zwar hat es den Anschein, daß der Amidgehalt des Nitrils wie der Acetongehalt des CH_3OH dabei von besonderer Wichtigkeit sind. Amidfreies Nitril u. acetonfreier Alkohol reagieren nicht. Dagegen reagieren acetonhaltiger CH_3OH sowohl mit amidhaltigem wie mit amidfreiem Nitril u. ebenso acetonfreier CH_3OH mit amidhaltigem Nitril. Bei dem Vers., den *Trichloracetimidäthyläther* darzustellen, zeigte sich, daß reiner A. selbst mit amidhaltigem Nitril nicht reagiert, daß aber bei Zugabe von wenigen Tropfen Aceton sich auch hier die Rk. sowohl mit amidhaltigem wie mit reinem Nitril verwirklichen läßt, wenn auch viel langsamer als mit CH_3OH . — *Trichloracetimidoäthyläther*, $C_4H_5ONCl_3$, Kp.₇₆₀ 74—75°. Riecht terpenartig wie der Methyläther. Schon nach 15 Minuten langem Stehen beginnt Zers. unter Ausscheidung von Krystallen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1149—52. 10/7. [21/4.] Dresden, Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) WEGE.

D. Holde und H. Smelkus, *III. Über Anhydride höherer aliphatischer Fettsäuren*. (II. Mitt. s. Biochem. Ztschr. 108. 317; C. 1920. IV. 627.) Zur Kenntnis der noch wenig untersuchten Anhydride der höheren aliphatischen Fettsäuren (vgl. KRAFFT, ROSINY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3576; C. 1901. I. 300), die vielleicht an Stelle von Speisefetten verwendet werden können, teilen die Vff. folgende Verss. mit: Behandelt man die nach ALBITZKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 31. 103; C. 99. I. 1070) aus den Fettsäuren durch Acetanhydrid bei 150—160° gewonnenen Leinölsäureanhydride mit Wasserdampf, werden diese in Soda ganz l., scheinen also in freie Säuren übergegangen zu sein. Verschiedene Anhydridpräparate (gewonnen aus Ölsäure und Acetanhydrid, bzw. aus K-Salzen von Olinitfettsäuren und $COCl_2$) wurden von $1/10$ — $1/20$ -n. alkoh. NaOH allmählich unter B. von Äthylestern zers.: $R \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot R + C_2H_6O + NaOH = R \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + R \cdot CO_2Na + H_2O$. Es gelang deshalb nicht, freie Säure neben den Anhydriden acidimetrisch zu bestimmen. — Verss., die Schwerlöslichkeit der Anhydride in A. zur Abtrennung von den zugehörigen Säuren zu benutzen (vgl. GRÜN, SCHÖNFELD, Ztschr. f. angew. Ch. 29. 47; C. 1916. I. 836) führten nicht zum Ziel. Es sind zwar Ölsäure und die Säuren des Lein- u. Rüböls noch in A. von 72 Vol.-% l., doch zeigen auch die Anhydride bei Ggw. freier Fettsäuren eine größere Löslichkeit als allein. Auch mit stärkerem A. trat diese Erscheinung ein. — Da die fraglichen Anhydride auch bei 10 mm Druck nicht unzers. übergehen, führt die Dest. nicht zur Trennung der Anhydride von den Säuren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1889—97. 16/10. [31/8.] Staatl. Materialprüfungsamt.) ILBERG.

D. Holde und I. Tacke, *IV. Über die Anhydride höherer aliphatischer Fett-*

säuren. (III. Mitt. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1889; vorst. Ref.) Die Vf. stellen nach ALBITZKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 31. 103; C. 99. I. 1070) die Anhydrierungsprodd. der Fettsäuregemische dar, wie sie durch Verseifung von natürlichen Fetten erhalten werden, und vergleichen jene im Hinblick auf ihre praktische Verwendbarkeit mit den natürlichen Fetten. Die den fl. Fetten entsprechenden Anhydride sind bei 18° salbenartig oder halbfüssig (das des Rüböls krystallinisch), bei 23° fl.; sie schm. höher als die entsprechenden Glyceride, sind viscos-ölig und schwer flüchtig, zers. sich bei der Dest. selbst im hohen Vakuum. Ihre Refraktion gleicht etwa der der Glyceride. Die Präparate waren frei von gemischten, Acetyl enthaltenden Anhydriden (vgl. AUTENRIETH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3187; C. 88. I. 92).

Anhydrid aus Leinölfettsäure. Durch Erhitzen des Fettsäuregemisches mit 0,6 Tln. Acetanhydrid auf 150—160° u. Abdest. des Überschüssigen im Vakuum; das Rohprod. wird durch Schütteln mit Ä. u. Soda von freier Säure befreit. Hellbraunes, bei 20° teilweise erstarrendes Öl, l. in Bzl., Mol.-Gew. ca. 540; $n_D^{20} = 1,4788$; SZ. 104; VZ. ca. 210. Reagiert in A.-Ä. mit $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. NaOH unter B. der Seife und eines Äthylesters, eines gelben Öls von angenehmem Geruch, $n_D^{20} = 1,4740$; D. $^{15} 0,9456$, ll. in 90%ig. A. — *Anhydrid aus Ölsäure.* Hellgelbes, fast geruchloses, bei Zimmertemp. fl. Öl, SZ. 98, Mol.-Gew. 548. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1898 bis 1907. 16/10. [31/8.] Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) ILBERG.

Edmund Knecht und Leonard Thompson, *Herstellung und Eigenschaften hoch oxydierter Cellulose.* Durch Oxydieren von Filtrierpapiercellulose mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. konnte eine *Oxycellulose* erhalten werden, die stärker aldehydische Eigenschaften hat, als die früher hergestellten, scheinend höher oxydiert ist, und in der der Cellulosekomplex wesentliche Spaltungen nicht erfahren hat. Färberische Eigenschaften, Verh. gegen SCHIFFS Reagens, Phenylhydrazin, Alkalien, reduzierende Mittel, NH_3 , Anilin, Hydrazinhydrat, Hydroxylamin, CHN , Disulfit, beim Erhitzen und gegen reduzierbare Salze sind beschrieben. (Journ. Soc. Dyers Colourists 36. 251—55. Okt. Manchester, College of Technology.) SÜVERN.

Wilhelm Steinkopf, *Notiz über das Dicyandimethylsulfid.* Vf. stellt fest, daß das von STEINKOPF, HEROLD und STÖHR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1007; C. 1920. III. 236) beschriebene *Dicyandimethylsulfid* mit dem F. 47,5° bereits früher von N. v. ZWEIGBERGK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3337; C. 1913. I. 149) mit etwas besserer Ausbeute dargestellt und als Thioldiglykolsäurenitril mit dem [F. 45,5—46,5° bezeichnet worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1671. 16/10. 27/7.)] WEGE.

E. J. Hartung, *Einige Eigenschaften des Kupfer-Ferrocyanids.* Zur Erklärung der Wirkung halbdurchlässiger Wände hat man angenommen, daß die halbdurchlässige Wand entweder porös ist und nur Moleküle bestimmter Größe hindurchläßt, oder daß die hindurchdiffundierenden Stoffe sich in dem Material der halbdurchlässigen Wand auflösen, hindurchwandern und auf der anderen Seite wieder abgegeben werden. Vf. untersucht das Verhalten von Kupfer-Ferrocyanid, das dieselbe Beschaffenheit wie in den halbdurchlässigen Wänden hat, gegen Salzlösungen und stellt eine Adsorption fest, die von der Natur des Salzes abhängt. So wird K_2SO_4 aus seinen wss. Lsgg. stärker adsorbiert als KCl. Damit fällt die Ansicht, daß Nichtdurchlässigkeit der Membran mit Nichtadsorption des Salzes verbunden ist. Das K_2SO_4 wird auf der Oberfläche des $Cu_2Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ adsorbiert u. bildet nun einen undurchdringlichen Wall für die Ionen u. Moleküle gleicher Art. Neben der Adsorption wurde auch der Dampfdruck der zu adsorbierenden Salzlsgg. und des kolloiden Kupfer-Ferrocyanids mit dem vorhin beschriebenen (Trans. Faraday Soc. 15. Teil 3. 150; C. 1920. IV. 730) Differential-

tensimeter bestimmt. (Trans. Faraday Soc. 15. Teil 3. 160—77. Juni. Vortrag auf der Faraday-Gesellschaft am 15/12. 1919. Melbourne, Chem. Abt. d. Univ.) J. MEYER.

T. B. Johnson, A. J. Hill und J. J. Donleavy, *Einige Katalysatoren, welche die Reaktion zwischen Anilin und Äthylalkohol beschleunigen*. (Untersuchungen über Amine, VII.) (VI. Mitt. vgl. SHEPARD, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2507; C. 1917. I. 637.) Die Rk. zwischen Äthylalkohol u. Anilin wird durch die Ggw. von Calciumoxyd nicht katalytisch beeinflusst; bei achtstündigem Erhitzen des Gemisches im Autoklaven auf 150—230° bleibt das Anilin unverändert. Durch Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit A. (2,2 Mol.) bei 150° wird hauptsächlich Monoäthylanilin gebildet. Natriumbromid und Kaliumjodid erhöhen die Gesamtausbeute, ebenso Calciumchlorid. Ein großer Überschuß an A. begünstigt in Ggw. von Metallsalzen die Äthylierung. Ohne Einfluß auf die Alkylierung des Anilins sind Kupfer und Kupferoxyd; eine schädliche Wrkg. üben wasserfreie Salzsäure und Cuprochlorid aus, eine günstige Cuprichlorid und Diphenylamin. Die beste Ausbeute an Diäthylanilin wird erhalten, wenn man folgendes Gemisch 8 Stdn. im Autoklaven bei 175—180° erhitzt: 10 g CaCl₂, 5 g CuCl₂, 10 g NaBr, 360 g A., 100 g C₆H₅NH₂·HCl; man kann so Rohausbeuten von 87—91% erhalten. Zinkchlorid ist als Katalysator viel weniger wirksam als CaCl₂. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 636—44. Juli [24./2.] New Haven, Conn. YALE Univ.) BUGGE.

Marc Bridel, *Neue aromatische Arsenverbindungen*. Bericht über die Arbeiten von JACOBS und HEIDELBERGER. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 22. 93—109. 1/8.) Rt.

Zoltán Földi, *Darstellung von einigen Estern der Benzolsulfosäure*. Einen bequemen Weg zur Darst. von Benzolsulfosäureestern fand Vf. in der SCHOTENBAUMANNschen Methode: Das Gemisch des Sulfochlorids und betreffenden A., unter Kühlung Schütteln mit 20—30% NaOH bis zur alkal. Rk. versetzt, wird einige Stdn. geschüttelt. Auch zur Esterifizierung der Halohydrine ist die Anwendung von NaOH brauchbar. — Benzolsulfosäureallylester, C₆H₁₀O₂S, schwach gelblich gefärbtes Öl, das sich bei der Vakuumdest. (15 mm) explosionsartig zersetzt; so erhitzt, zersetzt sich das Öl zwischen 160—170° sehr stürmisch unter starkem Schäumen u. Verharzung; außer mit PAe. und W. mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar, D.¹⁵ 1,166. — Benzolsulfosäure-β-chloräthylester, C₈H₈O₂SCl, aus Glykolechlorhydrin und Benzolsulfochlorid, Kp.₂₀ 184° (unkorr.), farblose Fl. von D.¹⁵ 1,353; mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. — Benzolsulfosäure-β-bromäthylester, C₈H₈O₂SBr, aus Glykolbromhydrin und Benzolsulfochlorid, Kp.₁₈ 185—187°. Farbloses, schwerflüssiges Öl, D.¹⁵ 1,575. — Benzolsulfosäure-β,β'-dichlor-i-propylester, C₉H₁₀O₂SCl₂, aus Glycerin-α,α'-dichlorhydrin und Benzolsulfochlorid, Kp.₂₀ 200—205°; Nadeln aus Bzl.; F. 50°; mit 30% NaOH längere Zeit erhitzt, tritt keine Verseifung ein. Vf. hat nun die Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Esterbindungen — die der Sulfosäure und Haloidsäure — zueinander bestimmt und fand, daß beim Benzolsulfosäure-β-chloräthylester unter der Annahme, daß die Verseifungsprodd., Glykolechlorhydrin und Benzolsulfosäure-β-oxyäthylester, nicht weiter hydrolysiert werden, die Sulfogruppe bei 80° etwa 3,9 mal schneller als die Salzsäureesterbindung, daß beim Benzolsulfosäure-β,β'-dichlor-i-propylester jede der beiden Salzsäureesterbindungen etwa 1,57 mal schneller verseifbar sind als die Sulfosäureesterbindung. Der Festigkeit der Bindung von Chlor und der Benzolsulfogruppe entsprechend, ist zu erwarten, daß der Glykolechlorhydrinester zur Einführung der β-Chloräthylgruppe in phenolische Hydroxyle sehr geeignet, der β,β'-Dichlorhydrinester dagegen unbrauchbar sein wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1836—39. 16/10. [11/6.] Budapest, Lab der Fabrik „Chinoïn“.) PFLÜCKE.

Karl Lederer, *Über Phenyl-o-tolytellurverbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 712; C. 1920. III. 134.) Phenyl-o-tolytelluroniumdibromid, C₁₃H₁₂TeBr₂,

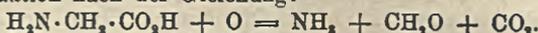
erhalten durch Einw. von *o*-Tolylmagnesiumbromid auf Diphenyltelluroniumdibromid oder durch Rk. zwischen Phenylmagnesiumbromid u. Di-*o*-tolyltelluroniumdibromid, die Trennung der Dibromide geschieht durch fraktionierte Krystallisation; F. bei 154—155° nach dem Umkrystallisieren aus A. und dann aus Toluol; sechsseitige, langgestreckte Täfelchen oder monokline Säulen; ll. in w. Bzl., Toluol, Chlf., CS₂ und in sd. CCl₄; reichlich aber langsam l. in CH₃OH u. A.; wl. in Bzn.; swl. in W. mit saurer Rk. Durch Reduktion mittels Methylmagnesiumjodids entsteht *Phenyl-o-tolyltellurid*, C₆H₅·Te·C₆H₄·CH₃, schwach orangegelb gefärbtes Öl vom Kp.₇₆₀ 212—213°. Das Tellurid vereinigt sich mit Cl, Br u. J zu gut krystallisierenden Salzen; sein Dibromid geht, mit NH₃ behandelt, in das Oxyd über; es gibt mit HgJ ein gut krystallisierendes Quecksilberjodiddoppelsalz; vereinigt sich langsam aber quantitativ mit Jodmethyl zum Methylphenyl-*o*-tolyltelluroniumjodid. — *Phenyl-o-tolyltelluroniumdichlorid*, C₁₃H₁₂TeCl₂; monokline Krystalle vom F. 179—180° aus konz. Toluollsg.; ll. in Bzl., Toluol, Xylol, CS₂ u. CCl₄; sl. in Chlf.; swl. in CH₃OH u. A.; das einmal krystallisierte Prod. ist in Ä. und Bzn. kaum l.; swl. in W. mit saurer Rk. — *Phenyl-o-tolyltelluroniumdijodid*, C₁₃H₁₂TeJ₂, ll. in Bzl., Toluol, Xylol, Chlf. und CS₂; swl. in CCl₄, CH₃OH und A.; wl. in Ä. und Bzn.; unl. in W.; das Jodid erhält man aus konz. Toluollsg. in granatroten Krystallen; erweicht beim mäßig raschen Erhitzen gegen 169° und schm. zwischen 172—173° zu einem dunkelroten Öl. — *Phenyl-o-tolyltelluroniumoxyd*, C₁₃H₁₂TeO; kleine Prismen aus Xylol; erweicht bei 214°, schm. bei 216—217° zu einem trüben Öl, das bei 218° klar und durchsichtig wird, swl. in Bzl. — *Quecksilberjodiddoppelsalz des Phenyl-o-tolyltellurids*, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{Te, HgJ}_2$, gelbe Nadelchen aus A.; erweicht gegen 123° und schm. zwischen 133—134° zu einem orangerot gefärbten Öl; es scheint mit A. zu krystallisieren, wurde jedoch nicht analysiert. — *Methylphenyl-o-tolyltelluroniumjodid*, C₁₄H₁₅TeJ; Nadeln; sl. in Chlf.; unl. in Ä.; es erweicht bei mäßig raschem Erhitzen zwischen 116—117° und schm. bei 119—120° unter Schäumen zu einem gelben Öl, das nicht mehr erstarrt; die Verb. scheint geeignet zu einer Zerlegung in ihre optischen Komponenten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1674—80. 16/10. [26/7.] Prag.)

PFLÜCKE.

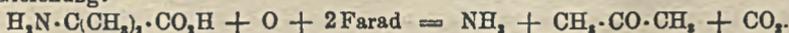
Georg Sachs, *Über die Einwirkung von Mercaptanen und Schwefelwasserstoff auf das o-Chlorquecksilberbenzoylchlorid*. Läßt man auf in Ä. gelöstes *o*-Chlorquecksilberbenzoylchlorid H₂S einwirken, so entsteht *o*-Sulfidquecksilberbenzoylchlorid, C₇H₅O₂Cl₂·SHg₂ = S(Hg·C₆H₄·COCl)₂, ein schwachgelblicher, vollkommen unl. Körper, der mit einer wss. Suspension von HgO geschüttelt oder gekocht keine Rk. gab. Eine Bestätigung, daß der Schwefel an das Hg der organischen Verb. getreten war. Mit der 20-fachen Menge CH₃OH gekocht, färbt sich der Körper schwach unter B. von HgS, Benzoesäuremethylester u. *o*-Chlorquecksilberbenzoesäuremethylester, C₇H₅O₂ClHg, [F. 181,5—182°, SCHRAUTH, SCHÖLLER u. HUETER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 634; C. 1920. I. 777) fanden F. 142—162°], der bei Verseifung mit alkoh. Kali *o*-Oxyquecksilberbenzoesäureanhydrid ergab. — Läßt man hingegen auf in h. Bzl. gel. Chlorquecksilberbenzoylchlorid Äthylmercaptan einwirken, so entsteht unter Entw. von HCl *o*-Chlorquecksilberthiolbenzoesäure, C₇H₅OClS·Hg = C₆H₄(HgCl)·CO·S·C₂H₅, gelblich gefärbte, mkr.-rhombische Blättchen vom F. 142,5—144,5°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. Aceton; läßt sich mit CH₃OH unverändert umkrystallisieren. — *Chlorquecksilberbenzoesäure* oder *Phenylquecksilberchlorid* gaben mit Mercaptan in Acetonlsg., bei Zimmertemp. oder auf dem W.-Bade keine Rk. Hingegen tritt im Einschlußrohr bei 150° Rk. ein; diese führt jedoch nicht zur Mercaptierung dieser Körper, sondern zur Sprengung der Quecksilber-Kohlenstoffbindung unter B. von Äthylmercaptoquecksilberchlorid, C₇H₅ClSHg, silberglänzende Krystalle. Die Reaktionsfähigkeit der Gruppe —HgCl

tritt dem Mercaptan gegenüber sofort ein, wenn man das Na-Salz der Chlorquecksilberbenzoesäure zur Anwendung bringt, es bildet sich glatt *o*-Mercaptoquecksilberbenzoesäure, $C_6H_5O_2SHg$. Die Umsetzung findet also erst statt, wenn der entstehende HCl neutralisiert wird. Die Säure hat den F. 138,5–140° unter B. von schwarzem HgS; l. in Aceton, A., Essigester, weniger l. in Bzl., Ä. u. Chlf. Von Sodalg. wird sie aufgenommen und gibt beim Kochen der Lsg., sowie ihrer Suspension in W. deutlich Mercaptangeruch. — Oxyquecksilberbenzoesäureanhydrid und Thionylchlorid in Rk. gebracht, ergaben *o*-Chlorquecksilberbenzoylchlorid, $C_6H_4OCl_2Hg$, F. 173,5°; während Chlorquecksilberbenzoesäure mit Thionylchlorid nur zu einem ganz geringen Betrage zers. wurde, das gesuchte Chlorid konnte auch nicht in Spuren gefunden werden. — *o*-Mercaptoquecksilberbenzoesäure liefert, mit Thionyl in Rk. gebracht, neben einer geringen, tiefer greifenden Zers. nur Chlorquecksilberbenzoesäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1737–45. 16/10. [30/7.] Wien, II. Chem. Inst. d. Univ.) PELÜCKE.

Fr. Fichter und Max Schmid, *Das Verhalten des Glykokolls und seiner Verwandten bei der elektrochemischen Oxydation*. (Vgl. FICHTER und KRUMMENACHER, Helv. chim. Acta 1. 146; C. 1919. I. 345.) Die Angaben von LILIENFELD (D.R.P. 147943; C. 1904. I. 133; vgl. KÜHLING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1638; C. 1905. I. 1592), nach denen bei der Elektrolyse von Glykokollkupfer glatt Äthylendiamin entstehen soll, erwiesen sich bei der experimentellen Nachprüfung als unrichtig. Die Unters. verschiedener aliphatischer Aminosäuren zeigte, daß in allen Fällen eine weder durch Acylierung der NH_2 -Gruppe, noch durch Alkylierung der benachbarten CH_2 -Gruppe gehemmte Abspaltung von NH_3 , bezw. Amin u. gleichzeitig eine tiefgreifende Zerstörung des Kohlenstoffskeletts eintritt. Beim Glykokoll verläuft die Oxydation nach der Gleichung:



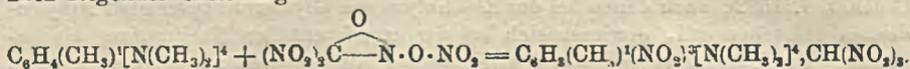
Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Rk. über die entsprechende Persäure verläuft, jedoch ergaben sich keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Perderiv. Alle Angaben über KOLBESche Synthese mit Aminofettsäuren sind aus der Literatur zu streichen. — *Glykokoll* wurde in n. H_2SO_4 an Pt-Anode mit 0,5 Amp./qcm oxydiert. Das entstehende Basengemisch besteht aus NH_3 , Methylamin, Dimethylamin usw., welche ihren Ursprung einer Kondensation des CH_2O mit NH_3 unter dem Einfluß der Stromwärme verdanken, wie besondere Verss. ergaben, und das „Äthylendiamin“ von LILIENFELD darstellen. Ein Teil des CH_2O wird im Verlaufe der Elektrolyse oxydiert. Ganz ähnliche Resultate ergaben Verss. mit Glykokollkupfer nach den Angaben von LILIENFELD. — *Acetursäure*. Bei der Elektrolyse von acetursäurem Natrium, $C_4H_5O_2NNa + 3H_2O$ in konz., mit Acetursäure angesäuert Lsg. mit 0,66 Amp./qcm bei 16° entstehen von Anfang an CO_2 , u. NH_3 , ferner Essigsäure, CH_3O und Ameisensäure. — *Iminodiessigsäure*, in Form ihres II. Na-Salzes mit 0,8 Amp./qcm unter Kühlung elektrolysiert, zerfällt nach der Gleichung: $HN(CH_2 \cdot CO_2H)_2 + 6O + 12 \text{ Farad} = 4CO_2 + NH_3 + 2H_2O$. — *Methyliminodiessigsäure*. Das Na-Salz liefert von Anfang an NH_3 und Methylamin, sowie ein dem völligen oxydativen Abbau entsprechendes Verhältnis zwischen CO_2 u. Basen. — *α -Aminoisobuttersäure*. Die Oxydation verläuft analog der des Glykokolls nach der Gleichung:



α -p-Tolylsulfaminoisobuttersäure, $C_{11}H_{15}O_4NS$, weiße Nadeln vom F. 147°, wird bei der Oxydation in Form des Na-Salzes unter Freiwerden von H_2SO_4 , NH_3 und CO in dem erwarteten Verhältnis tiefgreifend zerstört. — *N-Methyl- α -benzolsulfaminoisobuttersäure*, $C_{11}H_{15}O_4NS$. Aus *α -Benzolsulfaminoisobuttersäure*, $C_{10}H_{13}O_4NS$, Nadeln vom F. 144°, Methyljodid u. NaOH auf dem Wasserbade. Nadeln, F. 171°, wl. in k, ll. in h. W. Oxydation analog der Tolylyverb. — *β -Alanin*. Die Elektro-

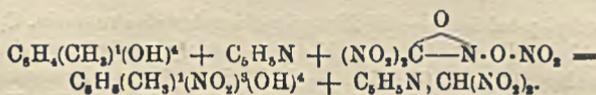
lyse in n. H_2SO_4 mit 0,66 Amp./qcm liefert NH_3 , CO_2 , Essigsäure und CH_2O . — *Benzoyl-β-alanin*, $C_{16}H_{11}O_3N$. Blättchen, F. 119°. Merklich l. in Ä., swl. in Bzn. Wird als Na-Salz vom Strom nur langsam angegriffen, NH_3 tritt von Anfang an auf. (Helv. chim. Acta 3. 704—14. 1/10. [4/9.] Basel, Anst. f. anorg. Ch.) RICHTER.

Erich Schmidt und Heinrich Fischer, *Zur Kenntnis des Tetranitromethans*. II. Mitteilung. *Tetranitromethan als Nitrierungsmittel*. (I. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 400; C. 1919. III. 126.) Nach früheren Unters. wird *Tetranitromethan* durch was. Alkali einerseits in CO_2 und salpetrige Säure (*Kohlensäurespaltung*), andererseits in Nitroform und HNO_3 (*Nitroformspaltung*) zerlegt, und zwar sinkt erstere Spaltung mit zunehmender Alkalikonz. zugunsten der Nitroformspaltung, die sich bei genügend starkem Alkali am Tetranitromethan ausschließlich vollziehen wird. Dem vollständigen Zerfall in Nitroform und HNO_3 unterliegt Tetranitromethan auch bei Ggw. von schwachem Alkali, sobald die Spaltung z. B. in alkoh. oder acetonischer Lsg. verläuft. In diesem Sinne wirkt N-Dimethyl-p-toluidin als schwaches Alkali auf Tetranitromethan in alkoh. Lsg. ein, und zwar erhält man in der Kälte das Nitroformsalz des von PINNOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3041. 30. 3119; C. 96. I. 161. 98. I. 378) dargestellten m-Nitro-N-dimethyltoluidins nach folgender Gleichung:



Die beim Zerfall von Tetranitromethan freiwerdende HNO_3 hat demnach nitrierend gewirkt. Diese Methode ist die erste, die es ermöglicht, in säurefreiem Medium die Nitrogruppe in den aromatischen Kern einzuführen. — *m-Nitro-N-dimethyl-p-toluidin-Nitroform*, $C_{10}H_{13}O_3N_5$, schöne gelbe Krystalle, die sich bei 91—92° unter Rotfärbung u. Gasentw. zers. ll. in CH_3OH , Aceton, Nitrobenzol, w. Bzl., $CHCl_3$, A., Essigester, wl. in Ä., swl. in Lg. Wenig lagerbeständig; nach 2—3 Tagen haben sich die Krystalle in ein braunrotes Öl verwandelt. Für diese u. ähnliche Verbb. erwies sich die Nitroformbestimmung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 400; C. 1919. III. 126) als die einzige Analysenmethode. Es gelang nicht, stimmende Analysenzahlen für C, H, N zu erhalten. Durch Red. mittels Sn und HCl wird die Verb. in das *m-Amino-N-dimethyl-p-toluidin* übergeführt. Durch Behandeln mit Alkali wird das Nitroformsalz in *m-Nitro-N-dimethyl-p-toluidin*, das identisch ist mit der von PINNOW (l. c.) dargestellten Verb., und *Nitroform* gespalten. Aus diesen beiden Komponenten kann das von den Vf. dargestellte m-Nitro-N-dimethyl-p-toluidin synthetisiert werden. Analog der Darst. dieser Verb. wird das *m-Nitro-N-diäthyl-p-toluidin-Nitroform*, $C_{12}H_{17}O_3N_5$, gewonnen. Zersetzungspunkt 91°. Das Äthylderivat, in der gleichen Weise l. wie das Methylderivat, ist lagerbeständiger als dieses. Durch Behandeln mit Alkali wird die Verb. in Nitroform und rot gefärbtes m-Nitro-N-diäthyl-p-toluidin gespalten. — *m-Nitro-N-dimethyl-p-anisidin-Nitroform*, $C_{10}H_{13}O_4N_5$, erhalten aus N-Dimethyl-p-anisidin und Tetranitromethan. Gelbe Krystalle (Zersetzungspunkt 108°), sehr wenig lagerbeständig. Durch Behandeln mit Alkali wird die Verb. in Nitroform und rot gefärbtes m-Nitro-N-dimethyl-p-anisidin gespalten.

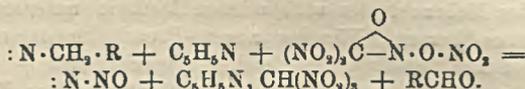
Um zuweilen die Nitrogruppe mittels Tetranitromethan auch in Verbb. nicht-basischen Charakters einzuführen, fügt man zum Reaktionsgemisch z. B. Pyridin, unter dessen Einfluß die Nitrierung erleichtert wird, bezw. erst erfolgt. Diese Base, die unter diesen Bedingungen von HNO_3 nicht angegriffen wird, bindet Nitroform, mit dem es ein schön krystallisierendes Salz liefert. Diese Nitrierungsmethode ähnelt in ihrer Ausführung Acylierungen, die z. B. mit Säureanhydriden bei Ggw. nicht acylierbarer Basen ausgeführt werden. Demnach wird z. B. p-Kresol in *m-Nitro-p-kresol* nach folgender Gleichung übergeführt:



Pyridinnitroform, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4$, gelbe Krystalle, die sich bei 91–92° zers. Ll. in k. Aceton, h. A., Eg., Essigäther, W.; swl. in CHCl_3 , Bzl.; unl. in Ä. Beim Aufbewahren ist die Verb. nicht unverändert haltbar.

Auch Wasserstoff an C-Atomen mit olefinischer Doppelbindung ist mittels Tetranitromethans durch die Nitrogruppe ersetzbar. So erhält man aus Anethol, bezw. Isosafrol, die durch direkte Einw. von HNO_3 bisher nicht erhaltenen β -Nitroverb. β Nitroisosaafrol. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$, erhalten aus 1 Mol. Isosafrol, 1,2 Mol. Pyridin und 1 Mol. Tetranitromethan in acetonsicher Lösung, F. 98°. — β Nitroanethol, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, aus 1 Mol. Anethol, 1,2 Mol. Pyridin und 1 Mol. Tetranitromethan in acetonsicher Lsg., F. 48°. Die Unterrs. werden fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1529–37. 18/9. [12/7.] Berlin, I. Chem. Univ.-Lab.) WEGE.

Erich Schmidt und Heinrich Fischer, *Zur Kenntnis des Tetranitromethans*. III. Mitteilung. *Überführung tertiärer Amine in sekundäre Nitrosamine* (I.) (II. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1529; vorst. Ref.) In der vorstehenden Abhandlung wurde gezeigt, daß tertiäre Basen, wie z. B. *N*-Dimethyl-*p*-toluidin, durch Tetranitromethan in der Kälte im aromatischen Kern nitriert werden. Vollzieht sich aber die Einw. des Tetranitromethans auf tertiäre Amine in der Wärme bei Anwesenheit von Pyridin, so wirkt die beim Zerfall von Tetranitromethan freiwerdende HNO_3 nicht oder nur wenig nitrierend. Vielmehr wird eine an den N gebundene Alkylgruppe als Aldehyd abgespalten und durch die Nitrosozgruppe im Sinne folgender Gleichung ersetzt:



Diese Methode, die es ermöglicht, tertiäre Amine in sekundäre Nitrosamine überzuführen, ist in folgendem auf fettaromatische Amine angewandt worden. Es ergab sich, daß die B. des Nitrosamins mittels Tetranitromethans unabhängig ist vom Vorhandensein oder von der Stellung weiterer Substituenten am Benzolkern. — Versuche. Zur Darst. der Nitrosamine läßt man eine alkoh. Lsg. von 1,1 Mol. Tetranitromethan langsam in eine auf dem Wasserbade unter Rückfluß sd. alkoh. Lsg. von 1 Mol. tertiärem Amin und 1,2–1,5 Mol. Pyridin eintropfen. Das Reaktionsgemisch läßt man sieden bis zum Verschwinden des Geruches nach Tetranitromethan, darauf wird es in einen Scheidetrichter mit 100 ccm W. gegossen und nach Zugabe von ca. 100 ccm gesättigten NaCl Lsg. ausgeäthert. Die äth. Lsg. wird nach Zusatz von 100 ccm gesättigter NaCl-Lsg. und 2–5 g K_2CO_3 mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Ausäthern des Destillats hinterläßt die gewaschene äther. Lsg. nach dem Abdestillieren des Ä. im Vakuum das Nitrosamin — *N*-Methylphenylnitrosamin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2$, aus *N*-Dimethylanilin. Als Nebenprod. bildet sich das *p*-Nitromethylphenylnitrosamin. — *N*-Äthylphenylnitrosamin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_2$, aus *N*-Diäthylanilin. Als Nebenprod. bildet sich das *p*-Nitroäthylphenylnitrosamin. — *N*-Methyl-*o*-tolylnitrosamin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$, aus *N*-Dimethyl-*o*-toluidin. — *N*-Äthyl-*o*-tolylnitrosamin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_2$, aus Diäthyl-*o*-toluidin. — *N*-Methyl-*o*-chlorphenylnitrosamin, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_2$, aus *N*-Dimethyl-*o*-chloranilin, Kp. 1,2 89°. — *N*-Methyl-*o*-anisylnitrosamin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, aus *N*-Dimethyl-*o*-anisidin. Als Nebenprod. bildet sich das in Ä. wl. *p*-Nitro-*N*-methyl-*o*-anisylnitrosamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NO}_2$. — *N*-Methyl-*m*-chlorphenylnitrosamin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2$, aus *N*-Dimethyl-*m*-toluidin, Kp. 1,0 89–90°. — *N*-Methyl-*p*-tolylnitrosamin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$, aus *N*-Dimethyl-*p*-toluidin. Als Nebenprod. bildet sich

m-Nitro-N-dimethyl-p-toluidin. — *N-Methyl-p-chlorphenylnitrosamin*, $C_7H_7ON_2Cl$, aus N-Dimethyl-p-chloranilin, F. 51° . — *N-Äthyl-p-chlorphenylnitrosamin*, $C_8H_9ON_2Cl$, aus Diäthyl-p-chloranilin, F. $60-61^\circ$. — *N-Methyl-1,3,4-xylylnitrosamin*, $C_9H_{11}ON_2$, $= (CH_3)_2^{1,3} \cdot C_6H_3 \cdot [N(NO)CH_2]^4$, aus N-Dimethyl-1,3,4-xylylidin. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1537—44. 18/9. [12/7.] Berlin, I. Chem. Univ.-Lab.)

WEGE.

A. Skita, *Über die geometrische Isomerie der Polymethylene*. Bei der Red. von Doppelbindungen in mehrfach substituierten Ringen ist die Möglichkeit zur B. von cis-trans-Stereoisomeren gegeben (vgl. SKITA, BERENDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 519; C. **1919**. III. 266). Nach v. AUWERS (LIEBIGS Ann. **420**. 91; C. **1920**. I. 631) ist es, wenigstens bei hydrocyclischen KW-stoffen u. Alkoholen, sehr wahrscheinlich, daß sich die cis-Formen infolge dichter Anordnung der Substituenten im Molekül durch größere Dichte, größeren Brechungsindex und kleinere Molrefraktion von den trans-Formen unterscheiden. Unter Ausnutzung dieser Unterscheidungsmerkmale gelangt Vf. zu dem Resultat, daß bei der Reduktion von Doppelbindungen in saurer Lsg., z. B. bei der katalytischen Platinred., das Entstehen der cis-Formen begünstigt ist, während in alkalischen und neutralen Medien die B. der trans-Formen leichter erfolgt. Bis jetzt ist diese Gesetzmäßigkeit an KW-stoffen, Alkoholen und Aminen geprüft.

Ausgangprod. war *as-Pseudocumidin* (1-Amino-2,4,5-trimethylbenzol), das bei der katalytischen Hydrierung mit kolloidalem Pt in stark saurer Lsg. 1-Amino-2,4,5-trimethylcyclohexan liefert. Von dem zugrunde liegenden KW-stoff, 1,2,4-Trimethylcyclohexan, sind (abgesehen von optischer Isomerie) 4 Stereoisomere denkbar, woraus sich 8 Möglichkeiten für die Base ergeben; in bezug auf Stellung der Aminogruppe zu der Mehrzahl der vorhandenen Methylene unterscheiden sich diese in 4 cis- und 4 trans-Formen. Für das aus *as-Pseudocumidin* erhaltene 1-Oxy-2,4,5-trimethylcyclohexan bestehen die gleichen Möglichkeiten. — Nach ihren Konstanten, zum Teil auch nach ihrem Verhalten (vgl. SKITA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4167; C. **1907**. II. 2047) sind cis-Formen: Das 1,2,4-Trimethylcyclohexan, erhalten durch Hydrierung von *as-Pseudocumidin* mit kolloidalem Pt; das beim gleichen Prozeß als Hauptprod. entstehende 1-Oxy-2,4,5-trimethylcyclohexan; das aus diesem durch Oxydation entstehende 2,4,5-Trimethylcyclohexanon-(1) (in bezug auf Stellung der Methylene); das 1-Amino-2,4,5-trimethylcyclohexan aus dem Oxim des cis-2,4,5-Trimethylcyclohexanons-(1) durch Red. in saurer Lsg. (cis-1-Amino-2,4,5-trimethylcyclohexan); das 1-Oxy-2,4,5-trimethylcyclohexan aus cis-2,4,5-Trimethylcyclohexanon-(1) durch Red. in saurer Lsg. (cis-1-Oxy-cis-2,4,5-trimethylcyclohexan, identisch mit dem aus *Pseudocumidin* durch katalytische Hydrierung in saurer Lsg. erhaltene Alkohol) die gleiche Verb. entsteht aus cis-1-Amino-2,4,5-trimethylcyclohexan mit HNO_2 , so daß also bei dieser Rk. eine Umlagerung der cis- in eine trans-Form, ähnlich der WALDENschen Umkehrung, nicht erfolgt ist. — Als trans-Formen erwiesen sich: nach der SABATIERSchen Reduktionsmethode mit Ni als Katalysator (v. A., a. a. O.) dargestellte 1,2,4-Trimethylcyclohexan und 1-Oxy-2,4,5-trimethylcyclohexan, sowie das 2,4,5-Trimethylcyclohexanon-(1) aus letzterem; trans-1-Amino-cis-2,4,5-trimethylcyclohexan, dargestellt durch Red. des Oxims des cis-2,4,5-Trimethylcyclohexanons-(1) mit Na und A.; trans-1-Oxy-cis-2,4,5-trimethylcyclohexan, dargestellt aus cis-2,4,5-Trimethylcyclohexanon-(1) aus Na und A., nicht identisch mit dem aus *Pseudocumidin* nach SABATIER erhaltenen Alkohol; letzterer ist als ein 1-Oxy-trans-2,4,5-trimethylcyclohexan zu bezeichnen, aus dem durch Oxydation das trans-2,4,5-Trimethylcyclohexanon-(1) entsteht. Die Isomerie der mit kolloidalem Pt u. mit Ni erhaltenen Alkohole beruht demnach nicht auf der verschiedenen Lage der OH-Gruppen, sondern ist durch ungleiche Lagerung der Methylene bedingt. — Bei der katalytischen Hydrierung des

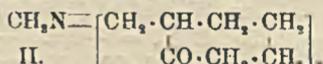
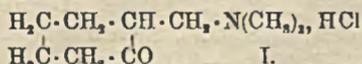
as-Pseudocumidins entsteht als Nebenprod. eine zweite cis-Form, deren Isomerie ebenfalls durch andere Stellung der Methylene bedingt ist.

Versuche (mit Wilhelm Hennenbruch, die physikalischen Konstanten bestimmt durch v. Auwers). Hydriert man 50 g as-Pseudocumidin (aus as-Pseudocumidin und HNO_3) in einem Gemisch von 120 ccm Eg., 40 ccm kolloidaler Pt-Lsg. (0,5% Pt), 25 ccm 10%ig. H_2PtCl_6 , 46 ccm 10%ig. Gummi arabicum-Lsg. und 20 ccm W. bei Zimmertemp. und einem Überdruck von 1–3 Atm. H erschöpfend (2 Stdn.), so entstehen außer Oxyverb. 45% KW-stoff, während man 75% A. und 20% KW-stoff erhält, wenn man nach Absorption der theoretischen Menge H abbricht. — *cis-1,2,4-Trimethylcyclohexan*, C_9H_{18} , Kp_{11} 33°, Kp_{760} 144,8–145,8° (korr.); D_{20}^{20} 0,790, $n_D^{20} = 1,434$, $E_{\Sigma_D} = +0,04$. — *cis-1-Oxy-cis-2,4,5-trimethylcyclohexan*, Kp_{17} 84°, Kp_{760} 191–193° (korr.); D_{20}^{20} 0,912, $n_D^{20} = 1,463$, $E_{\Sigma_D} = -0,11$. *Phenylurethan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, Krystalle (aus A.), F. 83,5°. — *cis-2,4,5-Trimethylcyclohexanon-(1)*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$, aus der Oxyverb. mit BECKMANN'Scher Mischung unter 70°, dann auf dem Wasserbad (1 Stde.); Ausbeute 89%. $Kp.$ 193° (korr.), D_{20}^{20} 0,905, $n_D^{20} = 1,450$, $E_{\Sigma_D} = +0,02$. — *Semicarbazone*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}_3$, Nadeln (aus A.), F. 204°. — *Oxim*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$, Krystalle (aus A.), F. 105°. — Das Keton liefert mit kolloidalem Pt und H in Essig-Salzsäure bei Ggw. von Gummi arabicum *cis-1-Oxy-cis-2,4,5-trimethylcyclohexan*, dagegen mit Na und wss. Ä. *trans-1-Oxy-cis-2,4,5-trimethylcyclohexan*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, Kp_{35} 112°, Kp_{760} 196° (korr.), D_{20}^{20} 0,906, $n_D^{20} = 1,461$, $E_{\Sigma_D} = -0,03$. *Phenylurethan*, Krystalle (aus A.), F. 95°. *Saurer Phthal säureester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4$, Krystalle (aus Ä.-Lg.), F. 81–83,5°.

as-Pseudocumidin (Krystalle aus A., F. 68°, $Kp.$ 232–235°; Benzoylverb., Krystalle, F. 171°; Acetylverb., Krystalle aus A., F. 161–162°) liefert bei der (exotherm verlaufenden) Hydrierung mit kolloidalem Pt in Essig-Salzsäure-Gummilsg. (55°, 2 Atm. Überdruck, 2 Stdn.) *cis-1-Amino-cis-2,4,5-trimethylcyclohexan*, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$; Ausbeute 85%. Kp_{17} 74°, Kp_{760} 190,5–191° (korr.), D_{20}^{20} 0,864, $n_D^{20} = 1,462$, $E_{\Sigma_D} = -0,13$; absorbiert CO_2 aus der Luft unter B. eines festen Carbonats. — *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4$, Krystalle (aus A.), sintert bei 208°, F. 212°. — $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}\cdot\text{HCl}$, hygroskopische Krystalle (aus wenig A.-Ä.), F. 227–228°. — *d- α -Bromcampher- π -sulfosaures Salz*, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{BrS}$, Nadeln (aus A.), F. 171,5°. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}$, Nadeln (aus Essigester), F. 100°. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ON}$, Krystalle (aus A. oder Eg.), F. 107,5–108°. — Phenylharnstoff, Öl. — *Phenylthioharnstoff*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$, Nadeln (aus A.), F. 164°. — *cis-1-Amino-cis-2,4,5-trimethylcyclohexan* entsteht auch durch Reduktion des *cis-2,4,5-Trimethylcyclohexanon-1-oxims* mit Na-Amalgam und Eg. in absol. A. oder durch Hydrierung mit kolloidalem Pt in Essig-Salzsäure-Gummilsg. (Hier anscheinend Lücke im Original. D. Ref.) — Red. des *cis-2,4,5-Trimethylcyclohexanon-(1)-oxims* mit Na und A. führt zur B. von *trans-1-Amino-cis-2,4,5-trimethylcyclohexan*, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$; riecht coniinartig, erstarrt zu Krystallen vom F. 21°, $Kp.$ 187–188°, D_{20}^{20} 0,857, $n_D^{20} = 1,458$, $E_{\Sigma_D} = -0,09$. — *Pikrat*, F. 187,5°. — $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}\cdot\text{HCl}$, Krystalle (aus W. oder A.-Ä.), verkohlt bei 260°. — *d- α -Bromcampher- π -sulfosaures Salz*, Krystalle (aus Bzl.-Ä.-Lg., besser aus 1,2,4-Trimethylcyclohexan), zers. sich ab 205°, verkohlt bei 210°. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ON}$, Nadeln (aus verd. A. oder Essigsäure), F. 174,5°. — *Phenylharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ON}_2$, Nadeln (aus Ä.), F. 169°. — *Phenylthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$, Krystalle (aus A. oder Ä.), F. 169°. — Durch 12-stdg. Kochen des HCl -Salzes des *trans-1-Amino-cis-2,4,5-trimethylcyclohexans* mit wss. NaNO_2 entsteht neben etwas 1,2,4-Trimethylcyclohexen ($Kp.$ 149°) das *trans-1-Oxy-2,4,5-trimethylcyclohexan*. — Nach der Hydrierung des as-Pseudocumidins mit kolloidalem Pt erhält man aus den Mutterlaugen des *cis-1-Amino-cis-2,4,5-trimethylcyclohexanpikrats* geringe Mengen (5%) eines *Pikrats* vom F. 153° (aus Aceton); daraus *cis-1-Amino-cis-trans-2,4,5-trimethylcyclohexan*, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$: $Kp.$ 181–182° (korr.). — *Phenylthioharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$,

Krystalle (aus Aceton und W.), F. 110°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1792—1806. 18/10. [12/7.] Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Inst.) HÖHN.

C. Mannich und R. Braun, *Über die Synthese von β -Ketobasen aus Aminsalzen, Formaldehyd und Cyclohexanon.* (Vgl. MANNICH, Arch. der Pharm. 255. 261; C. 1917. II. 279.) Aus Cyclohexanon, CH_2O -Lsg. und $(\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ läßt sich durch kurzes Erwärmen in recht guter Ausbeute das *salzsaure Salz* (I.) gewinnen. Komplizierter ist die Rk., die sich zwischen $\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, CH_2O u. Cyclohexanon abspielt; als basischer Bestandteil wurde nur die *β -Ketobase* (II.) isoliert. Daneben konnten 2 N-freie Kondensationsprodd. aus Cyclohexanon u. CH_2O gefaßt werden. Auch NH_4Cl kondensiert sich in wss. Lsg. mit CH_2O u. Cyclohexanon zu *β -Ketobasen*. Aus dem ziemlich komplizierten Reaktionsgemisch läßt sich ohne Schwierigkeiten die krystallisierbare *Base* $\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_9 : \text{O})_2$ (1,2) herausarbeiten, welche durch Zusammentritt von 7 Mol. — 1 Mol. NH_4Cl , je 3 Mol. CH_2O u. Cyclohexanon — entstanden ist.

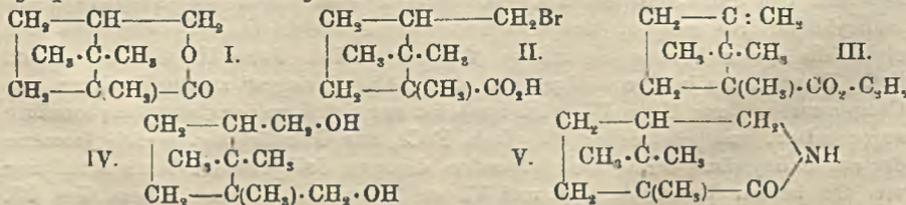


Versuche. *Dimethylaminomethyl-(2)-cyclohexanon-(1)-hydrochlorid* (I.), $\text{C}_9\text{H}_{18}\cdot\text{ONCl}$. 49 g Cyclohexanon ($\frac{1}{2}$ Mol.), 9 g CH_2O -Lsg. ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 9 g $(\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ ($\frac{1}{10}$ Mol.) erwärmt man, bis nach etwa 5 Min. die Rk. eintritt. Nach dem Abkühlen 50 ccm W. zugesetzt, ausgeäthert, die wss. Lsg. im Vakuum zur Krystallisation eingedampft. Ll. in W., A., CH_3OH , Chlf. und Aceton. Es ist hygroskopisch. Aus einer Mischung aus 1 Tl. A. und 4 Tln. Aceton weiße Krystallschuppen, F. 152°. — *Pikrat*. Hellgelbe, konzentrisch geordnete Nadeln, F. 149°. — *Perchlorat*. Derbe, ziemlich l. Krystalle, F. 156°. — *Golddoppelsalz*. Gelbe Prismen, F. 132°. — Die *freie Base* bildet eine wasserhelle, in W. mäßig l. Fl. von basischem Geruch. Kp_{15} gegen 100°. Sie ist nicht lange haltbar; denn schon binnen 8 Tagen bilden sich reichlich höher sd. Prodd. — *Salzsaures Salz des Oxims*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Cl}$. Sehr zerfließlich. Aus der 10-fachen Menge einer Mischung von 1 Tl. A. und 20 Tln. Aceton Säulen, F. 158°. — *Cyanhydrin*. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ Hydrochlorid + KCN. Breite Nadeln aus stark verd. A., F. 55°. Ll. in Aceton, Ä. und A., wl. in PAe. und Bzl. — *Jodmethylat*. So unbeständig, daß es nicht rein erhalten werden konnte. — Die Oxydation des Dimethylaminomethylcyclohexanons mit KMnO_4 -Lsg. oder HNO_x führt zu Adipinsäure. — *Dimethylaminomethyl-(2)-cyclohexanol-(1)*. Reduktion der Ketobase in äth. Lsg. mit aktiviertem Al. Farbloses, beständiges Öl. Kp_{15} 108°. — Das *salzsaure Salz* bildet weiße Krystallschuppen, F. 160°. — Das *Pikrat* ist ll. — Der *Essigsäureester* bildet ein farbloses Öl, Kp_{15} 136°. Sein hygroskopisches *salzsaures Salz* schm. bei 141°. — *Benzoessäureester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{NCl}$. Zähes Öl. Sein *salzsaures Salz* krystallisiert schön in Nadeln, F. 220°. Es ist ein sehr kräftiges Lokalanästheticum, zugleich aber ziemlich giftig. — Kondensation von $\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ ($\frac{1}{2}$ Mol.), CH_2O (1 Mol.) und Cyclohexanon (2 Mol.). Die Rk. verläuft ziemlich kompliziert, so daß mehrere Substanzen nebeneinander entstehen, von denen 3 in reinem Zustand isoliert werden konnten. a) Ein N-freies Keton, das sich als *Methylen-(2)-cyclohexanon-(1)* erwies. Kp_{15} 65°. Kräftig riechendes Öl. — *Semicarbazon*. Schuppen, F. 195°. — b) Der *Äther des Oxymethyl-(2)-cyclohexanons*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Aus A. oder Ä. hübsche Säulen, F. 149°. Er entsteht auch als Nebenprod. bei der Kondensation von $(\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$, CH_2O und Cyclohexanon, wenn man den Ansatz zu stark erwärmt. Gibt ein Semicarbazon. *Bisphenylhydraron*, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{ON}_4$. Aus Xylol krystallisiert es mit dem F. 191°. — c) *Bis-[cyclohexanonylmethyl-(1,2)]methylamin* (II.), $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$. Aus A. schöne Nadeln, F. 172°. Swl. in W., wl. in Ä., ll. in A. und CH_3OH und in Chlf. Ihr *salzsaures Salz* ist sehr hygroskopisch, Gold- und Pt-Doppelsalze sind

schön krystallisiert. Das *Pikrat* (aus A.) bildet gelbe Nadeln, F. 175°. — *Jodmethylat*, $C_{16}H_{23}O_2NJ$. Aus W. ansehnliche, quadratische Krystalle, F. 144°; sll. in A. — Beim Kochen von NH_4Cl ($\frac{1}{30}$ Mol.), CH_2O ($\frac{2}{10}$ Mol.) und Cyclohexanon ($\frac{4}{20}$ Mol.) trat nach einigen Min. lebhaftere Rk. ein. Die im Vakuum eingedampfte, wss. Lsg. hinterließ eine von Krystallen durchsetzte zähe M., die auf Ton gestrichen wurde. Das so erhaltene *salzsaure Salz*, $C_{16}H_{23}O_2NCl$, wurde aus Aceton in derben, weißen Krystallen, F. 110°, erhalten. Sll. in W., A. und CH_2OH . —

Die *freie Base*, *Tris*-[cyclohexanonylmethyl-(1,2)]-amin (s. nebenst. Formel), wird aus Ä. in feinen, weichen, bei 119° schm. Krystallschuppen erhalten; sll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1874—80. 16/10. [8/9.] Univ. Frankfurt a/M., Pharmaz.-chem. Lab.) SONN.

H. Rupe und A. Jäggi, *Über Reaktionen mit α -Campholid und Bromcampholsäureester*. α -Campholid (I.) wurde aus Camphersäureanhydrid durch Hydrierung über Ni nach SABATIER u. SENDERENS bei 220—240° in einer Ausbeute von 98% der Theorie dargestellt. Nadeln aus Lg., F. 210—211°. Bei höherer Temp. u. zu langsamer H-Zufuhr entstehen neben Campholid CO_2 und verschiedene KW.stoffe C_8H_{16} . — *Bromcampholsäure* (II.). Durch Sättigen einer Lsg. von Campholid in Eg. mit HBr; Ausbeute 80% der Theorie. Tafeln aus Ä. oder Essigester, Blättchen aus CH_3OH , F. 177° (Zers.), ll. in Ä., A., Bzl., Essigester, wl. in Lg., unl. in W. Die anfangs klare Lsg. in Soda trübt sich bald durch Ausscheidung von Campholid. — *Chlorid*, $C_{10}H_{16}OClBr$. In 97%ig. Ausbeute aus der Säure und $SOCl_2$. Derbe Krystalle von monoklinem Habitus aus Bzl., F. 57,5°, Kp.₁₁ 142°. — *Amid*, $C_{10}H_{16}ONBr$. Nadelchen, F. 207°, ll. in W., A., Aceton, wl. in Ä., Bzl., Chlf. und Essigester. — *Anilid*, $C_{10}H_{16}ONBr$. Nadelchen aus Ä., F. 142°, ll. in A., Chlf., Essigester, wl. in Ä., Bzl., Lg., unl. in W. — *Phenylhydrazid*, $C_{16}H_{23}ON_2Br$. Nadelchen aus Ä. oder Bzn., F. 150—151°, ll. in A., wl. in Ä., Lg., Chlf., Bzl., unl. in W. — *Methylester*, $C_{11}H_{19}O_2Br$. Aus dem Chlorid und CH_3OH ; Ausbeute 82% der Theorie. Nach Campher u. Pfeffer riechendes Öl, das sich fettig anfühlt, Kp.₁₅ 139°. — *Äthylester*, $C_{12}H_{21}O_2Br$. Farbloses Öl, das in Eis erstarrt und bei 9—10° schm. Kp.₁₅ 142—143°. — *Phenylester*, $C_{16}H_{21}O_2Br$. Aus dem Chlorid u. Phenol in Ggw. von Bzl. und K_2CO_3 auf dem Wasserbade; Ausbeute 85% der Theorie. Platten aus Bzn., F. 46—47°, Kp.₁₁ 204°. — *Bromcampholsäuremethylester* reagiert mit Mg nur in Bzl. in Ggw. von Dimethylanilin unter Zugabe von etwas aktiviertem Mg und CH_2J . Die entstandene Mg-Verb. ließ sich zu synthetischen Verss. nicht verwenden. Mit Benzylmagnesiumchlorid in Ä. entsteht *1,2,2-Trimethyl-3-phenäthylcyclopentan-1-benzylketon* (?), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_5H_{14} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Blätter aus A., F. 119°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., l. in Bzn., zwl. in A. — *1,2,2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-1-carbonsäureäthylester* (III.) Während Bromcampholsäureester durch

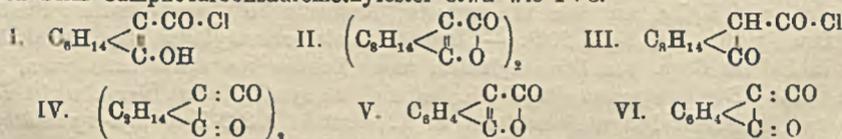


Erwärmen mit Anilin, Dimethylanilin oder Chinolin in Campholid verwandelt wird, wird beim Kochen mit alkob. $NaOC_2H_5$ auf dem Wasserbade nur HBr abgespalten. Farbloses Öl von aromatischem Geruch. Kp.₁₅ 93°, D.₄²⁰ 0,9466, $[\alpha]_D^{20} = 20,62^\circ$; $[\alpha]_D^{30} = 26,73^\circ$; $[\alpha]_{H_2}^{20} = 31,57^\circ$; $[\alpha]_F^{30} = 41,24^\circ$. In 10%ig. Bzl.-Lsg. ist $[\alpha]_D^{20} = 12,99^\circ$; $[\alpha]_D^{30} = 16,38^\circ$; $[\alpha]_{H_2}^{20} = 18,97^\circ$; $[\alpha]_F^{30} = 25,41^\circ$. $n_D = 1,45575$.

$n_D = 1,45773$; $n_B = 1,46466$; $n_Y = 1,47005$. Mit Eg.-HBr entsteht Bromcamphol-säureester, mit Br in Chlf. eine Verb. $C_{13}H_{19}O_2Br$. Nadelchen oder Blättchen aus Bzn., F. 149°. — 1,2,2-Trimethylcyclopentandimethanol-1,3 (IV). Aus Campholid durch Na und A. Zentimeterlange Nadeln aus Lg.; Ausbeute 67%, der Theorie, F. 130°, Kp., 151—154°, zll. in A. u. Ä., zwl. in Bzl. und Chlf., swl. in k. Lg. — α -Camphidon (V). In 91%ig. Ausbeute aus α -Campholid und Zinkchloridammoniak bei 150—160° im Rohr. Nadelchen aus Bzn., F. 233°. Pikrat. Gelbe Nadelchen, F. 191—192°. Nitrosamin, gelbe Nadelchen aus Lg., F. 127°. — *Camphidin*,

$C_8H_{14} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2$. Durch Erhitzen des oben erwähnten Glykols mit Zinkchlorid-ammoniak auf 150—160° im Rohr. Farnkrautartige Kryställchen (durch Sublimation) von starkem, an Campher und Basen erinnerndem Geruch, F. 182°, sl. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Lg. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. (Helv. chim. Acta 3. 654 bis 668. 1/10. [4/9.] Basel, Anstalt f. anorg. Ch.) RICHTER.

G. Schroeter, Über die Beziehungen zwischen den dimeren Ketenen und dem 1,3-Cyclobutandion und seinen Derivaten. Auch in den letzten STAUDINGERSchen Arbeiten (vgl. STAUDINGER, SCHOTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1105; C. 1920. III. 545) findet sich keine Tatsache, die für die Auffassung der dimeren Ketene als 1,3-Cyclobutandione spricht, während sehr gewichtige Tatsachen gegen diese Auffassung sprechen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2697; C. 1917. I. 173). Die beiden dimeren Camphoketene verhalten sich nicht wie cis-trans-, sondern wie Keto-Enol-Isomere; für letztere Auffassung spricht u. a. der große Unterschied der optischen Drehungen. — Camphocarbonsäuremethylester zeigt in 0,3—3%ig. Bzl.-Lsg., also als reine Ketoform, den Mittelwert $[\alpha]_D = +18,40^\circ$. In anderen Mitteln befinden sich Keto- und Enolform in einem Gleichgewicht, das sich erst mit der Zeit, schneller mit Hilfe beschleunigender Katalysatoren (Piperidin) konstant einstellt; $[\alpha]_D^{20} = +59,58^\circ$ (in A.), $+59,00^\circ$ (in Essigester), $+54,39^\circ$ (in Ä.), $+62,66^\circ$ (in Aceton), $+62,35^\circ$ (in Chlf.). Die durch Aufsg. der äquivalenten Menge Na völlig enolisierte Bzl.-Lsg. zeigt den Wert $[\alpha]_D = +157,9^\circ$, der allmählich etwas abfällt; letzteres ist auch nach völliger Enolisation in Bzl. oder A. mit alkoh. Na-Äthylat der Fall. Die Drehung der Keto- zu der der Enolform enthält sich demnach beim Camphocarbonsäuremethylester etwa wie 1 : 8.



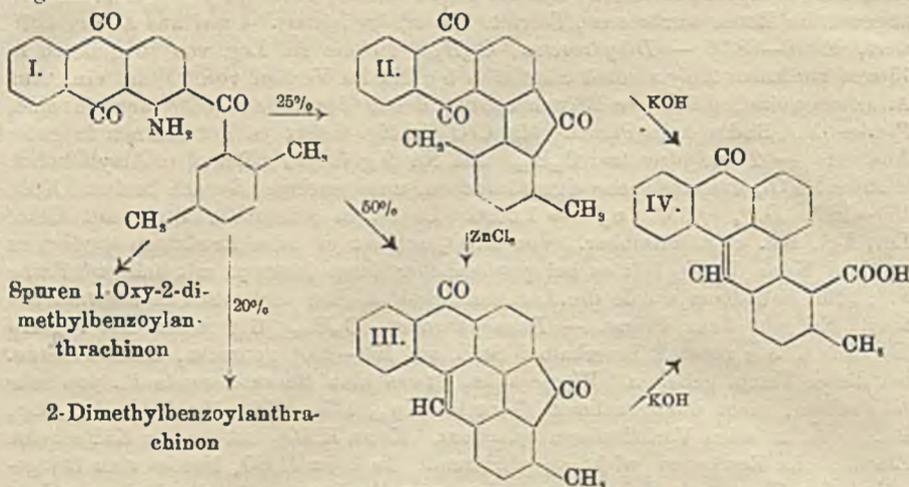
B. und Verf. der beiden dimeren Camphocarbonsäureanhydride sind dann so zu erklären, daß sich Camphocarbonsäurechlorid bis zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den Formen I. und III. enolisiert; I. gibt durch HCl-Abspaltung ein „salicylid“-artiges inneres, sich dimerisierendes Anhydrid II., III. liefert das sich gleichfalls dimerisierende eigentliche β -Ketoketen IV. Form II. gibt mit alkoh. $FeCl_3$ Blaufärbung infolge Aufspaltung des „Salicylidringes“ zu der Enolform der Camphocarbonsäure, Form IV. wird zunächst zur Ketoform der Camphocarbonsäure aufgespalten, und gibt daher mit alkoh. $FeCl_3$ nur Grünfärbung. — Die Isomerie der aus Salicylsäure direkt sich bildenden, dimeren *Salicylide* ist durch Ableitung von den beiden Grundformen V. und VI. erklärbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1917—25. 16/10. [30/8.] Berlin, Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) HÖHN.

Arthuri J. Virtanen, Über die Beziehung des Retens zu Harzsäuren, sowie über hydrierte Retene. Um festzustellen, ob aus den Harzsäuren hydrierte Retene oder methylierte Retene u. welche von ihnen entstehen, hat Vf. Hydrierungen des Retens ausgeführt. Unter Anwendung von Na u. Amylalkohol, bezw. HJ u. rotem

P in verschiedenen Mengen u. bei verschiedenen Temp. ist es ihm gelungen, folgende neue Hydrierungsprodd. darzustellen: *Dihydroreten*, *Hexahydroreten*, *Octahydroreten* u. *Dekahydroreten*. Außerdem hat er *Tetra-* u. *Dodekahydroreten* bereitet u. ihre physikalischen Konstanten bestimmt. Allen hydrierten Retenen, Tetrahydroreten ausgenommen, ist eigen, daß sie gegen KMnO_4 gesättigt erscheinen. — Das angewandte Reten wurde aus „Teerfett“ (Teertalg) isoliert. 4 mal aus A. krystallisiert, F. 98—98,5°. — *Dihydroreten*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$. In die sd. Lsg. von 10 g Reten in 75 cm trockenem Amylalkohol trägt man 5 g Na im Verlauf von 2 Stdn. ein. Aus A. schneeweiße, glänzende Blättchen, die denen des Retens sehr ähnlich sind, F. 64—65°. Bildet kein Pikrat. Mit CrO_3 in Eg. liefert es Retenchinon in guter Ausbeute. — *Tetrahydroreten*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$. Mit Na (9 g für 10 g Reten) u. Amylalkohol. Gelbweißes Öl, das einen sehr eigentümlichen, unangenehmen Geruch besitzt. Kp_{10} 180—183°. D_4^{20} 1,0057. $n_D^{20} = 1,5606$. Es ist in jedem Verhältnis mit Chlf., Lg., Eg., Bzl. u. Ä. mischbar. Von HNO_3 scheint es beim Erwärmen nitriert zu werden. Konz. H_2SO_4 löst es bei gewöhnlicher Temp. langsam mit hellroter Farbe auf; beim Erwärmen wurde die Lsg. dunkelrot u. ging schließlich in schwarzgrau über. Es gibt kein Pikrat. — *Hexahydroreten*, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$. 6 g Reten mit 7 g HJ (D. 1,96) u. 3 g rotem P innerhalb 3 Stdn. auf 190—200° gebracht, dann 10 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Wasserhelle, etwas blau fluoreszierende Fl. von sehr schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Kp_{10} 175—177°. Mit Chlf., Lg., Eg., Bzl. u. Ä. in allen Verhältnissen mischbar. Konz. HNO_3 hat in der Kälte keine Einw., beim Erwärmen wirkt sie nitrierend. In konz. H_2SO_4 löst es sich bei gewöhnlicher Temp. mit tiefbrauner Farbe, beim Erwärmen geht die Farbe der Lsg. in Braunschwarz über. Ein Pikrat ließ sich nicht darstellen. D_4^{20} 0,9802. $n_D^{20} = 1,54770$. — *Octahydroreten*, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}$. 6 g Reten mit 7 g HJ (D. 1,96) u. 3 g rotem P im Verlaufe von 4 Stdn. auf 240° erhitzt, 10 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Wasserhelle Fl. von ziemlich angenehmem Geruch. Kp_{10} 163—165°. In allen Verhältnissen mit den früher erwähnten Lösungsmitteln mischbar. Von konz. HNO_3 wird es in der Kälte nicht angegriffen, in der Hitze nitriert. Von konz. H_2SO_4 wird es bei gewöhnlicher Temp. allmählich gelöst. Es entsteht eine braunrote Farbe, die in durchgehendem Lichte tiefrot erscheint. Beim Erwärmen wird die Lsg. schließlich schwarzgrau. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. D_4^{20} 0,9578. $n_D^{20} = 1,53020$. — *Dekahydroreten*, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$. 6 g Reten mit 7 g HJ (D. 1,96) u. 3 g rotem P im Verlaufe von 4 Stdn. auf 285° erhitzt, dann 10 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Wasserhelle, nach Petroleum riechende Fl., Kp_{10} 155 bis 158°. Mit den erwähnten Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar. Von konz. HNO_3 wird es in der Hitze nitriert. Konz. H_2SO_4 löst es unter gleichzeitiger Braunfärbung auf. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. D_4^{20} 0,9342. $n_D^{20} = 1,51501$. — *Dodekahydroreten*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$. 3 g Reten mit 14 g HJ (D. 1,70) u. 5 g rotem P im Verlaufe von 4 Stdn. auf 260—270° erhitzt, 10 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Wasserhelle Fl. von schwachem, angenehmem Geruch. Kp_{10} 148 bis 150°. Die Mischbarkeit mit den schon erwähnten Lösungsmitteln ist dieselbe wie bei den niederen Hydrierungsstufen. Gegen konz. HNO_3 ist es auch in der Hitze sehr beständig. Von konz. H_2SO_4 wird es bei gewöhnlicher Temp. allmählich gelöst; es entsteht eine gelbe Farbe, die beim Erwärmen braungrün wird. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. D_4^{20} 0,8985. $n_D^{20} = 1,48510$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1880—89. 16/10 [20/8] Helsingfors.) SONN.

Alfred Schaarschmidt und Johann Herzenberg. *Synthese eines Phenanthroanthrachinonfluorenon*s. In Fortsetzung der Arbeiten über Anthrachinonküpenfarbstoffe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1230; C. 1918. II. 727) haben Vff. ein *Methylphenanthroanthrachinonfluorenon* (III.) dargestellt. Als Nebenprod. erhielten sie ein *Dimethylderivat* des 2,1-Anthrachinonfluorenon (II.), das mit ZnCl_2 in Verb. III.

übergeführt werden konnte. Wird II. der Kalischmelze unterworfen, so findet neben Wasserabspaltung u. B. des Phenanthrenringes gleichzeitig Aufspaltung des Fluorenringes unter Wasseraufnahme statt; die gleiche Säure (IV.) konnte durch die Kalischmelze der Verb. III. selbst gewonnen werden. Die Umsetzungen zeigt folgendes Schema:



Versuche. *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure*. 1-Amino-2-methylanthrachinon wird nach SANDMEYER in der Kälte (in der Wärme bildet sich ausschließlich das Anthrachinon-1,2-indazol) in 1-Chlor-2-methylanthrachinon übergeführt, dieses dann bei 200° ca. 8 Stdn. chloriert, bis eine Gewichtszunahme von 33% eingetreten ist. Das Chlorierungsprod. wird mit der 20-fachen Gewichtsmenge konz. H₂SO₄ unter Zusatz von etwas Borsäure bei ca. 125° innerhalb 3 Stdn. verseift, der rohe Aldehyd mit CrO₃ in Eg. oxydiert. — *1-Chlor-2-p-xyloylanthrachinon*, C₂₂H₁₅O₃Cl. Säurechlorid + p-Xyol. Aus Eg. hellgelbe, glänzende Nadelchen, F. 175—176°. — *1-Amino-2-p-xyloylanthrachinon*, C₂₃H₁₇O₃N. Chlorverb. mit alkoh. NH₃ im Autoklaven 6—7 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Aus A. kompakte, rotbraune Nadelchen oder Blättchen mit grün-schillerndem Glanz, F. 146—147°. — *Dimethyl-2,1-anthrachinonfluoren* (3,4-Phthalyl-5,8-dimethylfluoren, II.). Das mit Eis in grauen Flocken ausgeschiedene Diazoniumsulfat wird mit Cu-Pulver auf dem Wasserbade erwärmt. Aus Pyridin gelbbraune, intensiv grün fluoreszierende Blättchen. F. 256°. — *1-Phthalylphenanthroanthrachinonfluoren* (III.), C₂₃H₁₂O₃. 14 g des bei der Zers. der Diazoniumverb. erhaltenen Rohprod. 2-mal mit je 250 ccm CS₂ ausgekocht. Der hellbraune Rückstand verflüchtigt sich im MAQUENNESchen Block zwischen 370—400°, ohne vorher zu schmelzen. Auch durch Verschmelzen von (II.) mit 5 Tln. ZnCl₂ bei 270°. — Die CS₂-Lsg. auf dem Wasserbad bis auf 1/4 des ursprünglichen Volumens eingedampft. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen kleinen, gelbbraunen Kryställchen hatten nach 2-maligem Umkrystallisieren aus CS₂ den F. 255—256° und zeigten mit (II.) (s. o.) einen unveränderten Mischschmelzpunkt. Das p-Dimethylanthrachinon-1,2-fluoren ist swl. in A., Ä. und Lg., in h. CS₂ u. Eg. gut l. Mit Na₂S₂O₄ bei gelindem Erwärmen eine intensiv weinrote Küpe. — Die CS₂-Mutterlauge wird zur Trockne verdunstet, die erhaltenen rotbraunen Krusten zunächst mit 10% ig. h. NaOH ausgezogen; beim Ansäuern hellbraune Flocken, offenbar *1-Oxy-2-p-xyloylanthrachinon*. Der Rückstand (ca. 3,5 g) schmolz nach 2-maliger Krystallisation bei 159°; es war mit *2-p-Xyloylanthrachinon*, C₂₂H₁₆O₂, aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und p-Xyol nach FRIEDEL-CRAFTS dargestelltem Keton

identisch. Mit Hydrosulfit wird bei schwachem Erwärmen eine intensiv smaragdgrüne Küpe erhalten. — *Methylphenanthroanthrachinoncarbonsäure* (IV.). Fluorenon (II.) mit KOH im Ölbad $\frac{1}{4}$ Std. auf 180° erhitzt oder Verb. III. in KOH-Schmelze (230°) allmählich eingetragen und 10 Min. gerührt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53 1807—14. 16/10. [21/7.] Techn. Hochschule Berlin. Techn.-chem. Inst.) SONN.

W. Dieckmann, *Über die isomeren Formen der Mesityloxydoxalsäure und ihrer Ester*. Die auffallenden Abweichungen der isomeren Formen der Mesityloxydoxalsäure und ihrer Ester von dem n. Verhalten von ketoenolisomeren Diacylmethanen führten Vf. zu der Auffassung der β -Mesityloxydoxalsäure als *Dihydro- γ -pyronderivat* [α, α -Dimethyl α, β -dihydro- γ -pyron- α_1 -carbonsäure]:



Damit stimmt überein, daß das Anilinsalz der β Säure im Gegensatz zu dem der α -Säure beim Erwärmen in alkoh. Lsg. nicht in das Anil übergeht, ferner daß β -Mesityloxydoxalsäure und -ester n. Phenylhydrazon liefern, die auch durch längeres Erwärmen mit Eg. nicht in Pyrazolderivate übergehen. Auch die physikalischen Eigenschaften (Mol.-Refr., Mol.-Dispersion, Dissoziationskonstante) stehen mit der Dihydropyronformel im Einklang.

Versuche. Bei der Titration mit Br in alkoh. Lsg. nimmt der α -Mesityloxydoxalsäuremethylester mehr als die berechnete Br auf. Die starke Abhängigkeit des Bromverbrauchs von den Titrationsbedingungen beruht nach Vf. darauf, daß das primär entstehende Bromadditionsprod. leichter als beim Acetessigeste u. mit einer vom Lösungsmittel abhängigen Geschwindigkeit unter Abspaltung von HBr zerfällt, und das so entstehende Bromsubstitutionsprod. seinerseits Br₂ aufnimmt. Noch stärker ausgeprägt findet sich diese Erscheinung bei den Hydroresorcinen. Vf. fand auch, daß bei Acetylaceton der Bromverbrauch nur etwa 1 Mol. Br beträgt, wenn man die Pyridinlsg. in eine mit überschüssiger HCl versetzte alkoh. Bromlsg. einträgt (vgl. K. H. MAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2858; C. 1912. II. 1865). Die Umlagerungsgeschwindigkeit beim α Ester wird durch einen Gehalt des A. an HCl, H₂SO₄, Piperidin oder Natriumalkoholat in $\frac{1}{100}$ n. Konz. auf etwa das 100-fache gesteigert. In CH₃OH verläuft die Umlagerung mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit wie in A. — Der mit Br₂ nicht scharf titrierbare *Propionylbrenztraubensäureäthylester* (Methyläthylketonoxalester), Kp₁₁ 128—129°, zeigte hohen Enolgehalt (ca. 80—90%). — Die *Propionylbrenztraubensäure* (Methyläthylketonoxalsäure) erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus sd. W. als Enol. — *Benzoylbrenztraubensäure* (Acetphenonoxalsäure) und ihr Äthylester ergaben bei der Titration ähnliche Resultate. — *1-Phenyl-5-[β -dimethyläthényl]pyrazol-3-carbonsäure*, C₁₅H₁₆O₂N₂, B. aus α -Ester und Lsg. von C₆H₅NHNH₂ (1—2 Mol.) in starker Essigsäure. Aus CH₃OH farblose Krystalle, F. 108°. — *1-Phenyl-5-[β -dimethyläthényl]pyrazol-3-carbonsäure*, C₁₄H₁₄O₂N₂, B. durch Verseifung des Esters mit Alkali oder aus α -Säure und C₆H₅NHNH₂. Aus 50%_{ig}. Essigsäure farblose Nadeln, F. 167°. Swl. in W., ll. in A., mäßig l. in Ä. — *Phenylhydrazon des α, α -Dimethyl- α, β -dihydro- γ -pyron- α_1 -carbonsäuremethylesters*, C₁₅H₁₆O₂N₂. Aus CH₃OH gelbe Krystalle, F. 163°. Ziemlich wl. in A. und Ä. — Die β Säure liefert mit C₆H₅NHNH₂ in essigsaurer Lsg. ein gelbgefärbtes Phenylhydrazon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1772 bis 1782. 16/10. [11/8.] München, Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) SONN.

Zoltán Földi, *Alkylierung von Phenolen mit Benzolsulfosäureestern*. *Einige neue Morphinäther*. Die Methode von ULLMANN und WEHNER (LIEBIGS Ann. 327 120; C. 1903. L 1220) zur Einführung von Alkylgruppen in Phenole mit Hilfe der

Arylsulfosäureester der aliphatischen A. ist vom Vf. auf Brauchbarkeit, Anwendungsgebiet und Ausführungsform geprüft worden. Es zeigte sich, daß der *Benzolsulfosäureallylester* alle anderen untersuchten Ester an Reaktionsfähigkeit übertrifft. Die Sulfosäureester der Halohydrine reagieren beträchtlich träger als die der aliphatischen A. — Substituenten, die den Säurecharakter des Phenolhydroxyds erhöhen, wie die Halogene, die Nitrogruppe usw., hindern die Rk. Die in p-Stellung befindlichen negativen Substituenten scheinen einen kleineren hindernden Einfluß auszuüben wie die in o-Stellung befindlichen. — Die Verss. wurden so ausgeführt, daß das Phenol in A. oder Amylalkohol gelöst, dann mit der berechneten Menge Na-Äthylat oder -amylat versetzt, und diese Phenolatlg. mit dem Arylsulfosäureester erwärmt wurde. Auf diese Weise hat Vf. folgende Phenoläther dargestellt: *Phenolallyläther*, *Phenol- β -chlor* u. *β -bromäthyl*-äther, [*o*-Chlorphenol]-, [*o*- u. *p*-Nitrophenol]-allyläther, *Guajacolallyläther*, *Brenzcatechin-mono-* u. *-diallyläther*, [*Allyläther-Salicylsäure*]-methylester, sowie einige *Morphinäther*. Beim Versuch, Phenol und Guajacol mit *p*-Toluolsulfosäure *o'*-nitrophenylester in Rk. zu bringen, blieb die Hauptmenge des Esters unverändert, während der Rest verseift wurde.

Versuche. [*o*-Chlorphenol]allyläther, C_9H_9OCl . Kp₃₅ 118–120°. D.¹⁵₄ 1,133. Sein Geruch erinnert an den der gelben Rübe. — *Brenzcatechin-mono- und diallyläther*. Der *Diallyläther*, $C_{12}H_{14}O_2$, ist eine schwach gelbliche, leicht bewegliche Fl. Kp.₁₄ 136–139°. D.¹⁵₄ 1,011. Mit Wasserdämpfen ist er viel weniger flüchtig als das Veratrol. — *Monoallyläther*, $C_9H_{10}O_2$. Schwach gelbliche, leicht bewegliche Fl. Kp.₁₂ 110°. D.¹⁵₄ 1,091. Mit Wasserdampf bedeutend weniger flüchtig als Guajacol, an welches sein Geruch erinnert. — Alkylierung des Morphins. Man gelangt mittels der Sulfosäureester auch zu solchen Alkylderivv. des Morphins, die durch gewöhnliche Alkylierung mit Alkylhaloiden oft nur schwer zugänglich sind. — *Morphinallyläther*, $C_{30}H_{23}O_3N$. Zu Na-Äthylat und Morphin läßt man innerhalb 1 Stde. bei 20–25° Benzolsulfosäureallylester eintropfen, erwärmt dann noch 1 Stde. in einem Wasserbade von 40°. Die freie Base in wenig A. wird mit HCl genau neutralisiert, das *Chlorhydrat*, $C_{30}H_{23}O_3N \cdot HCl$, mit Ä. als Krystallbrei feiner, glänzender Schuppen gefällt. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei längerem Stehen an der Luft langsam verlieren. F. bei langsamem Erhitzen 130–132°, bei schnellem 128–129°. F. des wasserfreien Chlorhydrats 152–153°. K_2CO_3 oder KOH scheiden aus der wss. Lsg. die Base zunächst ölig aus. Die lufttrockene Base schm. bei 67–68°; sie enthält $\frac{1}{2}$ Mol. W., von dem sie nach wochenlangem Stehen an der Luft etwas verliert. Ll. in Aceton, Ä., Chlf., Bzl., CH_3OH u. A., wl. in Lg. u. PAe. $[\alpha]_D^{19} = -85,69^\circ$. — *Jodhydrat*. Aus HJ-haltigem W. sehr schwach gelbe, wasserfreie Krystalle, F. 225–226°. Ll. in CH_3OH , weniger in Aceton u. W. — *Neutrales Sulfat*. Aus der berechneten Menge verd. H_2SO_4 in langen, farblosen Nadeln mit 3 Mol. W., verflüssigt sich bei langsamem Erhitzen bei 167–168°. Aus A. erhält man es wasserfrei, F. 172–173°. Ziemlich ll. in W., weniger in k. A. u. CH_3OH , unl. in Aceton u. Ä. — *Saures Sulfat*. Aus A. umkrystallisiert, F. 202–203°. Sl. in W. Die wss. Lsg. reagiert sauer gegen Kongo. — *Neutrales Phosphat*. Eine Lsg. von 3 Mol. Base in 1 Mol. wss. H_3PO_4 im Vakuum-exsiccator eingedunstet. Leicht bräunlich gefärbtes Pulver, F. 100°. Aus A. auf Zusatz von Aceton-Ä.-Gemisch ein weißes Pulver, F. 180°; es stellt das *primäre Phosphat* dar; man erhält es auch aus 1 Mol. Base in wss.-alkob. Lsg. + 1 Mol. H_3PO_4 . Aus Aceton, das einige % W. enthält, umkrystallisiert, F. 186°. Wl. in Aceton, CH_3OH , A., unl. in Ä. Seine wss. Lsg. reagiert sauer gegen Methylorange, neutral gegen Kongo. — *Neutrales Oxalat*. B. aus Base + Säure in CH_3OH . Die lufttrockene Substanz schm. bei 130°, erstarrt dann allmählich wieder und schm. von neuem erst gegen 203°; sie enthält wahrscheinlich $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-A. Auch die vollständig getrocknete Substanz weist doppelten F. auf: 123° u. 202–203°. —

Phenol-[β -chloräthyl]-äther. Kp.₁₂ 103—104°. — *Morphin*-[β -chloräthyl]-äther. Na-Methylat u. Morphinium mit Benzolsulfoester erwärmt; weitere Verarbeitung wie bei O-Allylmorphin. Die lufttrockne Substanz, F. 150—151°, enthält 1 Mol. W. Das wasserfreie Chlorhydrat, C₁₀H₂₂O₂NCl, HCl, schm. bei 166—168° und nimmt an der Luft sein Krystall-W. wieder auf. Es ist mäßig l. in W., wenig in Aceton. — Die freie Base, C₁₀H₂₂O₂NCl, fällt aus der wss. Lsg. durch Alkali oder Alkalicarbonat zuerst ölig aus, erstarrt beim Reiben. Sie enthält $\frac{1}{2}$ Mol. W. F. bei schnellem Erhitzen 74—75°, bei langsamem 75—76°. Weiter erhitzt, erstarrt die Substanz bei 80°, um bei 105° unter Gasentw. wieder zu schm. Die wasserfreie Base schm. bei 118—120°. — *Neutrales Sulfat*. Feine Nadeln. Nach Umkrystallisieren aus A. schm. es unscharf bei 115—120° unter starkem Schäumen; weiter erhitzt erstarrt es, um bei 235—240° unter Bräunen u. Schäumen wieder zu schm. — *Primäres Phosphat*. Aus CH₃OH + Aceton derbe Krystalle, F. unscharf bei 110°. — *Jodhydrat*. Gelbliche Krystalle, F. 212—213°. Wl. in W., besser in CH₃OH. — *Neutrales Oxalat*. 2 Mol. Base + 1 Mol. Säure in CH₃OH. Auf Zusatz von Ä. feine Nadeln, F. 85—87°. Mäßig l. in W. — *Morphin*-[β -bromäthyl]-äther. Die β -Bromäthylierung verlief ebenso wie bei Phenol wenig glatt. Es wurde ein mit Nebenprodd. stark verunreinigtes O-[β -Bromäthyl]morphinchlorhydrat erhalten, F. unscharf zwischen 210—230°. Die freie Base zeigte einen doppelten F.: sie verflüssigte sich bei 135—136° unter Gasentw., erstarrte bei 139—140° wieder, schmolz bei 185—187° zum zweiten Mal. — O-[β, β' -Dichlor-*i*-propyl]-morphin. Das erhaltene Chlorhydrat erwies sich trotz dreimaligem Umkrystallisieren u. konstantem F. als unrein. Auch die freie Base vom F. 115° war nicht rein zu erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1839—47. 16/10. [18/8.] Budapest, Wissenschaftl. Lab. der Fabrik „Chinoin“.)

SONN.

Fr. Boedecker, *Zur Kenntnis ungesättigter Gallensäuren*. Beim Erhitzen von Cholsäureester, in geschmolzener Glykolsäure gel., mit KHSO₄ oder von Cholsäure mit verd. H₂SO₄ entsteht ein Gemisch ungesättigter Gallensäuren, das durch Ä. trennbar ist. Der in Ä. l. Anteil enthält anscheinend stärker ungesättigte Gallensäuren, die bisher in krystallisiertem Zustand nicht isoliert werden konnten, während der in Ä. swl. Anteil sich leicht durch Umkrystallisieren aus Aceton, Essigester oder Eg. reinigen läßt. Sie ist aus der Cholsäure durch Abspaltung von 1 Mol. W. entstanden und besitzt also die Formel C₂₄H₃₈O₄; Vf. nennt sie *Apocholsäure*. Andere wasserabspaltende Mittel saurer Natur, wie Oxalsäure, H₃PO₄, ZnCl₂ u. a. m. wirken unter geeigneten Bedingungen auf Cholsäure ebenfalls unter B. von Apocholsäure ein. Das gesamte chemische und physikalische Verhalten der Apocholsäure weist darauf hin, daß sie in allernächster Beziehung zu der Desoxycholsäure steht. Gleich ihr hat sie die Eigenschaft, mit KW-stoffen, Alkoholen, Äthern, Ketonen, Aldehyden und Estern eigenartige Additionsverb. einzugehen, die WIELAND und SORGE (Ztschr. f. physiol. Ch. 97. 1; C. 1917. I. 60) Choleinsäuren genannt haben. Ein gewisser Unterschied in bezug auf das chemische Verhalten ist nur insofern festzustellen, als einige der Apocholsäure-Additionsverb. die Komponente etwas leichter abspalten als die gleichen, von der Desoxycholsäure sich ableitenden. Das Additionsvermögen findet sich bis zu einem gewissen Grade auch bei ihrem Methylester wieder. Apocholsäure gibt ein charakteristisches Mg-Salz. Versuche. Einw. von ZnCl₂-Eg auf Cholsäure. In eine sd. heiße Auflösung von 8,5 g geschmolzenem ZnCl₂ in 150 ccm Eg. trägt man 50 g Cholsäure ein und erhitzt 45 Min. am Rückflußkübler. Das durch Eingießen in W. und Umfällen aus h. verd. NaOH erhaltene Rohprod. stellt ein schwach gelblich gefärbtes, sandiges Pulver dar. Es wird mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Ä. angerührt, der Filterrückstand mit der 2-fachen Menge absol. Ä. digeriert. Der noch alkoholhaltige Rückstand nach dem Verdampfen des A. verwandelt sich durch Zusatz von Xylol sogleich in

einen Brei von prismatischen Krystallen. Darst. der Apocholsäure. a) *Eg.-Apocholsäure*, $C_{24}H_{38}O_4 \cdot C_2H_4O_2$. Das beschriebene Apocholsäurepräparat krystallisiert man wiederholt aus der 3-fachen Menge Eg. oder 75% ig. Essigsäure um. Farblose, gut ausgebildete, kleine Prismen. Swl. in Ä., Aceton, Bzl., mäßig in Eg., ll. in CH_3OH u. A. — $[\alpha]_D^{20} = +45,35^\circ$. — Bei gewöhnlicher Temp. ist die Eg.-Apocholsäure vollkommen beständig; beim Erwärmen wird jedoch Essigsäure abgespalten; sie hat daher keinen charakteristischen F. Zahlreiche Präparate zeigten stets einen abweichenden F., bezw. Zersetzungspunkt, der nach vorhergehendem Sintern zwischen $135-155^\circ$ liegen kann. — b) *Freie Apocholsäure*. $C_{24}H_{38}O_4$. Zu einer h. Lsg. von 10 g Eg.-Apocholsäure in 50 cem A. setzt man W. bis zur eben beginnenden Trübung. Beim Erkalten kryst. die A.-Verb. in feinen Nadeln aus. Die Verb. verliert den A. schnell an der Luft und wird beim Erhitzen im Hochvakuum von 0,1—0,3 mm Druck auf $120-130^\circ$ nach kurzer Zeit gewichtskonstant. F. $173-174^\circ$. Fast unl. in Ä., PAe., Bzl., swl. in Essigester, Methylacetat und Aceton, spielend ll. in CH_3OH und A. — Permanganat wird von einer sodaalkal. Lsg. sogleich entfärbt, Br₂ unter B. eines Dibromids heftig absorbiert. Schmeckt schwach bitter. Sie gibt die PETTENKOFERSche Rk. Mit Essigsäureanhydrid- H_2SO_4 tritt die gleiche Farbenerscheinung wie bei Desoxycholsäure auf, nur in verstärktem Maße. Die Alkalisalze sind in W. spielend ll.; aus diesen Lsgg. fällen Ca-, Sr- u. BaCl₂ die entsprechenden Erdalkalisalze als pflasterartige MM. aus. — *Mg-Salz*. $(C_{24}H_{37}O_4)_2Mg$. Verd., wss. ammoniak. Lsg. + $MgCl_2$; man erhitzt unter Umrühren zum Sieden. Unl. in k. W., ll. in CH_3OH . — *Ag-Salz*. $C_{24}H_{37}O_4Ag$. Feinkörniges, schweres, weißes Pulver. — Verb. der Apocholsäure mit Fettsäuren. *Buttersäureverb.* $(C_{24}H_{38}O_4)_2, C_4H_8O_2$. Nadelchen, F. 170° (unscharf.) — *Palmitinapocholsäure*. $(C_{24}H_{38}O_4)_3, C_{16}H_{32}O_2$. Aus der 4-fachen Menge A. feine Nadeln, F. $184-185^\circ$. — $[\alpha]_D^{20} = +43,7^\circ$. Beim Erhitzen auf Temp. oberhalb 200° im Vakuum wird die gesamte Fettsäure abgespalten. — *Stearinapocholsäure*. Aus A. feine Nadeln, F. $185-186^\circ$. — Verbb. mit KW-stoffen. *Bzl.-Verb.* H. alkoh. Lsg. und einige Tropfen Bzl. Schöne Nadelchen, F. 174 bis 175° . — *Xylolverb.* $(C_{24}H_{38}O_4)_2, C_8H_{10}$. Langgestreckte, sechseckige Tafeln, F. 171 bis 172° . — *Naphthalinverb.* $(C_{24}H_{38}O_4)_2, C_{10}H_8$. Aus A. feine Nadelchen, F. 173 bis 174° . $[\alpha]_D^{20} = +41,20^\circ$ Die Verb. ist luftbeständig und vollständig geruchlos. — Verbb. mit Alkoholen, Estern, Aldehyden, Ketonen. Aus h. Essigester und Aceton krystallisiert Apocholsäure in gut ausgebildeten kleinen Prismen. — *Benzaldehydverb.* Schöne Nadeln, F. 156° . Die Verb. ist luftbeständig und vollkommen geruchlos. — *Campherverb.* $C_{24}H_{38}O_4, C_{10}H_{16}O$. Aus wenig A. kleine Nadeln, F. $179-180^\circ$ (sintert bei 177°) $[\alpha]_D^{20} = +43,80^\circ$. — *Apocholsäuremethylester*. $C_{24}H_{37}O_4(CH_3), CH_3OH$. Aus nicht zu konz. Lsgg. in CH_3OH krystallisieren schön ausgebildete, dicke, zentimeterlange Prismen, F. $83-84^\circ$, sintern von 75° an. Die Krystalle verwittern allmählich. Der getrocknete Ester schm. bei $88-90^\circ$. Aus 75% ig. Essigsäure schöne große Prismen, F. $87-88^\circ$, geringes Sintern bei 85° . Die Verseifungszahl deutet auf die Verb. $C_{24}H_{37}O_4(CH_3), CH_3COOH$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1152—62. 16/10. [10/8.] Wissenschaftl. Lab. der J. D. RIEDEL A. G.)

E. Biochemie.

E. Fauré-Fremiet, *Wirkung verschiedener chemischer Verbindungen auf die Lungenepithelzellen*. Das Gleichgewicht der konstituenten der Lungenepithelzelle wird unter dem Einfluß einer großen Anzahl von gasförmigen oder fl. Körpern verändert. Es kann sich um Fällungs- und Lösungserscheinungen in einer oder mehreren der drei Phasen handeln, die die Zelle aufbauen. Starke Einw. bewirkt Tod durch allgemeine Koagulation oder Cytolyse; schwache Giftwrkkg. veranlassen reversible Veränderungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1344—47. 31/5.) A. MEX.

P. G. Shipley, *Die physiologische Bedeutung der Reaktion lebender Zellen auf vitale Benzidin-färbstoff-färbung*. Vf. untersuchte Zellkulturen von Hühnerembryonen nach HARRISON und BURROWS (Journ. exp. Zool. 9. 10.) nach Vitalfärbung, auch durch Färbung der 24—48 Stdn. im Wachstum begriffenen Zellen. Benutzt wurden Trypanblau, Trypanrot, Kongorot, Azoblau, Azopurpurin, Cresylblau, Neutralrot, Janusgrün, kolloidales Ag und Mn, Kohle und Gemischen mehrerer Farbstoffe. — Das Protoplasma der jungen Zellen enthält einen homogenen Kern, grauliche Nucleolen, Fetttropfen, Mitochondria und in Leberzellen noch Pigment und Sekretgranula. Mitochondrien färben sich selektiv mit 1 : 10000 Janusgrün. Außerdem sind im Cytoplasma sehr lebhaft bewegliche Granula, oft umgeben von einer kleinen Vacuole. Sie färben sich mit Neutralrot ziegelrot, mit Cresylblau rosa. Mitochondrien lebender Zellen bleiben ungefärbt! Die erstgenannten wachsen und füllen die Vacuole dann ganz aus. Je nach der Nährfl. ist das Cytoplasma voll von solchen Vacuolen oder arm daran. Die Neutralrotkörperchen und die Vacuolen sind identische Gebilde. Vergleiche mit Trockenpräparaten zeigen, daß sie mit den durch Neutralrot färbbaren Granulis der Bindegewebszellen identisch sind. So kann man verschiedene Arten Mesenchymzellen differenzieren. — Absondernde Granula gibt es in vielen Zellarten. Die Vitalfärbung ist prinzipiell der gleiche Vorgang, wie die Anhäufung von chinesischer Tusche, Kohle u. a. Es besteht Analogie zwischen der Nahrungsvacuole der Protozoen und den Absonderungsgranulis. Das zeigte ein Vergleich mit Typanblaufärbung von Parmaecien und Amöben. Alle fremden Elemente werden von diesen Absonderungsgranulis gesammelt u. in den Vacuolen angehäuft. Ultrankr. Teilchen werden genau so aufgenommen wie Farbstoffe, wohl nach der GIBBSschen Regel infolge Dispersionsunterschied im System. Bei kolloidalem Metall, wie bei Farbstoffen sieht man zunächst eine diffuse, allmählich zunehmende Färbung, dann die Auswanderung in den genannten Granulis, die wahrscheinlich schon vor der Farbstoffaufnahme im Cytoplasma vorhanden sind, nur gemischt mit anderen Bestandteilen der Zelle. So werden die Vacuolen-segregationsgranula aufgefaßt als Sammelbecken und Stapelplatz aller von Cytoplasma resorbierter Stoffe und aller seiner Stoffwechselendprodd. Die KUPFERSchen Steinzellen sind besonders reich an solchen Vacuolen, aber alle Zellen enthalten sie. GOLDMANNs Pyrrolzellen sind auch nichts anderes. (Amer. Journ. Physiol. 49. 284—301. 1/7. [10/5.] 1919. YALE UNIV. JOHNS HOPKINS UNIV.) MÜLLER.

I. Pflanzenchemie.

L. Maquenne und Demoussy, *Über die Verteilung und Wanderung des Kupfers im Gewebe grüner Pflanzen*. Kupfer befindet sich in allen lebenden Organen der Pflanze, vorzüglich in denen, die sich im Stadium stärksten Wachstums befinden. Es wird nicht mechanisch ins Gewebe hineingetragen und durch Verdunstung des Saftes angehäuft, sondern es handelt sich um einen biologischen Prozeß. In den reifenden Samen ist es besonders reichlich, viel mehr, als in den Umhüllungen derselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 87—93. 12/1.) A. MEYER.

A. Nestler, *Zur Kenntnis des Rhinanthocyans*. Extrahiert man die Samen von *Alectorolophus hirsutus* All. mit W. oder A. mit oder ohne Zusatz von Säure, so wird das Glykosid *Rhinanthin* in Lsg. erhalten, das durch Säure, namentlich bei höherer Temp. schnell in Zucker und einen blauen Farbstoff, *Rhinanthocyan*, gespalten wird. Salzsäure wirkt am schnellsten. Die Farbe beginnt bei 17—18° nach 24 Stdn. mit Grün, um allmählich in Blau überzugehen. KOH und NaOH bewirken irreversibeln Umschlag in Orange bis Rotbraun. Die Färbung haftet an kolloidalen Partikeln; sie läßt sich mit Chlf. ausschütteln, durch Ultrafiltration aber daraus entfernen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. 117—21. 6/5. [13/3.] Prag, Untersuchungsanst. f. Lebensmittel.) A. MEYER.

Henri Conpin, *Über die Zeit, die das Chlorophyll braucht, um sich zu seinem Intensitätsmaximum im Licht zu entwickeln.* Der höchste Grad von Grünfärbung bei Februarlicht wurde bei Keimblättern in 1—5 Tagen erreicht, bei Stengeln in 3—15 Tagen. Die verschiedenen Organe derselben Pflanze verhalten sich verschieden. Unter 10 Stdn. wurde das Maximum nie erreicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 753—54. 22/3. Paris.)
A. MEYER.

René Wirmser, *Einwirkung von Strahlungen verschiedener Wellenlänge auf Chlorophyll.* Die photochemische Empfindlichkeit variiert mit der Wellenlänge annähernd proportional den Absorptionskonstanten; nur in der Nähe des Absorptionsminimums nimmt sie stark ab. Die Strahlungen, deren Frequenzen den vorherrschenden Banden Rot und Violett des Chlorophylls entsprechen, sind bei gleicher absorbiertener Energiemenge gleich wirksam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1610—12. 28/6.)
A. MEYER.

Henri Coupin, *Über junge Pflanzen, die im Dunkeln grünen.* Die im Dunkeln entwickelten Pinuspflänzchen sind zwar grün gefärbt, aber heller als solche, die sich im Licht entwickelten, und haben Spuren von *Anthocyan* in der Epidermis. Um ein identisches *Chlorophyll* handelt es sich nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1071—72. 3/5.)
A. MEYER.

A. M. Nooyen, *Das Urson und seine Verbreitung im Pflanzenreich.* Urson wurde nach DODGE (Amer. Chem. Journ. 40. 1917; C. 1919. I. 859.) gewonnen durch Ansäuern des alkal. Methylalkoholextraktes aus sämtlichen untersuchten Arten der Ericaceen und aus vier Ilexarten. Rkk.: mit H_2SO_4 orange-gelb, mit grüner Fluorescenz, mit Eg. und H_2SO_4 rote Färbung, die bald über Violett in Blaugrün übergeht, mit Chlf. und H_2SO_4 sofort Gelbfärbung, die in braun übergeht, und die Rk. nach TSCHUGAJEW, F. 273^o. 1 g Urson löst sich bei 15^o in 178 g A., 88 g CH_3OH , 388 g Chlf., 1675 g CS_2 , 192 g Äthylenbromid, 140 g Ä., 35 g sd. A. und quillt mit k. Aceton. Die Elementaranalyse ergab $(C_{10}H_{16}O)_n$; Mol.-Gew.-Bestat. durch F.-Erniedrigung gelangen nicht. Aus Kp.-Erhöhung und W.-Best. ergab sich die Formel $C_{70}H_{110}O_2 \cdot 2H_2O$. K- u. Na-Salz, weiße Nadeln, ll. in A.; Pb- und Ag-Salze stets amorph erhalten. $[\alpha]_D^{15} = +58^o$. Urson enthält weder Aldehyd-, Keto-, Methoxy- noch Hydroxylgruppen, da es nicht gelang, Acetyl-, Benzoylverb. oder Phenylisocyanatester zu gewinnen.

Mit CH_3OH und Dimethylsulfat wurde der *Ursonmethylester* erhalten: weiße Nadeln, F. 148^o, ll. in A. und Ä., neutral gegen Phenolphthalein, 1 g löst sich in 19 g CH_3OH , 15 g A., 31 g Chlf., 36,5 g CS_2 , 92 g Äthylenbromid. Elementaranalyse, Mol.-Gew. und W.Best. ergaben: $C_{20}H_{27}O \cdot COOH_3 \cdot 1H_2O$, gibt keine Rk. nach LIEBERMANN, mit Eg. und konz. H_2SO_4 schön rot, später braun, mit KOH verseift wird wieder Urson erhalten.

Durch Behandlung des Esters mit Ozon und des Ursons mit Br u. J konnten keine Doppelbindungen nachgewiesen werden. Durch Kalischmelze wurden keine Säuren gebildet. H. wirkte nicht ein, ebenso wenig $KMnO_4$. Chromsäure gab eine nicht näher unters. Verb. Verd. HNO_3 wirkte nicht ein, konz. oder rauchende HNO_3 ergaben eine Nitroverb. F. 210^o, ll. in A., Ä., Eg. Es liegt also ein gesättigter Körper vor. (Pharm. Weekblad. 57. 1128—42. 18/9. Leiden, Pharm. Lab. d. Univ.)
HARTOGH.

Peter Klason, *Über Lignin und Ligninreaktionen.* III. (Svensk Kem. Tidskr. 32. 54—56. 16/4. — C. 1920. III. 97.)
GÜNTHER.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Henri Wuyts, *Einige Erwägungen über die biochemische Synthese.* Zusammenfassender Bericht über die Anschauungen von NORMAN COLLIE u. A. W. STEWART über die in der Pflanze unter dem Einfluß von Enzymen und Sonnenenergie ein-

tretenden Synthesen und Abbauvorgänge. (Journ. Pharm. de Belgique 2. 369 bis 374. 2/5.)

BACHSTEZ.

G. Nicolas, *Über die Atmung der von parasitären Pilzen befallenen Pflanzen*. Die Atmung der von Parasiten befallenen Organe ist intensiver, als die gesunder Organe, dagegen die Atmungsenergie geringer. Der Atmungsquotient wechselt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 750—52. 22/3.)

A. MEYER.

E. Aubel, *Einfluß der Art der Kohlenstoffquelle auf die Ausnutzung des Stickstoffs durch den Bacillus subtilis*. Der Keton-C gibt die beste Ausnutzung des N aus Asparagin-Nährböden, ihm folgt der Aldehyd-C und zuletzt der direkt an H gebundene C. Ein Vergleich zwischen Glucose und Lävulose zeigt, daß diese eine bessere N-Ausnutzung ergibt, wahrscheinlich weil die Lävulose ganz allgemein ein besonders dem Aufbau dienendes Kohlenhydrat darstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 478—80. 30/8.*)

ARON.

Casimiro Affonso, *Über die oligodynamische Wirkung der Metalle*. Es wird über Verss. mit reinen Metallen u. Metallmischungen berichtet. Reine Metalle zeigten sich weniger wirksam als Metallmischungen. Die verschiedenen Bakterien reagierten in unterschiedlicher Weise. Damit die oligodynamische Wrkg. in Erscheinung tritt, muß die eingesäte Bakterienmenge beschränkt sein. Die sterile Zone steht zur Zahl der Bakterien im umgekehrten Verhältnis. Für eine bestimmte Bakterienart wechselt die oligodynamische Wrkg. eines bestimmten Metalles mit der Eigenschaft des Nährbodens. Die oligodynamischen Erscheinungen beruhen entweder auf der B. von kolloidalen Lsgg. oder von Salzen. (C. r. soc. de biologie 83. 1179—81. 24/7. [5/7.*] Lissabon, Bakteriolog. Inst. Camara Pestada) BORINSKI.

K. Süpflé, *Über die oligodynamische Metallwirkung auf Bakterien*. Widerlegung der von SAXL aufgestellten Hypothese der sog. oligodynamischen Wrkg. als einer Fernwrkg. Es handelt sich nach den mitgeteilten Verss. um Lösungsvorgänge. (Münch. med. Wechschr. 67. 1166—68. 8/10. München, Hygien. Inst. der Univ.)

BORINSKI.

Gabriel Bertrand und Rosenblatt, *Einwirkung von Chlorpikrin auf Hefe und die „Blüte“ des Weins*. Es handelt sich um Hefe, die sich am Boden der Gärungsfl. absetzt, und die Blüte, die auf der Oberfläche schwimmt. (Saccharomyces vini.) In 1 Liter Most wird durch 5—6 mg Chlorpikrin die Gärung durch Hefe völlig gehemmt, aber innerhalb 24 Stdn. ist die Hefe dabei noch nicht abgetötet. Hierzu sind 30—40 mg nötig. Bei Saccharomyces vini ist die Wachstumshemmung bereits bei 2 mg im Liter erreicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1350—52. 31/5)

A. MEYER.

Gabriel Bertrand und Rosenblatt, *Einwirkung des Chlorpikrins auf einige bakterielle Gärungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1350; vorst. Ref.) Milchsäurebakterien werden durch 20—30 mg Chlorpikrin im Liter der Nährfl. in ihrer Entwicklung gehemmt. Urinfäulnisbakterien hören bei 50—60 mg pro Liter auf, zu wachsen. Sorbosebakterien wurden durch ganz geringe Mengen schon im Wachstum gehemmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1468—71. 14/6.) A. MEY.

Robert Sazerac, *Züchtung des Tuberkelbacillus auf einem Nährboden auf Grundlage von autolyserter Hefe*. 100 g Bäckerhefe, 48 Stdn. bei 47—48° autolyseriert, werden mit 1000 g Leitungswasser behandelt, filtriert, mit 5% NaCl versetzt, dann nach neuem Neutralisieren mit 4% Glycerin. Nach Erhitzen im Autoklaven im Dampfstrom während 30 Minuten wird nochmals filtriert, schließlich 15 Minuten bei 115° sterilisiert. Auf diesem Nährboden beginnen Tuberkelbacillen menschlichen oder bovinen Ursprungs von Glycerinbouillon bei 37—38° sich zu entwickeln, der regelmäßig zunehmende Schleier erreicht das Maximum in 15—20 Tagen mit fast gleicher Ausbeute, wie auf Glycerinbouillon. Ob dabei wirksames Tuberkulin entsteht, u. in welchem Verhältnis Fettstoffe gebildet werden, unterliegt noch der

Prüfung. Auch sind Verss. auf glycerinfreiem Hefenährboden im Gange. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 278—79. 26/7.*) SPIEGEL.

E. Alilaire und E. Fernbach, *Einige Beobachtungen über die Züchtung des Tuberkelbacillus auf glycerinfreien Nährböden*. Tuberkelbacillen, welche auf glycerinfreier Bouillon mit und ohne Leimzusatz gezüchtet wurden, enthielten erheblich weniger Fett, aber mehr N, als die auf gleichartigen mit Glycerin versetzten Nährböden gewachsenen Bacillen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 375—76. 9/8.*) ARON.

4. Tierphysiologie.

B. Thieulin, *Wirkung der Leberkatalase auf die Toxalbumine des Diphtherietoxins*. (Vgl. DUHAMEL u. THIEULIN, C. r. soc. de biologie 83. 292; C. 1920. I. 898.) Das katalytische Vermögen von Autolysaten aus Meerschweinchenlebern steht in keiner Beziehung zum antihämolytischen Vermögen, das mit dem hemmenden Vermögen gegen das Diphtherietoxin parallel geht. Die Katalase scheint also ohne Einw. auf die Toxalbumine zu sein. — Zur Best. des durch die katalytischen Fl. aus H_2O_2 entwickelten O_2 benutzt Vf. das MERCIERSCHE Quecksilberreometer. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 22. 49—51. 16/7.) SPIEGEL.

A. Gyemant, *Beitrag zum Mechanismus der Pepsinwirkung*. Gegen RINGERS Quellungstheorie, nach der die Säure nur Quellungsmittel sei, das das Eiweiß des Fermentes durch Quellung zugänglich mache, sprechen die Verss. des Vfs., in dem Sulfosalicylsäure das Pepsin aktiviert, und zwar genau beim Säurefüllungsoptimum pH 1,7—2,0 am stärksten. Es besteht kein Unterschied zwischen gel. u. gefällttem Eiweiß. — Die Kurve der Pepsinverdauung spricht auch dafür, daß allein die Wasserstoffzahl entscheidend ist. Die Art des Säureanions hat bisweilen (Sulfosalicylsäure) Einfluß auf die absol. Höhe der Verdauung, nicht auf die Lage des pH -Optimums. (Biochem. Ztschr. 105. 155—68. 20/5. [24/2.] Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban.) MÜLLER.

Fauré-Fremiet, J. Dragoiu und Du Vivier de Streal, *Das Wachstum der foetalen Schafslunge und die dabei eintretenden Änderungen in der Zusammensetzung*. In der 14. Woche erreicht die Masse der Lunge und die Gesamtmenge der Fettsäuren ihr Maximum; in der 13. Woche ist der Gehalt an W. am niedrigsten, das Glykogen wiederum erreicht ein Maximum, um unmittelbar darauf beträchtlich und andauernd abzusinken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 275—78. 26/7. [28/6.*]) ARON.

A. Desgrez und H. Bierry, *Stickstoffgleichgewicht und Vitaminmangel*. Ratten können 25—35 Tage im N-Gleichgewicht mit vitaminfreien Nahrungsmischungen erhalten werden, wenn die Grundbestandteile Eiweiß, Fett und Kohlenhydrate in bestimmten Proportionen vorhanden sind, und die Energiezufuhr ausreichend ist. Das Minimum der drei Grundbestandteile in der Nahrung wird bedingt durch die chemische Natur und die Beziehungen zu den beiden anderen Grundbestandteilen. Der N-Bedarf erreicht ein Minimum, wenn der Zuckergehalt der Nahrung nicht unter einen gewissen Grad sinkt. Die Zucker, insbesondere die Lävulose, haben eine funktionell chemische Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1209—11. 17/5.*) ARON.

H. Bierry, P. Portier und L. Randoïn-Fandard, *Über den Mechanismus der Schädigungen und der physiologischen Störungen, welche die von Avitaminosen betroffenen Tiere darbieten*. Im Verlaufe der Avitaminosen können drei Phasen unterschieden werden: während der ersten verbraucht der Organismus seinen Vitaminvorrat, und es treten daher keine besonderen Symptome auf. Während der zweiten Phase reagiert das Tier mit Hypertrophie der Nebennieren und Hypersekretion von Adrenalin. Durch die Hyperadrenalinämie kommt es zu einer Sklerose der Gefäße, besonders ausgesprochen in Hoden und Leber. Durch die Gefäßsklerose werden die Organe zum Teil eingeschmolzen, und der Organismus gewinnt Vitamine, welche ihm erlauben, seinen Stoffwechsel aufrecht zu erhalten, solange die Sklerose fort-

schreitet. Deshalb ist die Hypertrophie der Nebennieren als eine richtige Abwehrerscheinung des Organismus aufzufassen. In der dritten Phase sind schließlich die Nebennieren nicht mehr imstande, genügend Adrenalin zu liefern, es kommt zu einem ausgesprochenen Abfall der Körpertemp. und bald darauf zum Tod des Tieres. (C. r. soc. de biologie 83 845—47. 5/6*.)

ARON.

G. Mouriquand und P. Michel, *Trocknung und Abnahme der antiskorbutischen Wirkung frischer Vegetabilien*. Die Abnahme der antiskorbutischen Wrkg. beim Trocknen wird auf den Verlust des „lebendigen“ Vegetationswassers zurückgeführt, welches für den Ca Stoffwechsel von großer Bedeutung sein soll. (C. r. soc. de biologie 83. 865. 5/6*.)

ARON.

A. Schamelhout, *Vitamine und Ernährung*. Vf. führt die in Belgien während der Besetzung beobachtete starke Abmagerung darauf zurück, daß bei der Bereitung der Speisen viel Bicarbonat verwandt wurde, das durch seine alkal. Rk. die Vitamine schädigte. (Journ. Pharm. de Belgique 2. 517—19. 20/6.)

BACHSTEZ.

F. T. Rogers, *Studien über den Hirnstamm*. I. *Regelung der Körpertemperatur bei der Taube und ihr Verhalten bei verschiedenen Hirnverletzungen*. Normale Tauben halten ihre Körpertemp. mit kleinen Schwankungen konstant bei plötzlich wechselnden Außentemp. zwischen -4 und 38° . Muskeltätigkeit und Verstärkung der Atmung regulieren den Wärmehaushalt. Durch längeren Hunger tritt Untertemp. ein. Sie steigt und fällt entsprechend Steigen und Fallen der Außentemp. Fütterung bringt die Körpertemp. zur Norm zurück. Tauben ohne Großhirn mit ungeschädigtem Thalamus haben n. Wärmeregulation. Bei Thalamuserstörung durch Thermokauter sinkt bei Außentemp. von $10-38^{\circ}$ die Körpertemp. bis 19° u. steigt bis 46° . So kann man Hyperpyrexie u. „Winterschlaf“ erzeugen. (Amer. Journ. Physiol. 49. 271—83. 1/7. [10/5.] 1919. Chicago.)

MÜLLER.

K. Fromherz, *Pharmakologische Wirkung von Reduktionsprodukten des Cumarins*. Cumarin wirkt narkotisch, beim Warmblüter mit Temperaturabfall und Kollaps, mit Nierenreizung und Magendarmstörungen. (Vgl. ELLINGER, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908, Suppl. 159; C. 1908. II. 1945). Auch die Muskulatur vom Regenwurm wird nach Erregung gelähmt. Cumarin ist ein Lacton wie *Santonin*.

Das Reduktionsprod., *Hydrocumarsäure*, ist unwirksam, ihr Lacton (s. nebenst. Formel) wirkt zentral u. am isolierten Froeschherz narkotisch (1:2000—4000). Beim Regenwurm bewirkt noch 1:1000 Lähmung ohne Erregung. Die Wrkg.

ist reversibel. *o*-Oxyphenylpropylalkohol und sein Anhydrid, *Chroman*, wirkt narkotisch wie Cumarin. 1:4000 lähmt nach Erregung, 1:10000 erregt den Regenwurm. Cumarin wirkt also vermöge seines Lactonrings als Narkoticum. (Biochem. Ztschr. 105. 141—44. 20/5. [14/2] Freiburg, Pharmakol. Inst.)

MÜLLER.

J. Temminck Groll, *Der Einfluß von Galle und Gallensalzen auf die wichtigsten Verdauungsfermente*. (Vgl. Arch. néerland. d. Phys. de l'homme et des animaux 4. 382; C. 1920. III. 522.) Um den Einfluß der wechselnden Alkalität auszuschalten, wurde dem gallehaltigen und dem Kontrollgemisch als Puffersubstanz eine Phosphatlg. zugesetzt, die eine Konstanz von p_H bewirkt. *Pankreasamylase* wird von Galle in Konz. von 0,06 bis 6% in zunehmendem Grade aktiviert. *Speichelamylase* wird durch sehr geringe Konz., ca. 0,1% in ihrer Wrkg. beschleunigt. Mittlere Konz. üben keinen Einfluß. Bei mehr als 5% ist aber eine deutliche Hemmung merkbar. Einen Einfluß der Galle auf die Wrkg. der *Lipasen* auf *Triacetin*- oder *Monobutyrlinlgg.* war in keinem Falle zu konstatieren. Der bedeutende fördernde Einfluß auf die Ölpaltung scheint auf der besseren Emulsionierung bei Ggw. von Gallensalzen zu beruhen. *Proteasen* oder *Pepsin* wirken auf Fibrine nicht ein, wenn p_H kleiner als 3,1 ist. Die Galle wirkt also verzögernd.

Gemeinsam mit C. N. van der Meer wurde die Wrkg. auf *Trypsine* untersucht

und festgestellt, daß die Galle auf die Aminosäuren abspaltende Fermentwrkg., keinen direkten Einfluß übt, sie aber durch Veränderung des koagulierten Eiweiß (Oberflächenspannung) erleichtert. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 64. I. 1157—68. 3/4. [Jan.] Amsterdam, Physiol. Lab. der Univ.) HARTOGH.

J. Nageotte, Toxizität gewisser abgestorbener heterogener Gewebe bei der Überpflanzung. Werden in A. oder Formalin fixierte Sehnen aus dem Schwanz von Ratten zur Naht von Nerven beim Hunde benutzt oder in das Kaninchenohr steril überpflanzt, so sieht man regelmäßig Reizerscheinungen auftreten, die bei genauer histologischer Unters. sich nicht als infektiöse, sondern als ausgesprochen toxische Schädigungen erweisen. Bei Nervenüberpflanzungen von Kaninchen und Kälbern auf Hunde wurden derartige Erscheinungen niemals beobachtet, ebenso niemals bei zahlreichen an Menschen vorgenommenen Überpflanzungen heterogener Gewebe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1523—25. 21/6.*) ARON.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

S. Hatai und F. S. Hammett, Vier Faktoren, die Änderungen im Wirkungstypus von Soda auf den Dünndarmmuskel weißer Ratten (*Mus norvegicus albinus*) bewirken. Stücke des Duodenums von weißen Ratten reagieren auf Na_2CO_3 teils durch Erschlaffung, teils durch Kontraktion. Die Ursache der Differenz liegt wahrscheinlich in Schädigung des Darmplexus bei der Herausnahme. Will man ein gleichmäßig und sicher reagierendes Darmstück haben, so nimmt man das dem Magen zunächst gelegene Ende des Duodenums von gesunden, 80—100 Tage alten männlichen Ratten, 15 Stdn. nach der letzten Fütterung. Erregung, höheres Alter, Menstruation und Splanchnicusreizung verändern die Wrkg. des Na_2CO_3 . (Amer. Journ. Physiol. 53. 312—22. 1/9. [12/6.] Philadelphia.) MÜLLER.

E. K. Marshall jr. und A. C. Kolls, Studien über die nervöse Versorgung der Niere in Beziehung zur Diurese und Harnabsonderung. I. Die Wirkung einseitiger Nebennierenexstirpation, Durchschneidung des Splanchnicus und der Nierenerven, auf die Nierensekretion. (Vgl. MARSHALL und DAVIS, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 8. 525; C. 1917. I. 21.) Vff. entfernten jetzt bei Hunden die eine Nebenniere oder durchschnitten den Splanchnicus oder zerstörten die Nierenerven in der Wand der Nierengefäße durch Durchtrennung. Die Änderungen in der Harnabsonderung sind nach jeder dieser Operationen gleich. Die Nebennierenentfernung scheint dadurch zu wirken, daß gleichzeitig die Splanchnicusfasern zerstört werden. Eine besondere funktionelle Gefäßverknüpfung zwischen Niere und Nebenniere anzunehmen (Cow, Journ. of Physiol. 48. 433. 49. 441; C. 1915. II. 1115), ist unnötig. Auf der operierten Seite wird im allgemeinen prozentual mehr NaCl , aber weniger Harnstoff, Kreatinin, Milchzucker u. Phenolsulphophthalein bei Belastungsproben abgesondert. Das ist sonst nur noch der Fall bei NaCl -Diurese. — Die Gesamtausscheidung von W ., Cl und Harnstoff ist auf der operierten Seite größer, von Kreatinin und Phenolsulphophthalein fast gleich auf beiden Seiten. Die Änderungen entsprechen denen bei verschiedenartiger Diurese. (Amer. Journ. Physiol. 49. 302—16. 1/7. [28/5.] 1919. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

E. K. Marshall jr. und A. C. Kolls, Studien über die nervöse Versorgung der Niere in Beziehung zur Diurese und Harnabsonderung. II. Ein Vergleich der Änderungen nach einseitiger Splanchnicusdurchschneidung mit denen nach einseitiger Abklemmung der Nierenarterie. (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 49. 302; vorst. Ref.) Die Wrkg. der Splanchnicusdurchschneidung entspricht der nach Beschleunigung des Blutstroms durch die Niere. Die Stromänderung bewirkt die vermehrte Sekretion. Spezifisch sekretorische Nierenerven anzunehmen, ist überflüssig. (Amer. Journ. Physiol. 49. 317—25. 1/7. [28/5.] 1919. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

E. K. Marshall jr. und A. C. Kolls, Studien über die nervöse Versorgung der

Niere in Beziehung zur Diurese und Harnabsonderung. III. Die Wirkung von Nicotin auf die Ausscheidung beider Nieren nach einseitiger Splanchnicusdurchtrennung. (II. vgl. Amer. Journ. Physiol. 49. 317; vorst. Ref.) Nach 1—1,5 mg Nicotin pro kg erfolgt bei starker Drucksteigerung eine starke peripherische Vasokonstriktion, ebenso vorübergehend wie die Blutdruckänderungsanurie. Während nach einseitiger Splanchnicusdurchschneidung die Absonderung beider Nieren sehr verschieden ist, verschwindet dieser Unterschied nach Nicotin ebenso wie die relative und absol. Vermehrung der Chlorausscheidung auf der operierten Seite. Dabei ist es gleich, ob die Splanchnicusdurchschneidung erst kurz vorher oder vor Monaten erfolgt war. Der Grund der Nicotinwrkg. liegt in der Lähmung der Sympathicusganglien. (Amer. Journ. Physiol. 49. 326—34. 1/7. [28/5.] 1919. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

E. K. Marshall jr. und A. C. Kolls, Studien über die nervöse Versorgung der Niere in Beziehung zur Diurese und Harnabsonderung. IV. Einseitige Abschnürung eines Zweiges einer Nierenarterie und einseitige Splanchnicusdurchschneidung. (III. vgl. Amer. Journ. Physiol. 49. 326; vorst. Ref.) Wird der hintere Ast der einen Nierenarterie unterbunden, so wird auf dieser Seite etwa halb soviel W., Cl, Harnstoff, Kreatinin und Phenolsulfophthalein wie auf der anderen ausgeschieden. Nimmt dann durch Splanchnicusdurchschneidung auf der einen Seite der Blutstrom durch die Niere und damit die Diurese zu, so kann die operierte mehr W. und Cl ausscheiden. Harnstoff ändert sich nicht erheblich. Kreatinin und Phenolsulfophthalein bleiben vermindert. (Amer. Journ. Physiol. 49. 335—38. 1/7. [28/5.] 1919. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

E. K. Marshall jr. und A. C. Kolls, Studien über die nervöse Versorgung der Niere in Beziehung zur Diurese und Harnabsonderung. V. Chlorid- und Sulfatdiurese nach einseitiger Splanchnicusdurchschneidung. (IV. vgl. Amer. Journ. Physiol. 49. 335; vorst. Ref.) Nach einseitiger Splanchnicusdurchschneidung erzeugt NaCl auf dieser Seite stärkere Diurese als auf der n.; die Diurese durch Na_2SO_4 ist dagegen beiderseits ungefähr gleich. Da einseitige Kompression der Nierenarterie die NaCl-Diurese viel stärker reduziert als die nach Na_2SO_4 , kann nicht allein Zunahme des Blutstroms die Diuresen hervorrufen. Jedenfalls hat die Diurese durch die genannten Salze wesensverschiedene Ursachen. Bei Na_2SO_4 scheint der Sitz der Wrkg. in den Nierenzellen selbst zu liegen. (Amer. Journ. Physiol. 49. 339—43. 1/7. [28/5.] 1919. JOHNS HOPKINS UNIV.) MÜLLER.

Max Becke, Ein für das Verständnis des Farbensehens grundlegendes Experiment. Setzt man sich in einem Zimmer nahe an ein Fenster, durch das die Sonnenstrahlen so hereinfallen, daß sie z. B. nur die linke Gesichtshälfte treffen, die rechte mit ihrem Augapfel dagegen im Schatten lassen, so ändert sich die Druckschrift eines vorgehaltenen Buches in wenigen Minuten nach Violett-schwarz bis Schwarzviolett, während der weiße Grund eine gelbliche Tönung annimmt. Schließt man das rechte Auge, so ist der Druck lebhaft rot, der Papiergrund blaßgrünlich, schließt man das linke, so ist der Druck schwarz, das Papier weiß. Wird die eigene Haltung und die des Buches nicht geändert, so kann man durch wahlweises Schließen u. Öffnen der Augenlider sowohl die feurigrote als die schwarze und die schwarzviolette Farbe der Buchstaben wiederholt in Erscheinung treten lassen, ebenso die blaßgrünliche, weiße und blaßgelbliche des Papiers. Vf. schließt hieraus, daß das schwarze Augenpigment der Angel- und Treffpunkt ist, in dem die Umwandlung der Lichtenergie derart erfolgt, daß die Zapfen aus ihm die Nervenreize empfangen, die dann im Gehirn die ihnen entsprechenden Empfindungen hervorrufen. Das schwarze Augenpigment ist das einzige im Auge vorhandene chemische Individuum, das nachweisbar Lichtenergie jeder Art aufzunehmen vermag. Im rechten Auge herrschen in der Gesamtmenge des schwarzen Pigments sowohl als in jeden Teilen,

die die Zapfen umschließen, auf deren Querschnitt das Mosaikbild der Druckschrift und des Papiergrundes fällt, jene Verhältnisse, wie sie sich bei n. Sehen ergeben. Im linken Auge werden jedoch die Wärmetönungen in den Pigmentmolekülen durch die Energiewirkg. von Lichtwellen hervorgerufen, die auf zwei verschiedenen Wegen zu ihnen gelangen: auf dem normalen und durch das Lid. Dabei werden durch den Blutfarbstoff mittel- und kurzwellige Lichtwellen vernichtet, und das Augenpigment wird von überwiegend langwelligen und kürzestwelligen Schwingungen getroffen, die Wärmetönungen in solchem Verhältnis hervorrufen, daß das Bewußtsein der roten Farbe entsteht. Farbenempfindungen lassen sich nur vergleichend, nicht absolut messen. (Textilber. üb. Wissensch., Ind. u. Handel 1. 51—54. 1/8.) SÜ.

A. H. Roffo und Pierre Girard, *Wirkungen der elektrischen Osmose auf die krebsartigen Geschwülste der Ratten*. Die Zellen epithelialer Tumoren nehmen bei elektrischer Endosmose an dem endosmotischen Prozeß teil. Auf diese Weise ist es möglich, die Zellwände mit Protoplasmagiften zu durchdringen und in den Zell-tumoren weitgehende Zerstörungen hervorzurufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 273—75. 26/7.*)

ARON.

Arthur H. Smith und Lafayette B. Mendel, *Die Änderung der Blutmenge nach Injektion isotonischer Lösungen von verschiedener Zusammensetzung*. Die Blutmenge wurde bei Kaninchen durch schnelle intravenöse Infusion (2 Minuten) auf das Doppelte der Norm erhöht und der Verlauf durch Hämoglobinbest. verfolgt. Sulfat, Tartrat und Citrat verlassen den Körper viel langsamer als Chlorid, Acetat, Nitrat, Bromid und Rhodanid. CaCl_2 , HCl oder kolloidales Ag ändern den Ausgleich bei NaCl -Infusion nicht. Akaziengummi- NaCl hält die Blutmenge lange Zeit erhöht. Die die Blutgefäße verlassende Fl. tritt nicht in die Muskeln über, noch erzeugt sie Ödem. Sie geht in den Harn, in den Darm u. Magen u. als Exsudat in die großen Körperhöhlen, bevor sie den Körper ganz verläßt. (Amer. Journ. Physiol. 53. 323—43. 1/9. [12/6.] New Haven.)

MÜLLER.

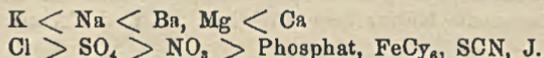
W. Kopaczewski und Z. Gruzewska, *Die serische Toxizität und physikalischen Eigenschaften der kolloidalen Gele*. Während Tiereserum, das mit Gelatine oder Pektin in Berührung war, stark toxisch — wie anaphylaktisch — bei der gleichen Tierart wirkt, sind die Gele von Aluminium, Bariumcarbonat, Eisenarseniat, Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd ungiftig: diese letzteren sind alle elektropositive Kolloide. Kieselsäuregele und Stärke wirken wechselnd. Es sind 3 Kieselgele herstellbar: 1. 10%ige Kaliumsilicatlg. wird mit reiner HCl gefällt; es gibt einen kompakten Nd., von saurer Rk.; er ist elektropositiv. 2. Verd. HCl (1:10) fällt bei Ggw. eines Indicators, wie Turnesol, ein alkalisches, elektronegatives Gel. 3. Verd. man die Silicatlg. 1:100, so fällt kein Gel. Nach Dialyse und Konz. im Wasserbad erfolgt Gelbildung, dieses ist neutral, amphot. Nur das negative Gel erwies sich als toxisch. — 10%ige Stärkelsg., erhalten durch Erhitzen auf 120° , gibt beim Erkalten ein Gel, das dem Serum keine Giftwrkg. verleiht, gleichviel, ob die Lsg. in W. oder physiologischer Salzlsg. vorgenommen wurde. Ließ man dagegen die Stärke mit dem Serum gelatinieren oder mit RINGER-LOCKEScher Lsg., so trat starke Giftwrkg. auf. Das Stärkegel war in allen Fällen negativ. Es wird dies Verh. der Stärke auf Strukturunterschiede zurückgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 133—35. 12/1.)

A. MEYER.

Peter Rona und Paul György, *Über die Einwirkung von Elektrolyten auf die Ricinhämagglutination*. Durch Zusatz von Nichtelektrolyten zu Suspensionskolloiden wird die Ladung des Kolloids vermindert, und die Stabilität schon bei geringerer Salzkonz. aufgehoben. Die capillaraktiven Nichtelektrolyte werden an der Grenzschicht angereichert, adsorbiert. Die veränderte Ladung äußert sich in der Sensibilisierung gegenüber ausflockenden Salzen.

Die Ricinagglutination der Erythrocyten erfolgt nur in salzhaltiger Lsg. wie

die Bakterienagglutination. Die Wirksamkeit wächst bei den Kationen mit der Wertigkeit, drei- u. vierwertige Kationen zeigen aber schon keine sensibilisierende Wrkg. mehr (wie bei Bakterienagglutininen). Die Anionenreihe ist weniger ausgeprägt:



Die Beladung der Blutkörperchen mit Ricin bewirkt Sensibilisierung, wie die der Bakterien mit Agglutinin, und setzt den zur Ausflockung nötigen Schwellenwert der Elektrolyte herab. Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit bei Kataphorese durch Ricin wurde nicht beobachtet. (Biochem. Ztschr. 105. 120—32. 20/5. [14/2.] Berlin, Städt. Krankenh. am Urban.) MÜLLER.

Ch. Pottiez, *Beitrag zum Studium der Gallensteine*. Beschreibung der verschiedenen Arten Gallensteine. (Journ. Pharm. de Belgique 2. 475. 6/6.) BACHSTEZ.

Ch. Pottiez, *Über die Gegenwart von Cystin- und Cholesterinformationen im Harn*. In einem Harn wurden Cholesterin u. Cystin gefunden. (Journ. Pharm. de Belgique 2. 41—42. 18/1.) BACHSTEZ.

Charles Lebailly, *Die Giftigkeit der Milch beim aphtösen Fieber*. Das Virus aus den Aphten tritt sehr leicht in die Milch über, und diese kann daher schon schädlich sein, ehe die Kühe selbst Fieber oder Krankheitserscheinungen zeigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 373—75. 9/8.)* ARON.

A. V. S. Norgaard, *Untersuchungen über die Konzentration der Katalase in Harn, Chymus und Faeces*. Normaler Harn enthält nur unbedeutliche Spuren von Katalase, entsprechend den wenigen Epithelzellen und Leukocyten, die darin vorkommen. Die Werte des Pyelitiskranken geben ein praktisch verwertbares Maß für die Zahl der Zellen in der Harnprobe; je nach dem Katalasegehalt kann man Pyuriefälle in zwei deutlich geschiedene Gruppen trennen und nach dem zeitlichen Auftreten erhöhter Werte akute, chronische u. intermittierende Fälle unterscheiden. — Chymus. Das Filtrat vom Probefrühstück ist bei gesunden Personen frei von Katalase, ebenso bei Fällen von Übersekretion oder Überacidität. Dagegen findet man positive Rk. in Fällen von Anacidität, in umgekehrtem Verhältnis zur Acidität. Zwischen verschiedenen Formen der Gastritis gestattet der Katalasewert keine Unterscheidung, auch nicht für Krebs der Cardia oder des Pylorus, während der des Corpus ventriculi beträchtliche Zunahme verursacht; bei Pyloruskrebs mit Stauung tritt keine Rk. ein. Leukämie bedingt keine besondere Zunahme. — In n. Faeces ist HPU (das Verhältnis zwischen dem Volumen des aus H_2O_2 entwickelten O_2 und der Menge Katalaselsg.) durchschnittlich 1,5 mit Schwankungen von 0,2—3,5, meist zwischen 0,5 u. 2,5. Eine Erhöhung des Wertes ist ein Symptom einer Darmentzündung. — Zur Best. des entbundenen O_2 dient der in Fig. 5 wiedergegebene App. (vgl. auch Zt.-chr. f. klin. Med. 89. 143; C. 1920. IV. 5). (Journ. Biol. Chem. 38. 501—14. Juli [21/5.] 1919. Kopenhagen, Med. Klin. d. Univ.) SP.

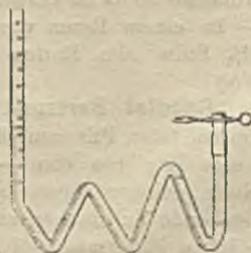


Fig. 5.

6. Agrikulturchemie.

E. Reinau, *Höchstleistungen des Sonnenmotors*. (Zur Energetik der Landwirtschaft.) Die Pflanzenmasse als Motor gedacht, verwertet die Sonnenwärme nicht genügend; es kann durch geeignete Berücksichtigung dieser Verhältnisse die Produktion auf das Doppelte, nicht höher, gesteigert werden; CO_2 -Zufuhr (gesparte Sonnenergie) steigert den Nutzeffekt der pflanzlichen Motore ganz bedeutend. (Mitteilungen der D. L. G. 1920. Berlin, Sep. v. Vf.) VOLHARD.

Emile Saillard, *Die Zuckerrübe während des Krieges*. Das Ergebnis der vergleichenden Statistik ist, daß bei Verwendung von wenig Düngemittel und speziell wenig stickstoffhaltigen, man reichlichere Wurzelbildung erreicht, die reineren, leichter verarbeitbaren Saft geben. Die Totalproduktion an Zucker pro Hektar wird durch die anormale Kultur beeinträchtigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1460—61. 14/6.)

A. MEYER.

O. Lemmermann, *Gefäßversuche über die Wirkung von Kalkstickstoff, Harnstoff, Harnstoffkalksalpeter, Chlorammonium, Kaliammonsalpeter, Ammoniumnatriumsulfat, Ammoniumdicarbonat, gekörntem Kalkstickstoff, Dicyandiamid und seinen Salzen, cyanamidkohlsaurem Kalk im Vergleich zu Natronsalpeter und schwefelsaurem Ammoniak*. Es wurde die Beobachtung bestätigt, daß Kalkstickstoff als Kopfdüngung schädlich wirkt; doch blieb auch bei rechtzeitiger Anwendung die Wrkg. hinter der des Chilisalpeters zurück. Die neuzeitlichen Düngemittel erwiesen sich auch in diesen Verss. als vollwertig; gekörnter Kalkstickstoff hat sich als schädlich erwiesen wegen seines Gehalts an Dicyandiamid; letzteres erwies sich im allgemeinen als pflanzenschädlich, da es die Assimilationstätigkeit ungünstig beeinflusst. (Arbeiten der D.L.G. 279. 90—102. Berlin. Sep. v. Vf.)

VOLHARD.

O. Lemmermann, *Wie wird die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks gegenüber dem Salpeter beeinflusst, wenn die Phosphorsäure in Form von Thomasmehl, bzw. von Superphosphat gegeben wird?* Auf den ohne N belassenen Feldern hat das Thomasmehl durchweg besser gewirkt, als das Superphosphat; durch den Kalk im Thomasmehl werden offenbar die N-Verbb. des Bodens aufgeschlossen. Auf die Wrkg. des Salpeters haben das Thomasmehl und das Superphosphat einen erkennbaren Einfluß nicht ausgeübt; in den meisten Fällen hat der Salpeter auf den Thomasmehlparzellen höhere Erträge gebracht. Auch Ammonsulfat wirkte auf den Thomasmehlparzellen besser als auf den Superphosphatparzellen; in den meisten Fällen hat Salpeter besser gewirkt wie Ammonsulfat. (Arbeiten der D.L.G. 269. 103—8. Berlin. Sep. v. Vf.)

VOLHARD.

A. Piutti, *Über die Wirkung des Chlorpikrins auf die Parasiten des Getreides und die Ratten*. Bei Einw. von 20 ccm Chlorpikrin pro cbm bei 15—20° während einer Woche werden die Parasiten des Getreides abgetötet. Das aus letzterem gewonnene Mehl ist einwandfrei, doch ist die Keimkraft zu 30% verloren gegangen. — In einem Raum von 800, bzw. 1075 cbm wurden mit 1,5 kg Chlorpikrin in 2½ Stdn. alle Ratten getötet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 854—56. 6/4.)

A. MEYER.

Gabriel Bertrand, *Wirkung des Chlorpikrins auf höhere Pflanzen*. Starke Dosen töten Pflanzenteile sofort, ohne ihre Form zu verändern, schwächere — einige 10 g pro cbm — bewirken vor allem starke Plasmolyse und Verfärbung. Noch geringere Dosen bewirken erst nach längerer Zeit Plasmolyse. Häufig wurden riechende Substanzen entwickelt, durch *Glykosidspaltung*, z. B. bei Kirschlorbeerblättern Bittermandelöl und Cyanwasserstoff. Junge Blätter sind weniger empfindlich. Die Widerstandsfähigkeit der Pflanzen ist ausreichend, um sie völlig von Parasiten zu befreien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 858—60. 6/4.)

E. Molz, *Die Typhulafäule der Zuckerrüben auf den Azoren und ihre Bekämpfung*. Das Mycelwachstum des Pilzes wird sehr gefördert durch Wärme, Feuchtigkeit, O-Zufuhr. Als C-Quelle dient der Zucker, ev. auch bei genügender Feuchtigkeit Cellulose. Stallmist ist der Entw. des Pilzes sehr hinderlich. Bekämpfung: reichliche Standweite, Stallmistdüngung, fleißiges Hacken, reichliche Zufuhr von Düngesalzen, Vernichtung erkrankter Rüben. (Ztschr. f. Pflanzenkrankh. 30. 121—39. Sept. Halle a/S., Versuchsstation f. Pflanzenkrankheiten, Sep. v. Vf.)

VOL.

