

# Chemisches Zentralblatt.

1923 Band I.

Nr. 8.  
(Wiss. Telt.)

21. Februar.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

K. Spiro, *Franz Hofmeister*, geb. 1850 in Prag, gest. 1922 in Würzburg. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. I—V. 10/10. 1922.) GUGGENHEIM.

F. M. Jaeger, *Pasteurs erste Untersuchungen und ihre Bedeutung für die moderne Chemie*. Würdigung der Lebensarbeit PASTEURS. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. 2447—56. 2/12. [Nov.] 1922. Groningen.) LEWIN.

A. J. Kluyver, *Pasteur, der Gründer der allgemeinen und angepassten Mikrobiologie*. Allgemeines über Lebensgang und Arbeiten PASTEURS. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 60. 2457—65. 2/12. [Nov.] 1922. Delft.) LEWIN.

C. H. H. Spronck, *Die Bedeutung von Louis Pasteur für die medizinische Wissenschaft*. Besprechung des Gegenstandes. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. 2466 bis 2479. 2/12. 1922. Utrecht.) LEWIN.

Ernst Cohen, *Louis Pasteur*. Hauptsächlich Besprechung der Arbeiten über Wein- u. Traubensäure mit histor. Reminiszenzen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. 2490—2507. 2/12. [25/11.] 1922. Utrecht.) LEWIN.

P. van der Wielen, *Monumenta Pharmaceutica. Die Pharmazie und Pasteur*. — *Balard und die Entdeckung des Broms*. Zum Gedächtnis PASTEURS wird dessen Bedeutung für die Pharmazie gewürdigt. PASTEUR erhielt den ersten Unterricht von dem Apotheker BALARD, der 1826 im Seewasser das Br entdeckte. Ausführliche Schilderung des Lebensganges und der Veröffentlichungen BALARDS. (Pharm. Weekblad 59. 1371—81. 23/12. 1407—39. 30/12. 1922.) DIETZE.

Ernst Mohr, *Modelle zur Erläuterung einiger Sätze der Symmetriellehre im stereochemischen Unterricht*. Nach Erörterung einiger Definitionen und Sätze, die Körper mit zusammengesetzter Symmetrie bzw. mit einem Symmetriezentrum betreffen, werden an Hand von Abbildungen einige Modelle beschrieben, die außer einer vierzähligen Drehspiegelungsachse (und der damit untrennbar verbundenen zweizähligen Achse der einfachen Symmetrie) keine Symmetrieelemente haben, ferner solche, die als einziges Symmetrieelement ein Symmetriezentrum haben. (Journ. f. prakt. Ch. 105. 93—101. November 1922. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

A. O. Rankine, *Über die Struktur einiger Gasmoleküle, deren einer Bestandteil Wasserstoff ist*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A] 99. 331; C. 1922. I. 951.) Aus Viscositätsdaten von Gasen lassen sich nach der Formel von CHAPMAN die „mittleren Kollisionsflächen“ der Moleküle berechnen, d. h. die Flächen, die die Moleküle bei allen möglichen Orientierungen im Mittel bei Zusammenstoßen bieten. Aus diesen Flächen lassen sich, wie Vf. zeigt, unter gewissen Voraussetzungen, Schlüsse auf die Dimensionen und den Aufbau der Moleküle ziehen. Vf. betrachtet speziell die Gase HCl, HBr, HJ, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub>, die sich in ihrem Elektronenaufbau, vom Standpunkt der LEWIS-LANGMUIRSchen Theorie betrachtet, mit den Edelgasen vergleichen lassen, in dem Sinne, daß z. B. HCl ein System darstellt, in dem durch Eintritt des H-Elektrons ins Cl-System eine äußere Elektronenanordnung, ähnlich der des A entstanden ist. Diesem System gewissermaßen angeheftet ist dann der H-Kern. Entsprechendes gilt für H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub> usw. Da die Atomnummern der in Rede stehenden Kernelemente nur wenig verschieden sind, so ist es plausibel, irgendwelche Größenunterschiede dieser Moleküle gegen das



ihnen verwandte Edelgasatom den angelagerten H-Kernen zuzuschreiben, und es wäre eine Zunahme der Molekülgröße in der Folge  $A, HCl, H_2S, PH_3, SiH_4$  zu erwarten. Vf. zeigt, daß dies auch zutrifft, und zwar in gleichartiger Weise für die Reihen  $X-HJ, Kr-HBr-A_2H_6, A-HCl-H_2S-PH_3$  und  $Ne-NH_3-CH_4$ . Die Zunahme der mittleren Kollisionsfläche wächst mit der Zahl der anhängenden H-Kerne, was Vf. mit deren zunehmender Entfernung vom System durch gegenseitige Abstoßung erklärt und auch als Erklärung für das Fehlen von Verbb. wie  $BH_3$  und  $AlH_3$  annimmt. Vf. berechnet weiter, daß  $CH_4$  und  $Kr$  nahezu dieselbe Größe haben, und hebt die Analogie im Aufbau zwischen  $CH_4$  und  $NH_4$  einerseits, sowie  $Kr$  und  $Rb$  andererseits hervor, endlich die bekannte, nahe Übereinstimmung der Molekularvolumina der Sulfate von  $Rb$  und  $NH_4$ . (Trans. Faraday Soc. 17. 719–27. Mai 1922. [30.10. 1921.] Imp. Coll. of Science and Techn.) KYROPOULOS.

Henry Le Chatelier, *Über die geometrische Darstellung von Gleichgewichten von Salzen*. Vf. weist die Prioritätsansprüche von JÄNECKE (Chem.-Ztg. 46 361; C. 1922. III. 2) zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1501. 12/6. 1922.) JUNG.

J. R. Partington, *Die Energie von Gasmolekülen*. Der Vf. beschäftigt sich in dem vorliegenden Vortrage im wesentlichen mit der Frage der Freiheitsgrade der Gasmoleküle und dem Äquipartitions-gesetz. — Bestimmend für die Molekulärwärmen der Gase, die bei einatomigen 2.98 cal betragen, ist der Molekülbau, während Konfiguration und Struktur des Atomkerns keinen merklichen Einfluß haben. Beim Zusammenstoß ist hauptsächlich bestimmend die Elektronenschale, weshalb man die Moleküle als elast. Körper ansehen kann, deren Gestalt durch die Kraftfelder der Außenelektronen bestimmt ist. Vf. stellt nun die Vermutung auf, daß der Energieaustausch bei gewöhnlichen Zusammenstößen in Quanten erfolgt, welche proportional den Kollisionsfrequenzen  $\nu = \Omega/L$  sind, wo  $\Omega$  die mittlere Geschwindigkeit,  $L$  die mittlere freie Weglänge ist. Er vermutet weiter, daß die Gesetze des Molekülzusammenstoßes durch eine dynam. Theorie allein nicht beschrieben werden können. Vf. weist im einzelnen die Schwierigkeiten auf, denen eine Aufrechterhaltung des Äquipartitionsprinzips in vielen Fällen angesichts der experimentellen Befunde begegnet ( $H_2$ ), indem sich seine Anwendbarkeit eigentlich auf die einatomigen Gase beschränkt. Bereits bei den zweiatomigen Gasen treten Abweichungen auf und diese teilen sich in drei Gruppen:  $H_2$ , wo  $C_v$  merklich kleiner ist, als das Äquipartitions-gesetz fordert, und eine ziemlich rasche Abnahme mit der Temp. zeigt; weiter die Gruppe  $O_2, N_2, CO, HCl$  usw., wo  $C_v$  den n. Wert hat und nahezu konstant ist; endlich die freien Halogene, deren  $C_v$ -Werte höher, aber temperaturabhängig sind, und die gewissermaßen einen Freiheitsgrad zuviel haben. — Von der Gesamtenergie der Gase läßt sich die innere Energie trennen, die gleich ist der Differenz zwischen  $C_v$  und 2.98, der Translationsenergie nach der Äquipartitionstheorie. Vf. betrachtet weiter, wie sich der Energieaustausch gestaltet, wenn man die Quantentheorie zugrunde legt, und dabei für die Translationsenergie  $\nu$  in der Beziehung  $\epsilon = h \cdot \nu$  gleich der Kollisionsfrequenz annimmt.  $\nu$  wird aus Viscositätsdaten errechnet und ergibt für  $\beta \nu$  Werte von der erwarteten Größenordnung. Unter der vereinfachenden Annahme, daß Rotationsfrequenzen ganze Vielfache von Translationsfrequenzen und Schwingungsfrequenzen unabhängig von der Temp. sind, wie bei festen Körpern, was näher begründet wird, führt Vf. die Kollisionsfrequenz auch in diesen Fällen ein. Endlich betrachtet Vf. die Energie der Gasmoleküle vom Standpunkt der BOHRschen Theorie des Atombaues, im Anschluß an die Betrachtungen KRÜGERS (Ann. der Physik 50 346 und 51. 450) und berechnet insbesondere die Temp., wo die „innere Energie“ verschwindend wird. Dieses „Einfrieren“ beginnt für  $N_2$  bei  $-200^\circ$  und für  $H_2$  bei  $-123^\circ$ . (Trans. Faraday Soc. 17. 734–41. Mai 1922. [10/11. 1921.]) KYROPOULOS.

J. N. Brönsted, *Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit*. Aus-



gebend von der Tatsache, daß die VAN'T HOFF'schen reaktionskinet. Gesetze in manchen Fällen versagen, daß aber diese Anomalien von deutlich systemat. Natur sind, unterzieht Vf. die Grundlagen der Theorie der chem. Reaktionsgeschwindigkeit in Lsgg. einer näheren Prüfung. Die Hauptergebnisse seiner Unters. faßt Vf. folgendermaßen zusammen: 1. Chem. Rkk. zwischen neutralen Molekülen unter sich oder zwischen neutralen Molekülen u. Ionen sind n., d. h. sie gehorchen sehr annähernd dem gewöhnlichen Konz. Massenwirkungsgesetz und sind unempfindlich oder wenig empfindlich einem Neutralisationsgesetz gegenüber. — 2. Rkk. zwischen Ionen sind anomal, d. h. die Geschwindigkeitskonstante ist in hohem Maße von der Konz. der reagierenden Ionen und von der Konz. eines zugesetzten Neutral-salzes abhängig. — 3. In den gewöhnlichen reaktionskinet. Gleichungen sind aus thermodynam. Gründen die Konz. (oder osmot. Partialdrucke) durch die Aktivitäten zu ersetzen. Die so erhaltenen Gleichungen sind gültig, wenn die Aktivitäten allein geändert werden. — 4. Die geschwindigkeitshemmende Rk. einer chem. Umwandlung besteht in der B. instabiler krit. Komplexe im Sinne MARCELLINS. Die elektr. Ladungen desselben sind als algebraische Summe der Ladungen der reagierenden Molekülgattungen zu berechnen. — 5. Die unter 1. genannten Gesetzmäßigkeiten u. die unter 2. genannten Anomalien erklären sich aus der Annahme, daß die Geschwindigkeiten mit dem Aktivitätskoeffizienten des krit. Komplexes umgekehrt proportional sind und daß diese in derselben Weise von Änderungen in der Salzkonz. wie gewöhnliche Ionen beeinflußt werden. — 6. Die für die Berechnung der Geschwindigkeitsanomalien notwendigen Daten, Aktivitätskoeffizienten betreffend, sind am einfachsten aus Löslichkeitsmessungen an wl. Salzen in ungleich-ionigen Lösungsm. zu entnehmen. — 7. Die in dieser Weise gefundene Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von Ionen verschiedener Typen ermöglicht eine numer. Berechnung der Größe der Salzwrg., d. h. der kinet. Anomalien für die verschiedenen Reaktionstypen. Auf dieser Grundlage ergibt sich das folgende theoret. Resultat: 8. In Rkk. zwischen Ionen von gleichem Zeichen ist die Salzwrg. positiv, d. h. die Rk. wird von steigender Salzkonz. beschleunigt. Sind die reagierenden Ionen dagegen von verschiedenem Zeichen, ist die Salzwrg. negativ, d. h. die Rk. wird von steigender Salzkonz. verlangsamt. — 9. Die theoret. Ergebnisse wurden in einer großen Anzahl von chem. Rkk. in Lsgg., und zwar oftmals auch quantitativ, bestätigt gefunden. — 10. Die reaktionskinet. Anomalien sind — sowie auch die stat. — durch Verwendung einer konz. Lsg. eines indifferenten Salzes als Lösungsm. zu beseitigen. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 169–207. 31/8. [1/6.] 1222. Kopenhagen, Physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) MEYER.

H Remy, *Über die Absorption der bei chemischen Reaktionen auftretenden Nebel*. Durch die Unters. sollte festgestellt werden, ob alle nebelbildenden Stoffe in gleicher Weise wie  $\text{SO}_2$  durch ihre hochkonz. Lsgg. besser als durch ihre verd. bzw. als durch W. aufgenommen werden. Messende Verss. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Nebeln, bei denen der nicht absorbierte Teil der Nebel in ein Gefäß geleitet wurde, dessen Boden mit Leitfähigkeit-wasser bedeckt war, so daß aus der Leitfähigkeitszunahme die Menge der gel. Nebel bestimmt werden konnte, ergaben, daß reines W. wesentlich besser absorbiert als eine nahezu gesätt.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Lsg. Dasselbe Resultat ergab sich mit den Nebeln, die von rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeblasen werden. Daß diese Nebel von der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anscheinend besser absorbiert werden, als vom W., findet seine Erklärung darin, daß sie im ersteren Fall beim Durchleiten durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lediglich unsichtbar gemacht werden, da sie fast in der früheren Stärke wieder auftreten, wenn man sie nach dem Passieren der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch W. schießt. Werden die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - oder  $\text{SO}_2$  Nebel dagegen scharf getrocknet, wie es mit den letzteren in der Technik beim Kontaktverf. geschieht, so lösen sie sich im W. in geringerer Menge als in nahezu gesätt. Lsgg. Die Fallgeschwindigkeit der



Tröpfchen, aus denen die feuchten Nebel bestehen, schwankt nicht, wie ROTHMUND (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 170; C. 1917. II. 92) findet, anfangs um einen Mittelwert, sondern nimmt von Anfang an beständig zu, wobei die Nebel immer durchsichtiger werden; sie wird erst nach mehreren Minuten konstant und ist dann bedeutend größer, als jener Forscher angibt. Der Teilchendurchmesser ist bei den feuchten Nebeln etwa  $10^{-4}$  cm, bei den trocknen, die man auch als kolloidale Stäube bezeichnen kann, etwa  $10^{-6}$  cm. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 467—69. 1/11. [21/9.\*] 1922. Leipzig.) BÖTTGER.

F. Koref und H. Wolff, *Zur Frage der Rekristallisationswärme*. Durch calorimetr. Messungen wurde festgestellt, daß die von ALTERTHUM (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 47; C. 1922. III. 951) aus den Verss. von CZOCHRALESKI hergeleitete Rekristallisationswärme, wenigstens in der dort angegebenen Größenordnung, nicht besteht. W-Draht wurde einmal in bearbeiteten, sodann im rekristallisierten Zustand in einem Gemisch von 35%ig.  $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. und 30%ig. NaOH gel. Dabei wurde für den rekristallisierten Draht sogar eine etwas größere Wärmeentw. beobachtet als für den hart gezogenen; jedoch liegt diese Differenz innerhalb der Fehlergrenzen. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 477—78. 1/11. [Sept.] 1922. Berlin, Lab. des Osram-Konzerns.) BÖTTGER.

H. Alterthum, *Notiz zur Rekristallisationstheorie*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach den Versuchsergebnissen, die KOREF und WOLFF (l. c.) erhalten haben, hat die Rekristallisationswärme in der vom Vf. aufgestellten Theorie der Rekristallisation nur noch einen „formalen“ Sinn, z. B. die Bedeutung einer „Aktivierungswärme“, wie dies in der TRAUTZschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionswärme der Fall ist. Die Entropien und ihre Unterschiede bei den verschiedenen Modifikationsreihen erhalten dadurch ebenfalls die Bedeutung formaler, nicht techn. Größen. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 478. 1/11. [Oktober.] 1922. Berlin.) BÖTTGER.

G. Tammann und W. Wiederholt, *Über das Verhalten der Metalle bei kathodischer Polarisation*. Beobachtet man nach Aufheben des Kurzschlusses eines galvan. Elementes, bestehend aus 2 Metallen, die in die Lsg. des unedleren Metalles tauchen, die Spannung  $\pi$  an einem Elektrometer, so kann das *Abklingen der Polarisation* der edleren Elektrode eingehend verfolgt werden. Die *Erholungskurve* eines Metalles nach kathod. Polarisation, die Funktion  $\pi = f(t)$ , kann im allgemeinen durch 3 e-Funktionen wiedergegeben werden, deren entsprechende Kurven sich in 2 Punkten schneiden. Jeder der 3 Geraden entspricht einer e-Funktion von

$$\pi - \pi_1$$

der Form  $a_1 \cdot e^{-\pi_1 t} = t$ . Die Konstanten sind für die 3 Kurvenstücke verschieden. Die Konstanten der Kurvenstücke 1 und 2 hängen von den äußeren Bedingungen, unter denen sich das polarisierende Metall erholt, in hohem Maße ab, besonders von dem  $O_2$ -Gehalt des Elektrolyten und die  $O_2$ -Konz. am Metall. Die Richtung der dritten logarithm. Geraden hängt von den äußeren Versuchsbedingungen nicht ab, sondern wird nur durch die Natur der Elektrode und der sie polarisierenden Kationen bestimmt. Beim Kurzschluß entladen sich die Ionen des unedleren auf dem edleren Metall, dabei bildet sich aber nicht eine Schicht des reinen unedleren Metalles. Das edlere Metall diffundiert in die Abscheidung des unedleren. Die Spannungsdifferenz in kurz geschlossenem Element ist also eine komplizierte Funktion der Dauer des Kurzschlusses. Nach dem Öffnen des kurz geschlossenen Elementes tritt, wenn die Menge des abgeschiedenen unedleren Metalles größer ist, die Erholung der Kathode zuerst auf der 1. logarithm. Geraden ein, wobei das unedlere Metall in Lsg. geht und das edlere Metall im unedleren an der Oberfläche sich anreichert. Die Konz. beider Metalle ändern sich sehr stark, sobald die ursprüngliche Oberfläche beim Aboxydieren der niedergeschlagenen



Schicht erreicht wird, die Änderung der Konstante  $\frac{\pi_1}{\log a_1}$  erscheint schließlich diskontinuierlich, wenn die Best. von  $\pi$  nicht in sehr kleinen Zeitintervallen ausgeführt wird. Auch auf den 2. Teil der Erholungskurve sind die äußeren Bedingungen von großem Einfluß. Dem letzten Teil der Erholungskurve entspricht die 3. logarithm. Gerade, deren Steigung vom  $O_2$ -Gehalt des Elektrolyten unabhängig ist. Die Anfangsgeschwindigkeit der Erholung ist, wenn ein edles Metall mit einem Metall, dessen Spannung edler ist als die des  $H_2$ , polarisiert wird, sehr viel geringer als bei der Polarisation mit einem Metall, dessen Spannung unedler als  $H_2$  ist. — Während in den Mischkrystallreihen zweier Metalle bei gewöhnlicher Temp. bestimmte, scharfe Einwirkungsgrenzen auftreten, die nicht dauernd bestehen könnten, wenn in dem Mischkrystall innere Diffusion stattfände, tritt bei der kathod. Polarisation eine merkbliche Diffusion des einen Metalles in das andere ein. Da sich die Spannung bei kathod. Polarisation kontinuierlich ändert, kann man den Schluß ziehen, daß die entstandenen Schichten mit den aus der Schmelze entstandenen Mischkrystallen gleicher Zus. nicht ident. sind. Von den elektr. Vorgängen an der Kathode sind die Diffusionsvorgänge beider Metalle ineinander unabhängig. Beim Bestreichen eines edlen Metalles mit einem weichen, unedleren Metall kann seine Spannung bis auf die des unedleren Metalles erhöht werden. Die Erholungskurve eines so behandelten edleren Metalles verläuft der nach kathod. Polarisation erhaltenen Kurve analog. Die 3. der logarithm. Geraden dieser Erholungskurven hat denselben Neigungswinkel, den die analoge logarithm. Gerade nach kathod. Polarisation zeigt. Bei Temp., bei denen eine innere Diffusion in einem aus der Schmelze entstandenen Mischkrystall nicht nachzuweisen ist, ist die Diffusion der beiden sich berührenden Komponenten eine recht merkliche. Die Menge des auf der Kathode abgeschiedenen unedleren Metalles vergrößert sich mit der Dauer des Kurzschlusses. Die Zeit, über die sich die erste logarithm. Gerade erstreckt, wächst mit zunehmender Zeitdauer des Kurzschlusses. Nach 10 Min. Kurzschluß tritt nur bei den Metallpaaren  $Zn-Au$ ,  $Zn-Ag$ ,  $Zn-Cu$ ,  $Zn-Ni$  und  $Cd-Cu$  die 1. logarithm. Gerade auf, nach etwa 60 Min. tritt sie bei den meisten Metallpaaren auf, nur bei  $Cu-Pt$ ,  $Cu-Au$ ,  $Cu-Ag$ ,  $Cd-Pb$  und  $Cd-Zn$  war sie auch nach 20 Stdn. nicht festzustellen. Von der Dauer des Kurzschlusses hängt also die Richtung der dritten logarithm. Geraden nicht ab. Die Dauer des Kurzschlusses ist von einem Werte von mindestens 10 Min. an ohne merklichen Einfluß auf die Erholung der Spannung in der 3. Periode. Die Erholungsgeschwindigkeit der Kathode ist also von äußeren Bedingungen nicht abhängig, wenn nur die kathod. Polarisation so weit geführt ist, daß an ihrer Oberfläche die Sättigung mit dem unedleren Metall erreicht ist. Bei gleicher Dauer des Kurzschlusses ist die Spannungsdifferenz zu Zeit  $t = 0$  um so kleiner, je höher die Temp. ist. Die Anordnung der Elektroden ist auf die Richtung der 3. logarithm. Geraden nicht von Einfluß. Bei kathod. Polarisation unter geringer Spannung erhält man Erholungskurven, denen die Teile der 1. u. 2. logarithm. Geraden fehlen, weil die Menge des abgeschiedenen unedleren Metalles sehr gering ist. In einer Tabelle sind die Werte für die relative Spannungserniedrigung zu Ende des Kurzschlusses für alle untersuchten Metallpaare angegeben für  $\frac{\pi_a - \pi_t}{\pi_a} = 10 \text{ Min.}$

In einer anderen Tabelle sind die Werte für  $\frac{\pi_2 - \pi_1}{\log t_2 - \log t_1}$  mitgeteilt. Es ist daraus zu ersehen, daß die Geschwindigkeit der Spannungsänderung für eine mit  $Zn$  polarisierte Nickelektrode den größten Wert hat, auch  $Ni$  polarisiert mit  $Cd$ , ergibt einen ähnlichen Wert. Bei der Polarisation von  $Cd$  mit  $Zn$  und  $Fe$  erhält man die kleinsten Werte. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 67–85. 21/11. [26/8.] 1922. Göttingen, Univ.)



**H. G. Grimm, Gitterenergien und Ionisierungsarbeiten anorganischer Verbindungen.**

4. *Mitteilung über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen.* (3. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 101. 403; C. 1922. III. 979) In der vorliegenden Arbeit wird im wesentlichen ein möglichst vollständiges Material über Gitterenergien zusammengestellt, das dann zur Erörterung der Zusammenhänge zwischen diesen Größen, den Bildungswärmen und den Ioneneigenschaften Verwertung finden soll. Die Berechnungen der Gitterenergien stützen sich unter anderem auf neuere Messungen KNIPPINGS (Ztschr. f. Physik 7. 328; C. 1922. III. 1034) über die Ionisierungsarbeiten gasförmiger *Halogenwasserstoffe*. Diese Messungen gestatten für eine ganze Reihe von Stoffen Gitterenergien zu berechnen, die sich lediglich auf experimentelle Daten gründen; für eine Reihe weiterer Halogenide ermöglichen sie wenigstens die Berechnung der Differenzen der Gitterenergien verschiedener Halogenide mit gleichem Kation, was bisher nicht möglich war. Außer diesen Differenzwerten werden alle durch die Kenntnis der Ionisierungsspannungen und Verdampfungswärmen der Metalle zugänglichen Werte von Stoffen berechnet, bei denen das Kation variiert, das Anion festgehalten wird. Die Unters. ist in folgende Abschnitte eingeteilt: I. Die Grundlagen der Berechnung. 1. Die thermochem. Größen. — 2. Die Formeln zur Berechnung der Differenzen der Gitterenergien. a) Einwertige Anionen. b) Zweiwertige Anionen. c) Einwertige Kationen. d) Zweiwertige Kationen. — II. Berechnung der Differenzen der Gitterenergien aus den Bildungswärmen. 1. Einteilung der Bildungswärmen nach den Ioneneigenschaften. — 2. Bemerkungen zu den Tabellen. — 3. Die Kohlenstoffhalogenide. — III. Die Absolutwerte. 1. Gitterenergien fester Stoffe. — 2. Ionisierungsarbeiten gasförmiger Stoffe. — 3. Vergleich der empir. Gitterenergien der Alkalihalogenide mit denen der BORNschen Theorie. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 113—40. 31/7. [27/5.] 1922. München, Chem. Lab. d. bayr. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

**H. G. Grimm, Zusammenhänge zwischen Bildungswärmen, Gitterenergien und Ioneneigenschaften.** 5. *Mitteilung über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen.* (4. vgl. vorst. Ref.) In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 75; C. 1922. I. 1311) wurde der Zusammenhang zwischen der charakterist. Abstufung der Ionenradien und dem Grade der Isomorphie, gemessen am Grade der Mischbarkeit, behandelt. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, auch thermochem. Größen, insbesondere die *Bildungswärmen* anorgan. und einige *Verbrennungswärmen* organ. Verbb. mit den Eigenschaften der Ionen zu verknüpfen. Mit Benutzung des über Gitterenergien zusammengestellten Materials (vgl. vorst. Ref.) lassen sich die Einflüsse von Radius, Bau und Ladung der Ionen auf die mit der Bildungswärme in einfachem Zusammenhange stehende Gitterenergie nachweisen. Ferner werden die bekannten Regelmäßigkeiten der Bildungswärmen fester und gel. Stoffe auf ihr Zustandekommen untersucht, wobei sich in zahlreichen Fällen der Gang der Bildungswärmen bei der Variation des einen Ions der Verbb. auf den Gang je dreier einfacherer thermochem. Größen zurückführen läßt, die in einfacher Weise von den Ioneneigenschaften abhängen. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 141—68. 31/7. [27/5.] 1922 München, Chem. Lab. d. bayrisch. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

**W. Schottky, Zur Berechnung und Beurteilung des Schroteffektes.** (Vgl. JOHNSON, Ann. der Physik [4] 67. 154; C. 1922. III. 807.) Als Schroteffekt werden von der Elektronentheorie vermutete Stromschwankungen bezeichnet, bei welchen sich die Elektronen nach Art von geschüttelten Schrotkörnern bewegen sollen. Vf. bestätigt die Berechnung von JOHNSON auf einem einfacheren Wege. Bei Durchsicht seiner früheren Rechnung durch den Vf. u. Vergleich mit einer anderen Rechenmethode hat sich noch eine weitere Korrektur ergeben, bei der es sich um den Zahlenfaktor 2 handelt. Die richtige Rechnung ist nicht einer so anschaulichen Deutung fähig wie die frühere falsche des Vfs., u. es ist die Anschaulichkeit, die ihn früher trotz



der mangelnden Übereinstimmung der experimentellen Resultate bestochen hatte. Durch die Korrektur wird erzielt, daß sich die Schrotenergie in den maßgebenden Schwingungskreisen der Verstärkeranordnung zwischen  $5 \cdot 10^{-22}$  und  $5 \cdot 10^{-18}$  Joule bewegt, während früher Größenordnungen bis  $10^{-15}$  Joule berechnet wurden. Danach fällt in Verstärkeranordnungen die Schwingungsenergie des Schroteffektes in die gleiche Größenordnung wie die Energie der Wärmeschwingungen bei Zimmertemp. Es besteht damit die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Schwingungskreise die Energie der Schroteffektschwingung unter die der Wärmeschwingung herabzudrücken und so die elektr. Freiheitsgrade ganzer Schwingungskreise allein auf Grund ihrer Wärmeenergie bei Zimmertemp in einem Telephon abzuhören. Der Wert des elektr. Elementarquantums folgt nunmehr nach der korrigierten Theorie aus den HARTMANNschen Verss. in der richtigen Größenordnung. Die Annahme einer therm. Nachwrkg., einer Beeinflussung der Elektronenemission an irgend einer Stelle durch die dort kurz vorher ausgetretenen Elektronen, erscheint durch die Korrektur von JOHNSON nicht widerlegt, sondern hat noch an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Bzgl. der von JOHNSON hervorgehobenen Bedenken gegen die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist Vf. der Meinung, daß sie wenigstens teilweise durch die Einführung des Faktors 2, der dem Ersatz der kohärenten FOURIER-Darst. durch die gewöhnliche mit zwei inkohärenten Reihen entspricht, behoben werden. (Ann. der Physik [4] 68. 157—76. 20/7. [23/3.] 1922. Siemensstadt.)

BYK.

J. Herweg und G. Mie, *Die Zahl der von sehr schwachen Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen*. HOEPNER (Ann. der Physik [4] 46 577; C. 1915. I. 1046) hatte sonderbarerweise gefunden, daß die Zahl der von äußerst schwachen Röntgenstrahlen ausgel. Elektronen im Verhältnis zur Intensität kleiner war als das bei stärkerer Röntgenstrahlung gefundene Verhältnis. Eine Nachprüfung zeigte indes den Vff., daß dieses Ergebnis auf einem Versuchsfehler beruhen müsse. Die Verss. der Vff. sind mit einer Al-Scheibe ausgeführt. Sie benutzen zur Beobachtung nicht die kleinen Stöße, die man mit dem Elektrometer beobachten kann, sondern die sehr viel stärkeren, die man leicht bei einer geringen Erhöhung der angelegten Spannung bekommt. Diese stärkeren Stromstöße sind mit der gewöhnlich so genannten Spitzenentladung identisch. Das gelegentlich beobachtete Ausfallen von Stößen macht sich erst bei größeren Stoßzahlen bemerklich. Die Zahl der von der Metallscheibe ausgel. Elektronen ist auch bei den allergeringsten Intensitäten, wenn aus der Fläche von 1 qcm während einer Minute nur wenige Elektronen emittiert werden, stets der Intensität der Röntgenstrahlen proportional. Dies beweist, daß entsprechend den Vorstellungen der Quantentheorie die Absorption der Strahlung auch bei den schwächsten Intensitäten stets quantenhaft erfolgt. Praktisch läßt sich das Resultat vielleicht verwerten, um eine Methode der Intensitätsmessung ganz schwacher Röntgenstrahlen auszuarbeiten. (Ann. der Physik [4] 68. 120—26. 20/7. [26/4.] 1922. Halle, Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

E. Kilburn Scott, *Piezoelektrizität von Seignettesalzkrystallen*. Vf. beschreibt Versuche nach A. McLEAN NICOLSON, die die starken piezoelektr. Effekte an Seignettesalz und die Eignung der Krystalle dieses Salzes als eine Art Mikrophone bei Benutzung einer Verstärkeranordnung zeigen. Bei raschem Wachsen gezüchtete Krystalle erwiesen sich als besonders geeignet, und der Effekt ist am größten, wenn die Kraft tordierend in der Hauptachsenrichtung angreift. Die Krystalle eignen sich gut zur Übertragung von Sprache und Musik auf größere Entfernungen mit einer einfachen Leitung, ohne weitere Vorrichtungen, wenn ein Verstärker benutzt wird. Bezüglich der Züchtung und sonstigen Behandlung der Krystalle sei auf das Original verwiesen (Trans. Faraday Soc. 17. 748—52. Mai 1922 [22/6. 1921.]) KY.

A. E. Oxley, *Magnetismus und Atombau*. II. *Die Konstitution des Wasserstoff*



*Palladiumsysteme und anderer ähnlicher Systeme.* ([L. Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A 98. 264; C. 1922. III. 319.) Vf. bestimmte die magnet. Suszeptibilität von Palladiumschwarz, welches mit  $H_2$  beladen war, um aus der gegen Pd veränderten Suszeptibilität Schlüsse auf die Natur des Absorptionsprod. zu ziehen. Die Suszeptibilität des wasserstoffbeladenen Pd wurde kleiner gefunden, als die des reinen Pd und näherte sich dem Werte für reines Pd mit der Zeit, wenn das Versuchsgefäß mit der Atmosphäre kommunizierte. Bei abgeschlossenem Versuchsgefäß wurde als niedrigster Wert  $\chi = +14,7 \times 10^{-7}$  gegen  $\chi = +64,3 \times 10^{-7}$  für reines Pd gefunden. Auf Grund von Atombauvorstellungen entwickelt Vf. seine Schlüsse, und folgert zunächst, daß der experimentelle Befund darauf hinweist, daß der okkludierte Wasserstoff sich im Pd nicht im atomaren Zustande befindet. Für die Anwesenheit diamagnet. molekularen  $H_2$  errechnet Vf. eine zu kleine Abnahme der Suszeptibilität des Pd, was auf chem. Bindung des  $H_2$  hinweist. Vf. erörtert die verschiedenen Möglichkeiten der Bindung des H vom Standpunkt des Atombaus und faßt insbesondere die Entstehung einer unbeständigen Verb. PdH ins Auge, welche die gefundene Abnahme der Suszeptibilität erklären würde. Vf. nimmt hierbei an, daß sich beim Verbindungsvorgang das Elektron des H in die äußere Elektronenschale des Pd einreihet und so ein Gebilde entsteht, welches eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Atom eines Elements von um eine Einheit höherer Ordnungszahl hat. Vf. diskutiert diese Konfigurationsmöglichkeit in Verbindung mit magnet. Suszeptibilitätsänderungen bei  $H_2$ -Beladung auch für andere Metalle, insbesondere Mn, welches paramagnet. ( $\chi = +11 \times 10^{-6}$ ), aber mit  $H_2$  beladen, ferromagnet. ( $\chi = +2000 \times 10^{-6}$  ca.) ist. Die Atomnummern von Mn und Fe sind 25 bzw. 26, so daß der Eintritt des Wasserstoffelektrons ins Mn-Atom eine dem Fe-System ähnliche Konfiguration ergäbe. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 101. 264—79. 1/6. [17/8.] 1921.)

KYROPOULOS.

**G. Szivessy, Der Temperaturkoeffizient der magnetischen Doppelbrechung.** (Vgl. Ztschr. f. Physik 7. 285; C. 1922. I. 1216.) Die LANGEVINSche Orientierungstheorie ergibt eine bestimmte Temp.-Abhängigkeit der COTTON-MOUTONschen Konstante, deren experimentelle Nachprüfung zur Prüfung genannter Theorie geeignet ist. Bei den Messungen wurde mit einem schmalen Spektralbezirk mit dem Mittelpunkt  $589 \mu$  gearbeitet. Als ergänzende Messung ist die Best. von Brechungsindex und D. erforderlich. Die untersuchten Fl. waren Nitrobenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Pseudocumol,  $\alpha$ -Bromnaphthalin. Bei allen diesen Substanzen nimmt die COTTON-MOUTONsche Konstante bei abnehmender Temp. stärker zu, als die Orientierungstheorie verlangt. Am größten waren die Abweichungen bei Nitrobenzol, am kleinsten bei  $\alpha$ -Bromnaphthalin. Die LANGEVINSche Theorie bestätigt sich somit nicht an der Erfahrung. (Ann. der Physik [4] 68. 127—53. 20/7. [24/3.] 1922. Münster, Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

**W. C. McC. Lewis, Die Strahlungshypothese chemischer Reaktionen und einige ihrer Anwendungen.** (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1288; C. 1922. I. 1216.) Vf. betrachtet insbesondere die katalyt. Vorgänge vom Standpunkte seiner Strahlungshypothese, faßt mit Angabe einiger Beispiele seine Studien über Katalyse zusammen und setzt sich mit der Kritik seiner Hypothese auseinander. (Trans. Faraday Soc. 17. 573—87. Mai 1922. [28/9. 1921.] Liverpool, Univ.)

KYROPOULOS.

**Jean Perrin, Strahlung und Chemie.** Im wesentlichen zusammenfassende Darstellung der früher (Ann. de Physique [9] 11. 5; C. 1919. III. 506) ausführlich dargelegten Auffassung des Vfs. vom Mechanismus chem. Vorgänge, der Lumineszenz, Fluoreszenz und radioaktiven Umwandlungen. (Trans. Faraday Soc. 17. 546—72. Mai 1922. [28/9. 1921.]

KYROPOULOS.

**R. B. Wilsey, Gestreute Röntgenstrahlen bei der Röntgenphotographie.** Vf. hat das Verhältnis der gestreuten (diffusen) Strahlung  $D$  zur totalen Strahlung  $T$



gemessen u. insbesondere die Abhängigkeit der Streustrahlung von der Dicke des streuenden Objektes zahlenmäßig festgelegt. Als streuende Objekte wurden verschieden dicke Wasserschichten, die sich in ihren absorbierenden und streuenden Eigenschaften sehr ähnlich wie menschliches Gewebe verhalten, zwischen Röntgenröhre und Platte gebracht. Über der Wasserschicht wurde eine Bleischeibe angebracht, die die primären Strahlen vollständig absorbiert. Die in dem Röntgenschaten dieser Scheibe auftretende Schwärzung ist dann nur durch gestreute Strahlung entstanden. Das Verhältnis  $D/F$  der diffusen, das Bild verschleiernenden, zu der direkten, das Bild erzeugenden focalen Strahlung ergibt sich durch die

Beziehung:  $D/F = \frac{D/T}{1 - D/T}$ . Bei Dicken des Objektes, die den stärkeren menschlichen Körperteilen entsprechen, wird die gestreute Strahlung ein mehrfaches der direkten, z. B. bei 6 Zoll W.  $D/F = 4,9$ . — Im weiteren untersucht Vf. die verschiedenen Möglichkeiten zur Unschädlichmachung der Streustrahlung auf ihre Brauchbarkeit. (Journ. Franklin Inst. 194. 583—96. Nov. 1922. Wiss. Labor. d. EASTMAN Kodak Gesellsch.)

BISTER.

**B. Cornubert, Molekulare Brechung und Dispersion.** Vf. weist darauf hin, daß zwischen den physikal. Eigenschaften insbesondere organ. Moleküle und ihrer Konst. besondere Beziehungen bestehen. In diesem Zusammenhang stellt er die Ergebnisse der bekannten Theorien über molekulare Brechung und Dispersion wie über den Einfluß von verschiedenen Atomen und Radikalen, aliph. und arom. Bindungen, ungesätt. Charakter etc. bei den Medien zusammen. Es werden die Arbeiten von NEWTON, GLADSTONE, L. LORENZ, H. A. LORENTZ, BERTHELOT, EISENLOHR und anderen erörtert. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 33. 433 bis 438. 30/7. [14/6.\*] 1922.)

LINDNER.

**Antonio Carrelli, Über die Lichtbrechung in fluoreszierenden Lösungen.** An den Triphenylmethanfarbstoffen Eosin, Erythrosin, Uranin, Rhodamin B und G 6 untersuchte Vf. den Einfluß der Fluoreszenz auf den Brechungsindex und stellte fest, daß bei Messungen mit dem Spektrometer an durchleuchteten Lsgg. sich nichts Anomales für Licht von  $\lambda = 5893 \text{ \AA}$  ergab, daß aber besondere Ablenkungen zu bemerken waren, wenn das die zu messenden Spektrallinien enthaltende Lichtbündel zur Erregung der Fluoreszenz benutzt wurde. Dieser anomale Effekt trat sowohl bei der der Absorption als auch bei der der Emission entsprechenden Zone auf, wenn auch in letzterem Falle schwächer und in beiden Fällen je nach dem Farbstoff verschieden in bezug auf Intensität und Verteilung. — Bemerkenswert ist, daß hierbei die bei der Emission gefundene Zone größter Anomalie nicht den Wellenlängen entspricht, die von anderen Forschern mittels spektrometr. Messungen als der Emission zugehörig ermittelt wurden, was wohl herrührt vom gegenseitigen Einfluß der verschiedenen Frequenzen des zum Maximum a. liegenden Emissionsspektrums, welch letzteres auch noch in die Absorptionszone sich ausdehnt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 157—60. 19/2.\* 1922.)

BEHRLE.

**H. Staudinger, Erfahrungen über einige Explosionen.** 1. Explosionen durch Katalyse. Die B. von Essigester aus A. und Essigsäure verläuft explosionsartig bei Ggw. von Spuren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 2. Explosionen endothermer Verb. Explosive anorgan. Verb. detonieren manchmal beim hohen Erhitzen, trotz Vorhandenseins organ., stabilisierender Radikale, vor allem besonders reine Substanzen. Das kritische Temperaturintervall, wo dies eintritt, wird bei unreinen Substanzen nicht erreicht infolge deren leichteren schon unterhalb dieser Temp. eintretenden Zers. — 3. Explosion von Nitrokörpern. Initialzündung infolge Autoxydation gel. Stickstoffoxyde oder Inbrandgeraten der Nitrokörper bei Berührung mit Eisenwandungen und Zutritt von  $\text{O}_2$  (Katalyse, O-Übertragung). — 4. Explosionen bei



Ggw. von  $O_2$  unter hohem Druck, wobei die Initialzündung durch B. eines primären Moloxyds bedingt ist. — 5. Explosionen mit Alkalimetallen. Halogenbaltige Verbb.,  $CS_2$ , sogar  $CO_2$  detonieren mit K oder Na beim Schlag oder Stoß; B. energiereicher, höchst unbeständiger Zwischenprodd., Molhalogenide u. dgl. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 657—59. 21/11. 1922.)

ZABN.

N. N. Mitta und N. B. Dhar, *Katalyse XV. — Einige induzierte Reaktionen und ihre Analogie im tierischen Körper.* (XIV. vgl. BANERJI und DHAR, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 73; C 1922. III. 593) Einige weitere induzierte Rkk. wurden untersucht. Die Oxydation wurde induziert in Ggw. von Natriumsulfid, das selbst durch Einleiten von  $O_2$  in die Gemische oxydiert wurde, bei Harnstoff, Stärke, Traubenzucker, Rohrzucker, Kaliumoxalat, Natriumacetat, Natrium-Kaliumtartrat, Natriumformiat, Natriumcitrat, Aceton, Chloralhydrat, Chloroform, Glycerin, Chininsulfat, Natriumsuccinat, Methylalkohol, Äthylalkohol, Phenol, Glutarsäure, Maltose, Kaliumstearat, Cholesterin, Anthrachinon, Acetanilid, Brucin, Phenolphthalein und Gummi arabicum. Die Oxydation von frisch gefälltem u. von Alkali befreitem  $Fe(OH)_3$  beim Einleiten von  $O_2$  in seine wss. Lsg. induziert die Oxydation von Harnstoff, Stärke, Traubenzucker, Rohrzucker, Kaliumoxalat, Natriumacetat, Natrium-Kaliumtartrat, Natriumformiat, Natriumcitrat, Aceton, Chloralhydrat, Glycerin, Chininsulfat, Natriumsuccinat, Natriumsuccinat, Methyl- und Äthylalkohol, Phenol, Phenolphthalein und Gummi arabicum. Bei  $CH_3OH$  u. A., Amylalkohol, Glycerin, Glutarsäure, Phenol u. Brucin wurde bei der Oxydation in Ggw. von Natriumsulfid oder  $Fe(OH)_3$  neben  $CO_2$  auch Aldehyd mit SCHIFFS Reagens nachgewiesen. Bei der Oxydation von Benzylalkohol erhielt man saure Rk. gegen Lackmus. Die Umwandlung der Stearinsäure im Körper derart, daß jedes ihrer 18 C-Atome in  $CO_2$  übergeht, konnte im Laboratorium mit Kaliumstearat durch induzierte Oxydation hervorgerufen werden, ebenso die Oxydation von Essigsäure zu  $CO_2$  und  $H_2O$ , sowie eine sehr große Zahl anderer biochem. Oxydationen. Die im Laboratorium bewiesene Beschleunigung der Oxydationswrkg. von Peroxyd durch Ferro- oder Ferrisalze entspricht der katalyt. Beschleunigung der Oxydation der Nahrungsstoffe im tier. Körper. Wahrscheinlich beruht hierauf der Mechanismus für die innere Anwendung von Eisensalzen in der Medizin. Natriumarsenit wirkt als starker negativer Katalysator bei Oxydation von Natriumsulfid. In ähnlicher Weise erniedrigt auch eine Oxalatlsg. die Oxydation von Natriumsulfid durch atmosphär.  $O_2$ ; ebenso wirken  $Mn(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_2$  u.  $Na_2S_2O_8$ . Ferrosalze vermindern die Oxydation von Aminosalzen an der Luft. Die Erscheinung der negativen Katalyse ist nur dann möglich, wenn der Katalysator leicht oxydiert werden kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 146—150. 20/6. 1922. [17/11. 1921.] Allahabad [Indien]. Muir Central Coll.)

JUNG.

N. B. Dhar, *Katalyse. XVI. Strahlung als Faktor bei thermischen und photochemischen Reaktionen.* (XV. vgl. MITTRA u. DHAR, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 146; vorst. Ref. Vgl. auch Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam 24. 1324.) Tropisches Sonnenlicht erhöht die Geschwindigkeit des chem. Umsatzes zwischen Chromsäure und  $KJ$ , Bromsäure u.  $KJ$ , Chlorsäure u.  $KJ$ , Ferrosulfat u.  $J$  und die Zers. von Ferrirhodanid. Ammoniumoxalat reduziert im Sonnenlicht leicht Mercurioxyd und Silberoxyd, auch die Silberhalogenide werden zu Silbermetall durch Ammoniumoxalat im tropischen Sonnenlicht reduziert. Die Cyanide von Ag u. Hg sind dagegen ziemlich unempfindlich gegen Licht. Als empfindlich gegen tropisches Sonnenlicht in fester Form haben sich erwiesen Cuprojodid, Cuprioxalat, Cuprotartrat, Cadmiumsulfid u. -bromid, Mercurioxyd, Wismutoxychlorid, -oxynitrat, -hydroxyd, -oxalat, Bleibromid, -jodid, -carbonat, -oxyd, -oxalat, -tartrat und -benzoat. Thermische Rkk. mit hohen Temperaturkoeffizienten sind am empfindlichsten gegen den Einfluß des Lichtes, d. h., daß sie durch Licht merklich beschleunigt werden,



also typische photochem. Rkk. vorstellen. Durch tropisches Sonnenlicht beschleunigt werden die Zers. einer wss. Lsg. von *Ammoniumnitrit* sowie einer Lsg. von *Kaliumpersulfat*, die *Inversion von Rohrzucker*, *Hydrolyse von Maltose*, die intramolare Umwandlung von *Acetochloranilid* in *p-Chloracetanilid*, die Einw. von *Jodsäure* auf *Oxalsäure*, von *Kaliumdichromat* auf *Oxalsäure* in Ggw. von Mangansalzen, die Einw. von HCl auf ein Gemisch von KJ u. Chlorat und die Einw. von J auf Oxalate. Diese experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Rkk., die am stärksten gegen Änderungen der Temp. empfindlich sind, auch die größte Empfindlichkeit gegen Strahlungen besitzen. Ferro- und Ferrisalze u. auch Uranosalze beschleunigen die folgenden photochem. Umwandlungen: *Ammoniumoxalat* und *Mercurichlorid*, *Ammoniumoxalat* und *Cuprisulfat*, *Oxalsäure* und *Jodsäure*, Zers. von *Fehling-scher Lsg.*

Nach einer eingehenden Erörterung der Veröffentlichungen über die Rolle der Strahlung bei chem. Rkk. kommt der Vf. zu dem Schluß, daß kein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Mechanismus photochem. und thermischer Rkk. besteht. Viele theoretische u. experimentelle Gründe stützen die Strahlungshypothese. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 122. 151—158. 20/6. 1922. [17/11. 1921.] Allahabad [Indien], Muir Central Coll.) JUNG.

## B. Anorganische Chemie.

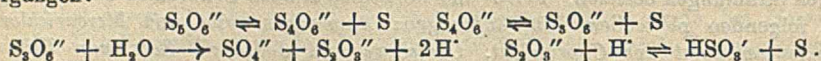
Mitsuharu Fukuda, *Die Lichtabsorption von Schwefel bei verschiedenen Temperaturen*. Eine dünne Schicht (0,3 mm) von S wurde zwischen zwei Glasplatten geschmolzen und die Lage der Kante der Absorptionsbande bei steigender Temp., von 0 bis 300°, gemessen. Es ergibt sich eine kontinuierliche Wanderung dieser Kante nach größeren Wellenlängen von 0,408  $\mu$  bei 0° bis 0,488  $\mu$  bei 300°. Die Funktion Wellenlänge-Temp. ist streng geradlinig, so daß ein Übergang zwischen den Molekulargrößen  $S_8$  und  $S_{16}$  bei 160°, wie ihn KELLAS (*Journ. Chem. Soc. London* 113. 903; C. 1919. I. 985) annimmt, opt. nicht erkennbar ist. Durch Extrapolation findet man aber, daß bei -50° die Absorption bis 0,390  $\mu$  zurückgeht, was mit der Erfahrung übereinstimmt, daß bei dieser Temp. der S den ganzen mittleren Teil des Spektrums durchläßt. — Verss. mit plastischem S ergeben, daß die Lichtabsorption von der Temp. abhängt, auf die er bei der Darst. zuerst erhitzt worden war, und auch von der Schnelligkeit der Abkühlung. Diese Erscheinungen lassen sich aus der Annahme erklären, daß der plast. S ein Gemisch von  $S_8$  und  $S_{16}$  darstellt. (*Chem. News* 125. 209—11. 13/10. 1922. Kyoto, Imp. Univ.) MEYER.

Margaret G. Tomkinson, *Katalytische Hydrierung von Schwefligsäureanhydrid*. Vf. findet, wie BERTHELOT (*Ann. de Chimie* [7] 14. 289; C. 98. II. 407), daß  $H_2$  und  $SO_2$  zwischen 200 und 500° nicht reagieren. Es gelang ihm aber, mittels Katalysatoren die Rk. schon bei 280° in Gang zu bringen. Mit reduziertem Ni wird die Wasserentw. bei 350° unter gleichzeitiger B. von  $H_2S$  regelmäßig, und bei 400—450° entstehen  $H_2O$ ,  $H_2S$  und S. Bei langsamem Gasstrom wird alles  $SO_2$  umgesetzt, der Katalysator scheint zum Schluß nur noch aus NiS zu bestehen. Letzteres kann auch bei Temp. über 300° als Katalysator dienen, wie auch das CoS und weniger gut FeS. CuS und CdS sind wirkungslos, wie auch NiS bei anderen katalyt. Hydrierungen versagen kann. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 176. 35 bis 36. 3/1.\* [16/12.\*] 1922.) BEHRE.

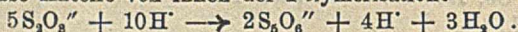
F. Foerster und A. Hornig, *Zur Kenntnis der Polythionsäuren*. Bei der Einw. von schwefliger Säure und  $H_2S$  aufeinander entsteht primär ein Prod., welches mit den Ausgangsstoffen im Gleichgewicht steht, und dessen weitere Umsetzung mit  $H_2S$  *Schwefel*, mit  $SO_2$  *Pentathionsäure* liefert. Es ist wahrscheinlich, daß diese Zwischenverb. nach der Gleichung  $H_2S + H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2S_2O_3 + H_2O$



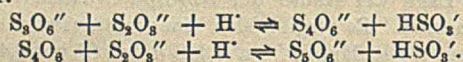
sich bildet. Von den Polythionsäuren und ihren Alkalisalzen sind die *Tetrathionsäure* und ihre Salze die beständigsten, die *Trithionsäure* und ihre Salze die unbeständigsten, die *Pentathionsäure* und ihre Salze stehen in der Mitte. Die entgegengesetzte Behauptung von RIESENFELD u. FELD (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 225; C. 1922. I. 243) beruht auf einem Irrtum, der dadurch veranlaßt ist, daß das von ihnen benutzte Verf. zur Best. der Trithionsäure unbrauchbar ist. Von den Polythionaten u. Polythionsäuren ist in wss. Lsg. keines völlig beständig (DEBUS, LIEBIGS Ann. 244. 76). Sie unterliegen in Lsg. folgenden Zerfallsvorgängen:



Nur wenn das letztere Gleichgewicht durch Austreiben von  $\text{SO}_2$  und Unlöslichwerden des S sich weitgehend nach rechts verschiebt, können als Endprodd. aller Umsetzungen von  $\text{SO}_4'$ ,  $\text{SO}_2$  u. S in den nach obigen Gleichungen zu erwartenden Mengenverhältnissen auftreten. Die Bedingungen hierfür sind bei Siedehitze am günstigsten. Wenn  $\text{S}_2\text{O}_3''$  u.  $\text{H}^+$  auch nur vorübergehend in Lsg. auftreten, unterliegen stets gewisse Anteile von ihnen der Polymerisation:



Dieser Vorgang bedingt es, daß Trithionat oder Trithionsäure niemals völlig glatt nach  $\text{S}_2\text{O}_6'' \rightarrow \text{SO}_4' + \text{SO}_2 + \text{S}$  zerfallen, sondern gewisse Anteile von ihnen dabei in höhere Polythionsäuren übergehen. Je mehr  $\text{SO}_2$  und freier S in Lsg. zu bleiben vermögen, desto mehr unterliegt die Thioschwefelsäure der Polymerisation und den Vorgängen:



Bei gewöhnlicher Temp. sind die Bedingungen für das Inlöslichbleiben von Thioschwefelsäure besonders günstig; dann treten die Zwischen- u. Folgevorgänge bei der Zers. der Polythionate besonders hervor. An einer Reihe von Verss. wurde die Übereinanderlagerung der verschiedenen Vorgänge dargetan und z. T. quantitativ verfolgt. Größere  $[\text{H}^+]$  verlangsamten den Zerfall der Penta- und der Tetrathionsäure sehr, nicht oder kaum den der Trithionsäure. Pentathionsäure wird durch  $\text{SO}_2$  weit schneller zu Tetrathionsäure als diese zu Trithionsäure abgebaut. Da bei der Einw. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{SO}_2$  nur bei Überschuß der letzteren über das Verhältnis  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$  Polythionsäuren entstehen und das primäre Zwischenprod. Zeit braucht, um mit  $\text{SO}_2$  Pentathionsäure zu bilden, so bleibt dieser auch genügend Zeit, um mit  $\text{SO}_2$  Tetrathionsäure zu bilden. Diese entsteht also dabei aus der Pentathionsäure, und zwar verhältnismäßig um so reichlicher, je größer die Zahl der auf  $1\text{H}_2\text{S}$  wirkenden Mol.  $\text{SO}_2$  ist. Der Übergang der Tetrathionsäure in Trithionsäure vollzieht sich in Ggw. von  $\text{SO}_2$  so langsam, daß bei der gewöhnlichen Darst. der WACKENBODERSCHEN Lsg. nur ganz geringe Konz. von Trithionsäure und der nur durch den Zerfall der letzteren in dieser Lsg. auftretenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich bilden. Nur bei längerer Behandlung des Gemisches von Penta- und Tetrathionsäure mit  $\text{SO}_2$  entstehen auch größere Mengen von Trithionsäure bzw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 86—146. 21/11. [31/7.] 1922. Dresden, Techn. Hochsch.)

JUNG.

T. A. Rickard, *Die Telluride*. II. (I. vgl. Engin. Mining Journ.-Press 114. 708; C. 1923. I. 393.) Besprechung des V. von Telluriden im Zusammenhang mit dem V. von Au-haltigen Erzen und Angaben über den *Nachweis von Telluriden in Erzen* und die Verarbeitung von Te-haltigen Au-Erzen. Zum Nachweis von Te wird eine kleine Menge des Minerals in einer Porzellanschale mit einem Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt u. erwärmt; es tritt eine karminrote Färbung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf. Ist das Te mit anderen Mineralien innig verbunden, so wird die feinerkleinerte



Probe zuerst mit  $\text{HNO}_3$  erhitzt, dann mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht, nach dem Erkalten mit  $\text{HCl}$  (1 : 1) versetzt, die Fl. filtriert und  $\text{SnCl}_2$  zugefügt. Ein schwarzer Nd. zeigt die Ggw. von Te an. (Engin. Mining Journ.-Press 114. 752. 28/10. 1922.)

DITZ.

**Michaelis**, *Zur Theorie der elektrischen Endosmose und der Ionendoppelschichten nach Versuchen mit Kohlefiltrern*. Für die Aufladung der Kohle bei ihrer Berührung mit einer wss. Lsg. hat Vf. die Annahme zugrunde gelegt, daß sie nur auf einer verschiedenen Adsorbierbarkeit der Anionen und Kationen beruht. In der Regel werden von Ionen einer Säure die  $\text{H}^+$ -Ionen am stärksten von der Kohle adsorbiert. Wird dagegen ausnahmsweise das Anion einer Säure stärker adsorbiert als das  $\text{H}^+$ -Ion, so müßte die Kohle selbst in stark konz. Lsgg. dieser Säure negativ bleiben. Eine solche Säure ist die *Sulfosalicylsäure*, deren Stärke derjenigen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vergleichbar ist und die sich auch als zweibas. Säure verhält. Nach elektroendosmot. Verss., die von UMETAN ausgeführt worden sind, erlangt tatsächlich die Kohle in der Lsg. dieser Säuren bei einem noch so großen Überschuß an ihr eine negative Ladung, während sie in  $\text{HCl}$ -Lsgg. positiv geladen wird. Die Versuchsergebnisse von GYEMANT, nach denen Kohle positiv geladen wird, sobald  $\text{pH} < 3-4$ , wurden wiederholt, und als isoelekt. Punkt der Blutkohle bei Ggw. von  $\text{HCl}$   $\text{pH} = 3,0$  gefunden. In Lsgg., die saurer sind als diese, ist die Kohle positiv geladen. Prinzipiell gleich verhält sich  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dagegen zeigte die Kohle in den Lsgg. der Sulfosalicylsäure stets eine negative Ladung. Die elektr. Ionendoppelschicht ist somit stets so gebaut, daß die Anionenschicht der Kohle anhaftet.

Im Gegensatz zu der umladbaren Blutkohle erwiesen sich die Zucker- und die Retortenkohle als stets negativ geladen; die an der Stärke der Endosmose gemessene Ladung wird durch Säurezusatz zwar geschwächt, jedoch niemals vernichtet oder umgekehrt. Zucker- und Retortenkohle sind *Aciduloide*, d. h. in W. unl. Körper, die abgesehen von der Unlöslichkeit alle Charaktere einer Säure zeigen; die Blutkohle ist dagegen ein *Ampholyloid*, d. h. ein Stoff, der abgesehen von seiner Unlöslichkeit die Eigenschaften eines Ampholyten zeigt. — Vf. vergleicht nach Zusammenstellung der Versuchsergebnisse seiner mit LACHS und mit RONA ausgeführten Arbeiten das Adsorptionsvermögen der verschiedenen Kohlesorten unter einander und findet, daß sie sich in Bezug auf die Adsorption oberflächenaktiver Nichtelektrolyte fast gleichmäßig, bezüglich der Ionenadsorption jedoch ganz verschieden verhalten, indem Blutkohle geeignete Kationen und Anionen fast gleich gut, Zucker- und Benzoessäurekohle Kationen (Methylenblau) in gut meßbarer Weise, Anionen (Eosin, Pikrinsäure) nicht einmal in Spuren adsorbiert. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 453—55. 1/11. [21/9.\*] 1922.) BÖTTGER.

**Wilhelm Manohot**, *Die Identität von amorphem und kristallisiertem Silicium*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 22; C. 1922. III. 597) teilt Vf. mit, daß DEBYE u. FRAUENFELDER seine beiden *amorphen Siliciumarten* nach ihrer Methode mit X-Strahlen untersucht und gefunden haben, daß beide dieselbe Struktur aufweisen wie das kristallisierte Si nach DEBYE (Physikal. Ztschr. 17. 277; C. 1916. II. 542). Demnach ist das scheinbar amorphe mit dem kristallisierten identisch und nur durch die sehr feine Verteilung von diesem verschieden. Der früheren Beschreibung des pseudoamorphen Si fügt Vf. folgende Beobachtung hinzu. Zerreibt man kristallisiertes Si mit Bleisuperoxyd, so tritt nichts Auffallendes ein, mit dem schwarzen durch Abschrecken seiner metall. Lsgg. gewonnenen pseudoamorphen Si erfolgt schon in der Kälte mit Bleisuperoxyd heftige Feuererscheinung, mit der durch Einw. von HF gewonnenen Form erfolgt Explosion. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 333—34. 7/11. [9/9.] 1922. München, Techn. Hochsch.)

JUNG.



W. Pauli jr., *Über das Modell des Wasserstoffmoleküls*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 6. 319; C. 1922. I. 997.) Systeme mit mehreren Elektronen gehören nicht zu den bedingt periodischen und lassen sich daher nicht nach den Vorschriften der Quantentheorie behandeln. Dagegen sind diese Vorschriften ausreichend für Systeme mit mehreren Kernen und einem Elektron, zu denen das  $H_2^+$ -Ion gehört, wie es vielfach in Kanalstrahlen beobachtet worden ist. Die Kerne können dabei nämlich als in erster Näherung in Gleichgewichtslagen ruhend angenommen werden. Es ergeben sich drei verschiedene Klassen von im Endlichen bleibenden mechan. Bahnen des Elektrons, die nicht stetig miteinander zusammenhängen. Sie sind durch die Lagen der Bahn zur Mittelebene charakterisiert. Nur von den stabilen unter diesen Bahnen darf indes erwartet werden, daß sie in Wirklichkeit vorkommen können. Zur Aufstellung eines allgemeinen Stabilitätskriteriums werden die Grenzen der gewöhnlichen Mechanik diskutiert, und es wird dabei ein dem BOHRschen elektromagnet. entsprechendes mechan. Korrespondenzprinzip aufgestellt. Die Bahnen der symmetr. Klasse, die stabil sind, sind durch drei Quantenzahlen charakterisiert, deren Werte den Anregungszustand des Moleküls bestimmen. Die Bahn mit der kleinsten Energie entspricht einem Dauerzustand von  $H_2^+$ , von dem aus keine Übergänge unter Ausstrahlung zu anderen Zuständen möglich sind. Die Dimensionen dieser Bahn, die Größe des zugehörigen Kernabstandes und der Wert ihrer Energie werden berechnet. Die Möglichkeit eines zweiten Dauerzustandes des  $H_2^+$ , der zur unsymmetrischen Klasse gehört, bleibt offen. Die Ionisierungsspannung des neutralen  $H_2$ -Moleküls, die zu dessen Überführung in den berechneten Normalzustand des  $H_2^+$  bei gleichzeitiger Abtrennung eines Elektrons erforderlich ist, ergibt sich als größer als die zur Überführung von  $H_2$  in  $H + H^+ + \text{Elektron}$  nötige Spannung. Dementsprechend müßte auch der Proz.  $H_2^+ \rightarrow H + H^+$  unter Energieabgabe verlaufen. Er tritt jedoch wegen der dynam. Stabilität des Modelles nicht spontan ein, auch nicht bei gleichzeitiger Ausstrahlung. Durch Elektronenstoß ist er vielleicht auszulösen. Das  $H_2^+$  ist deshalb als metastabil zu bezeichnen. Der wirkliche Normalzustand des  $H_2^+$  steht zur einquantigen Kreisbahn in der Mittelebene, was Energie und Stabilität anbelangt, im selben Verhältnis wie der wirkliche Normalzustand des He zum früheren BOHRschen He-Modell. Die Bedingung dynam. Stabilität wird folgendermaßen formuliert: Alle mechan. Bahnen, die man durch irgendeine unendlich kleine Variation der Anfangslagen und Anfangsgeschwindigkeiten aller im System vorhandenen Kerne und Elektronen aus den ursprünglichen Bahnen dieser Kerne und Elektronen erhält, sollen diesen in ihrem ganzen geometr. Verlauf unendlich benachbart bleiben. (Ann. d. Physik [4] 68 177—210. 3/8. [4/3.] 1922. München u. Göttingen.) BYK.

Fritz Weigert, *Zur Photochemie des Chlorknallgases*. Nach Verss. von Karl Kellermann. Zu der beabsichtigten Unters. der allerersten Veränderungen, welche Chlorknallgas bei der Belichtung erfährt, erweist sich der Drapereffekt als brauchbar, der darin besteht, daß das lichtempfindliche Chlorknallgas eine prakt. gleichzeitig mit der Belichtung eintretende Dilatation zeigt, die sofort mit dem Verdunkeln wieder zurückgeht. Der Drapereffekt beruht auf Erwärmung der Gasmasse, und die angezeigte Wärmemenge entspricht der Reaktionswärme der entstandenen HCl. Bei Belichtungen mit starken Flaschenfunken zeigte sich, daß bei dem ersten Funken dem eigentlichen Drapereffekt nach etwa 1 Sekunde eine zweite Dilatation folgt, während sich bei den anderen Funken an die erste Dilatation sogleich die Kontraktion des Gasvol. anschließt. Die erste merkbliche Wirkg. der Bestrahlung besteht in einer Änderung der D. der erregten Teile des Gases, die sich nach der Schlierenmethode photograph. verfolgen läßt. Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, daß die Änderungen der D. des lichtempfindlichen



Chlorknallgases sich erst nach einer relativ langen Zeit ( $\frac{1}{40}$  Sekunde) zu ihrer vollständigen Deutlichkeit entwickeln, und die Tatsache sichergestellt worden, daß die chem. Veränderungen im Chlorknallgas, die den Drapereffekt verursachen, nicht momentan mit der Belichtung ablaufen, sondern sich in einem Zeitraum von ungefähr  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{20}$  Sekunde, also relativ langsam, entwickeln. Die Vereinigung des Chlorknallgases im Lichte ist also keine direkte Lichtwrkg., sondern eine photochem. Nachwrkg. Das photochem. Äquivalentgesetz läßt sich daher auf diesen Fall gar nicht anwenden, da prakt. die gesamte Menge HCl erst nach der Belichtung gebildet wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 456—58. 1/11. [21/9.\*] 1922. Leipzig.)

BÖTTGER.

Gustav F. Hüttig, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre*. XVIII. *Über die Ammoniakate der Strontiumhalogenide*. (XVII. vgl. BILTZ und FISCHER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 230; C. 1923. I. 225). Im Anschluß an die früheren Unterss. über die Ammoniakate der Calciumhalogenide (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 31; C. 1922 III. 956) wurden die Ammoniakate der Strontiumhalogenide hergestellt und untersucht. *Oktaminstrontiumchlorid*, aus Strontiumchlorid durch Überschieben mit  $\text{NH}_3$ -Gas von etwa 1 Atmosphäre. Der isotherme Abbau des Oktamins beweist lediglich die Existenz eines stabilen Oktamins und eines stabilen Monamins. Aus den Kurven ergibt sich aber auch die Existenz eines  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , jedoch ist es zweifelhaft, ob es sich um eine stabile Verb. handelt. In einer Tabelle sind die Tensionswerte der beiden stabilen Verbb. mitgeteilt. *Oktaminstrontiumbromid*. Der isotherme Abbau beweist die Existenz eines  $\text{SrBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{SrBr}_2 \cdot \text{NH}_3$  im stabilen Zustand. Alle anderen Ammoniakate sind im stabilen Zustand nicht existenzfähig. Die Tensionswerte für alle drei Verbb. werden mitgeteilt. *Oktaminstrontiumjodid*. Die Isotherme bei  $-79^\circ$  ergab die Nichtexistenz höherer Ammoniakate als das Oktamin. Der isotherme Abbau beweist die Existenz eines stabilen *Hexamins*, *Diammins* und *Monamins*, von denen ebenfalls die Tensionswerte mitgeteilt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 322—32. 7/11. [6/7.] 1922. Clausthal im Harz, Bergakademie.) JUNG.

L. C. Glaser, *Über das Spektrum des Berylliums und eine bemerkenswerte Beziehung desselben zu dem des Aluminiums*. Das Be gehört zu den linienärmsten und noch am wenigsten bekannten Spektren. Die Schwierigkeit bei seiner Unters. liegt in der Linienarmut und der leichten Oxydierbarkeit.  $\text{BeO}$  mit seinem hohen F. läßt sich schwer zur Emission bringen und läßt den Bogen leicht verlöschen. Reinstes oxydfreies Be-Metall erhielt Vf. von A. STOCK, der es mittels Schmelzflußelektrolyse hergestellt hatte. Der zwischen Be-Metallelektroden auftretende Bogen zeigt ein strahlend grünes Licht. Auch das Flaschenfunkenpektrum wurde beobachtet. Beide Arten von Unterss. wurden bei mäßigem Vakuum, wie es sich durch eine Ölluftpumpe herstellen ließ, vorgenommen. Zum Teil fanden die Unterss. auch in Luft statt. Die kurze Dauer des Lichtbogens ließ zur Photographie des Spektrums nur lichtstarke Instrumente zur Anwendung kommen, wobei je ein Gitterspektrograph einerseits für das sichtbare Spektrum, andererseits für Violett und Ultraviolett angewandt wurde. Das Gebiet von  $5500\text{Å}$  bis  $4900\text{Å}$  ließ außer dem schon früher beobachteten Bandenspektrum und außer dem der Verunreinigung des Metalles durch Alkalien und Erdalkalien keine Be-Linien mit Sicherheit erkennen. Dagegen sind im Gegensatz zu früheren Beobachtern im Gebiet  $4900$  bis  $3000\text{Å}$  eine Anzahl Linien beobachtet worden, die sehr wahrscheinlich dem Be angehören. Über ihre Serieneinteilung kann erst entschieden werden, wenn über das Verh. der schon bekannten Linien und der neu beobachteten genaue Beobachtungen der Feinstruktur, genaue Wellenlängeangaben im feldfreien Zustand sowie Messungen ihrer Aufspaltung im magnet. und elektr. Felde und ihres Stark-Doppler-Effektes vorliegen. Das Bandenspektrum des Be zeigt eine auffallende Ähn-



lichkeit mit dem des Al. Beide Spektren erscheinen unter den gleichen Bedingungen. Es ist schwer zu entscheiden, ob Metall- oder Verbindungsspektren vorliegen. Vf. faßt sie als Valenzspektren auf, sofern Valenzelektronen bei ihrer Emission beteiligt sind. Vermutlich ist der Luftsauerstoff irgendwie bei ihrer Erregung beteiligt. Die Bandenspektrenemission des Be ist wie die des Al auf den Saum des Lichtbogens beschränkt, d. h. auf die äußere Hohlflamme. Eine Beobachtung der Feinstruktur der Banden war mit den angewandten kurz-brennweitigen Spektrographen unmöglich. Um so deutlicher treten die Bandenköpfe hervor. Die DESLANDRESSCHEN Gesetze gelten für die Bandenspektren von Be und Al nur in erster Annäherung. Für Be gruppieren sich die übrigen Banden um die Bandengruppe C bei  $4709 \text{ \AA}$ . und für Al bei  $4842 \text{ \AA}$ , die sich durch stärkstes Auftreten bei voller Entw. und längstes Verweilen bei unvollständiger Entw. auszeichnen. Da man aus der geringen Empfindlichkeit der Bandenspektren gegen Einw. von Druck, magnet. und elektr. Feldern schließen kann, daß der Atomkern bereits einen großen Einfluß auf die Ausbildung der Spektren hat, zeigen Be und Al in der bei der Emission ihrer Bandenspektren mitspielenden Atomstruktur einen gleichen Atombau, wie dies ja auch nach ihrer chem. Ähnlichkeit zu erwarten ist. Man wird den Valenzelektronen den Einfluß zuschreiben, das atomare Feld der Kerne zu verlagern. Die Art der Verlagerung wird eine ähnliche sein, wenn der Aufbau der Kerne ein ähnlicher ist. Ähnliche Beziehungen lassen sich auch an anderen Stellen des period. Systems nachweisen. (Ann. der Physik [4] 68. 73 bis 88. 20/7. [April] 1922. Würzburg, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**Nobuji Sasaki**, *Photochemische Untersuchung über die Einwirkung von Ferri-salzen auf Jodide. (Eine neue umkehrbare photochemische Reaktion.)* (Memoirs of the College of Science, Kyoto Imper. Univers. 5. Nr. 5. 315–27; Sep. v. Vf. — C. 1922. III. 982.) BISTER.

**H. Kast und A. Haid**, *Über die Explosionsfähigkeit von Quecksilberoxycyanid.* (Chem.-Ztg. 46. 794–95. 5/9. 1922. — C. 1922. II. 1335.) ZAHN.

**Frank Ward Bury und James Riddick Partington**, *Darstellung und Reaktionen des Stannooxyds und der Stannohydroxyde.* Die Lsg. von kristallisiertem  $\text{SnCl}_2$ , die durch Zusatz einer geringen Menge starker  $\text{HCl}$  geklärt und dann mit soviel  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt war, daß eine schwache Trübung entstand, wurde durch  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NH}_3$  bei Luftzutritt oder in einer Atmosphäre von  $\text{CO}_2$  gefällt. Die Ndd. wurden auf dem Büchnertrichter ausgewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Das trockne amorphe Pulver ist gelblichweiß und wird beim Aufbewahren in Glasgefäßen da, wo es das Glas berührt, dunkler; in Quarzgefäßen ändert es seine Farbe nicht. Die Ndd. zeigen gegen das Ende des Auswaschens hin die Neigung, in den kolloidalen Zustand überzugehen und durch das Filter hindurchzulaufen. Erfolgt das Auswaschen durch Dekantieren, so wird der Nd. langsam dunkelgrau, und bei wochenlangem Aufbewahren unter W. in einer verschlossenen Flasche bedecken sich deren Wände mit Büscheln nadelförmiger, dunkel gefärbter, silberglänzender Krystalle. Beim Zusatz von mehr W. entsteht eine sahnartige, gelbe Fl., die beim Umschütteln glänzt und sich nur schwer filtrieren läßt. Vf. ist der Ansicht, daß eine kolloidale Lsg. des kristallinen  $\text{SnO}$  entsteht. Beim Zusatz von etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fällt beim Erwärmen ein gelber flockiger Nd., der sich leicht filtrieren läßt. Die Analyse der auf verschiedene Weise dargestellten Präparate ergab, daß sie im wesentlichen ident. sind; auch der durch  $\text{NH}_3$  erhaltene Nd., den SCHAFFNER (LIEBIGS Ann. 51. 168) für ein bas. Salz hielt, ist sehr wahrscheinlich das Hydroxyd. Dieses erfährt im feuchten Zustand an der Luft wenig oder gar keine Veränderung. Der Gehalt an W. entspricht am besten der von DITTE (Ann. Chim. et Phys. [5] 27. 145 [1882])



aufgestellten Formel  $3\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Verb. ist bei  $110^\circ$  noch beständig und bei  $160^\circ$  noch nicht vollständig zers.

Die von DITTE (l. c.) angegebenen Veränderungen des  $\text{SnO}$  bei der Einw. verschiedener Reagentien wurden nachgeprüft; in mehreren Fällen konnten die Angaben von DITTE nicht bestätigt werden. Beim Kochen von trockenem Stannohydroxyd mit 1 oder 2 Krystallen von  $\text{SnCl}_2$  entsteht eine schwach lachsfarbige Suspension, die sich beim weiteren Kochen nicht schwärzt. Beim Zusatz von überschüssigem  $\text{SnCl}_2$  wird das Hydroxyd wieder weiß. Nicht getrocknetes Stannohydroxyd, welches in kaltem W. suspendiert ist, wird beim Zusatz von 2 oder 3 Krystallen von Stannohydroxyd beim Erwärmen grau, ohne daß eine rote Farbe auftritt. Nach 5 Minuten scheidet sich ein olivengrünes Hydroxyd ab; die Hauptmasse bleibt jedoch weiß. Trocknes und feuchtes Stannohydroxyd bleiben beim Kochen mit sehr verd.  $\text{HCl}$  unverändert; ebenso erfährt das trockne Stannohydroxyd beim Kochen mit Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  keine Veränderung. Das feuchte Hydroxyd wird beim Kochen mit den Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  langsam grau, und ein dunkelgrauer, körniger, krystallin. Nd. von  $\text{SnO}$  scheidet sich in allen Fällen ab; er scheint mit der Verb. ident. zu sein, die beim Aufbewahren des weißen Hydroxyds unter W. entsteht. Beim Kochen von feuchtem Stannohydroxyd mit verd. Essigsäure bildet sich nur  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und nicht die von DITTE angegebene Verb. Aus der beim Kochen von Stannohydroxyd mit verd.  $\text{HNO}_3$  entstehenden Lsg. scheidet sich im Exsiccator nach 2 Monaten ein weißer, porzellanartiger Rückstand ab, der wahrscheinlich ein bas. Stanninitrat ist. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1998–2004. Okt. [4/7.] 1922. London, Univ.)

BÖTTGER.

J. A. M. van Liempt, *Die binären Systeme  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{WO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ — $\text{K}_2\text{WO}_4$* . Geprüft wurde, ob beim Schmelzen oder bei einfacher Mischung wss. Lsgg. von  $\text{Alk}_2\text{WO}_4$  mit  $\text{Alk}_2\text{SiO}_3$  die in der Literatur beschriebenen Verbb. vom Typus a)  $\text{Alk}_2\text{O}$ , b)  $\text{WO}_3$ , c)  $\text{SiO}_2$  sich bilden können. Bestimmt wurden die Viscosität und spezif. Leitvermögen von Gemischen von 1 molaren  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Lsgg. und 1 molaren  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lsgg. Die tabellarisch zusammengestellten und durch eine Kurve erläuterten Werte lassen schließen, daß wahrscheinlich keine Verbb. vorliegen. Das äquivalente Leitvermögen von 1 mol.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  wurde berechnet zu 91,0, der Dissoziationsgrad zu  $\alpha = 35\%$ . Das System  $\text{K}_2\text{WO}_4$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$  wurde ebenfalls aber nur qualitativ geprüft und gefunden, daß im fl. Zustand Entmischung auftritt. Für das System  $\text{K}_2\text{WO}_4$ — $\text{Na}_2\text{WO}_4$  wurde die Lage der Gleichgewichtskurven mit Hilfe von Abkühlungskurven bestimmt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug im Mittel  $1^\circ$  in  $8''$ .  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ist trimorph. Die gefundenen Werte für den F. und die Umwandlungspunkte stimmen ziemlich mit den in der Literatur angegebenen überein.  $\text{K}_2\text{WO}_4$  ist dimorph. Beim Erhitzen wurde ein Umwandlungspunkt bei  $358^\circ$  gefunden, beim Abkühlen zeigte sich kein Umwandlungspunkt. Auffallend ist die große Volumänderung bei der Abkühlung von  $\text{K}_2\text{WO}_4$ . Die Abkühlungskurven für  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{K}_2\text{WO}_4$  stimmen mit den von BOEKE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 50. 355; C. 1906. II. 1305) für das System  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$  beobachteten überein. Der erste Umwandlungspunkt tritt auf den Abkühlungskurven nicht hervor, der zweite wird durch Hinzufügen von  $\text{K}_2\text{WO}_4$  stark erniedrigt, ist aber nach Hinzufügen weiterer Mengen von  $\text{K}_2\text{WO}_4$  nicht mehr bemerkbar. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 175–80. 20/6. [24/4.] 1922. Eindhoven [Holl.], PHILIPS Glühlampen-A.-G.)

JUNG.

Robert Schwarz und Max Klingenfuß, *Über die Aktivierung von Kontakt-Platin durch Röntgenstrahlen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1040; C. 1922. I. 1164.) Wird der Kontaktprozeß mit platinisiertem Asbest bei  $400^\circ$  durchgeführt (Ausbeute im Durchschnitt 94,6%), so ist die bei vorhergehender Bestrahlung des Kontaktes mit Röntgenstrahlen eintretende Steigerung der Ausbeute (auf 95,9%) nicht sehr hervor-



tretend. Führt man sie aber bei  $260^{\circ}$  aus, so steigert sich die Ausbeute an  $\text{SO}_2$  von 35% durch die Bestrahlung auf 51%. Die Veränderung des Kontaktes durch die Bestrahlung ist nicht dauernd, sondern nach etwa 24 Stdn. wieder aufgehoben. Die Unters. des Abklingens der Wirkg. der Bestrahlung zeigt, daß nach etwa 7 Stdn. der Wirkungswert des unbestrahlten Pt erreicht, dann aber unterschritten wird. Alsdann macht sich bis zur 12. Stde. eine Ermüdung des Pt bemerkbar, die im Laufe von 12 weiteren Stdn. ausgeglichen wird. Wird das Pt im scharf getrockneten Luftstrom zunächst 1 Stde. lang auf  $400^{\circ}$  erhitzt und nach dem Erkalten unter Ausschluß jeder Spur Wasserdampf bestrahlt, so bleibt der Effekt vollständig aus. So nach scheint die Aktivierung des Pt auf einer umkehrbaren Zustandsänderung zu beruhen, die durch den Wasserdampf bedingt wird. Vf. faßt sie als eine Quellung des Metalls auf; die Ermüdung bestände dann in einer Entquellung, wodurch die Hydratisierung des  $\text{SO}_2$ , die nach WIELAND dem Kontaktprozeß zugrunde liegt, u. an die sich dann die Dehydrierung durch O anschließt ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ ), erschwert wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 472—73. 1/11. [21/9.\*] 1922. Leipzig.) Bö.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

Pentti Eskola, *Die Silicate von Strontium und Barium*. In einer Reihe von Tabellen sind die für *Strontium- und Bariumsilicate* bestimmten wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt, *Schmelzdiagramme* der 3 binären Systeme  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ , u.  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ , sind zum Vergleich übersichtlich dargestellt. Im System  $\text{SrO}-\text{SiO}_2$  wurden gefunden  $\text{SrO}$ ,  $2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ . Mit Ausnahme der Kieselsäure wurde jede Verb. nur in einer Form gefunden, obgleich die Bildungswärme der Strontiumsilicate vom F. bis auf etwa  $900^{\circ}$  geändert wurde. *Strontiummetasilicat*,  $\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$ , ist fast isomorph und opt. sehr ähnlich dem  $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , es gehört daher wahrscheinlich dem monoklinen Krystallsystem an, obgleich es seiner Krystallform nach eher dem hexagonalen System angehören müßte. Im System  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$  wurden die Verbb.  $\text{BaO}$ ,  $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  gefunden. Die Verbb.  $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  und  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  sind isomorph, orthorhombisch und bilden eine vollkommene Reihe fester Legg. Das Schmelzdiagramm dieser Reihen besitzt weder Maximum noch Minimum. Die Refraktionsindices zeigen eine fortlaufende, aber nicht lineare Veränderlichkeit mit der Zus. Sr- und Ca-Metasilicate bilden eine fortlaufende Serie fester Legg. mit Minimum in der Schmelzkurve. Die Refraktionsindices und die D.D. der Mischkrystalle zeigen fortlaufende Veränderung mit der Zus. Ba-Metasilicat ist nicht isomorph mit Ca- und Sr-Metasilicat, es ist opt. diaxial, wahrscheinlich orthorhombisch s., es bildet keine festen Legg. mit  $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , sondern es entsteht eine Doppelverb.  $2\text{CaO}\cdot\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ , die keinen einheitlichen F. hat und opt. einachsig und negativ ist. Weder Sr- noch Ba-Metasilicate bilden mit Mg-Metasilicat eine dem Diopsid  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  analoge Doppelverb. Sr u. Ba bilden dem Anorthit analoge Feldspate. Sr-Feldspat hat die gleichen Refraktionsindices wie Anorthit, Barium-Feldspat ist monoklin wie der natürliche Celsian. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 331 bis 375. Nov. [April] 1922. Washington, CARNEGIE-Inst.) JUNG.

Tokutaro Sakao und Mitsue Hirose, *Über die Farbe gefärbter Flußspate*. Nach BLOUNT u. SEQUEIRA (Journ. Chem. Soc. London 115. 705; C. 1920. I. 320) werden die Färbungen in Flußspaten durch kleine Mengen organ. Substanz hervorgerufen. Die Vf. prüfen farblose u. gefärbte Fluorite ultramikroskop. Das Bild zeigt in beiden Fällen keine Unterschiede. Abgesehen von unregelmäßig verteilten größeren Partikeln, die wohl als Höhlungen oder Verunreinigungen zu deuten sind, erwiesen sich die geprüften Krystallplatten als opt. leer. Ist also in den gefärbten Proben eine organ. Substanz kolloidal verteilt, so ist entweder ihr Brechungsexponent gleich dem des Minerals oder die Teilchen entziehen sich durch ihre



Kleinheit der Beobachtung. (Chem. News 125. 213. 13/10. 1922. Kyoto, Imp. Univ.) MEYER.

P. Armstrong, *Zirkon als Kriterium für vulkanische oder sedimentäre Metamorphosen*. Die Unters. mehrerer Zirkone bekannter Herkunft haben gezeigt, daß die Abrundung von Zirkonen nicht als Kriterium für die sedimentäre Herkunft ihrer Einschlußgesteine gelten kann. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 391—95. November. New Haven [Conn.], YALE Univ.) JUNG.

George A. Laird, *Gold in Holländisch- und Französisch-Guayana*. Kurze Angaben über die geolog. Verhältnisse, die Art und das V. des Au und die Aufbereitung der Erze. (Mining and Metall 1922. 11—13. Okt) DITZ.

Felix Edgar Wormser, *Die Erschließung von Goldgruben in den Black Hills*. Nach Besprechung der geolog. Verhältnisse des Gebietes von Black Hills (Süd-Dakota) werden die Einrichtungen der dort in Betrieb stehenden Goldgruben an Hand von Abbildungen beschrieben. (Engin. Mining Journ.-Press 114. 757—72. 28/10 1922.) DITZ.

H. W. Turner, *Die Wilshire-Goldgrube*. Nähere Angaben über dieses Gold-erzv., südwestlich von Laws, Inyo County (Calif.). (Engin. Mining Journ.-Press 114. 888—90. 18/11. 1922.) DITZ.

## D. Organische Chemie.

Ih. Martinet, *Polarität bei ungesättigten Molekülverbindungen*. Der ungesätt. Charakter einer Verb. kann drei verschiedene Ursachen haben u. seinen Ausdruck finden: 1. durch Übergang eines niederwertigen Atoms in eine höhere Wertigkeitsstufe; 2. durch Auflösung einer mehrfachen Bindung und Addition; 3. durch B. von Molekularverbb. An Hand der Additionsr. *Trinitrobenzol-Indol* weist Vf. nach, daß die Kräfte, die den Zusammenhalt der Moleküle bewirken, *polarer* Natur sind. Es sind ganz ähnlich, wie in der anorgan. Chemie, „säureartige“ und „basenartige“ Komponenten zu unterscheiden. Verbb. von der Art des Trinitrobenzols sind infolge ihrer Nitrogruppen, Carbonylgruppen und Doppelbindungen säureartig und den Anionen  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{O}=\text{N}=\text{O}$  der anorgan. Chemie vergleichbar. Verbb. vom Typ des Indols ähneln infolge nicht gesätt. O- oder N-Atome den Kationen Oxonium oder Ammonium. Auch das Auftreten oder Vertiefen von Farben ist ähnlich zu deuten, und zwar dürften den säureartigen Komponenten *chromophore*, den basenartigen *auxochrome* Eigenschaften zukommen. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß die polaren Kräfte, die den Zusammenhalt der Molekülverbb. bewirken, *magnetischer* Natur sind. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 33. 571—72. 30/10. 1922.) LINDNER.

Franz Hein, *Über die Salznatur des Natriumäthyls; indirekte Elektrolyse des Zinkäthyls*. Während  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  die Elektrizität prakt. nicht leitet (der spezif. Widerstand ist wahrscheinlich größer als  $10^9$  Ohm), ist die Leitfähigkeit der leicht schmelzb. Verb.  $\text{NaC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (F. 27°), die bei der Einw. von Na auf  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entsteht und die durch wenig überschüssiges  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  verflüssigt wird, sich aber mit einem weiteren Überschuß davon nicht mehr mischt, etwa gleich derjenigen einer  $\frac{1}{10}$ -n. KCl-Lsg. Die Lsg. läßt sich (in einer völlig  $\text{O}_2$ -freien Atmosphäre) mit relativ niedrigen Spannungen elektrolysieren. Der Vorgang läuft dabei auf eine indirekte Elektrolyse des  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  hinaus, indem an der Kathode Zn abgeschieden wird. Das an der Anode zu erwartende  $\text{C}_2\text{H}_4$ , konnte nicht nachgewiesen werden, statt seiner trat eine Reihe verschiedener KW.-stoffe auf, von denen  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  in annähernd gleichen Raumteilen festgestellt wurden. Wird der Elektrolyt mit  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  überschichtet, so nimmt nur dieses bei fortgesetzter Elektrolyse ab, während die Menge der darunter befindlichen  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)$ -Lsg. unverändert bleibt.



Die Salznatur des  $\text{NaC}_2\text{H}_3$  ist durch diese Verss. wahrscheinlich gemacht. Die Lsg. kann außer  $\text{Na}^+$ - und  $\text{C}_2\text{H}_3^-$ -Ionen auch noch diejenigen des komplexen Salzes  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3)_2]$  enthalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 469—71. 1/11. [21/9.\*] 1922. Leipzig.) BÖTTGER.

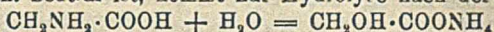
C. Schall und W. Melzer, *Über anodische Reindarstellung von Bleitetraacetat (-propionat) und Silberdiacetat*. Analysenreines, von bas. Acetat freies Bleiacetat (F. 204°) wurde durch Entwässern des kristallisierten Salzes im Vakuum über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und etwas  $\text{KOH}$ , Lösen in 99,4%ig. Essigsäure und möglicher Abdest. der Säure bei 30 mm Druck über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sowie Befreien von der noch anhaftenden durch Trocknen wie vorher dargestellt. Bei 4-std. Schütteln des Salzes (C) mit 99,4%ig. Eg. entsteht eine 1,89-molare Lsg. Die Leitfähigkeit des erwähnten Eg. ( $\times 10^9$ ) ist bei 18°  $\kappa = 13$ , bei 25°  $\kappa = 20$ . Für Lsgg. verschiedener Konz. des zuvor erwähnten Bleiacetas C, ferner eines nicht vollständig entwässerten Salzes (B) und endlich des kristallisierten Salzes (A) in Eg. wurde bei 18 und 25° die spezif. Leitfähigkeit sowohl wie die Äquivalentleitfähigkeit u. der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit gemessen. Salz B gab ein in der Nähe der n. Lsg. liegendes Maximum und daneben in verdünnter ein Minimum der Äquivalentleitfähigkeit, während Salz C und A daselbst nur ein Minimum und im Bereich der Normalität ansteigende Werte der Äquivalentleitfähigkeit aufweisen. Bei den elektrolyt. Verss. wurde eine verschlossene Zelle verwendet, bei der Anoden- und Kathodenraum durch ein Tondiaphragma getrennt waren. Die Anode bestand aus Pt, die Kathode aus Pb. Bei Verwendung einer Lsg. des Salzes C in 98%ig. Eg., die mit trockenem  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  versetzt war, schied sich an der Anode reines Bleitetraacetat ab. Bleitetrapropionat entsteht analog aus Bleipropionat, jedoch nur in sehr geringem Betrag. Eine noch geringere Menge Silberdiacetat bildet sich bei der Elektrolyse der Lsg. von Silberacetat in dem erwähnten Eg. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 474—77. 1/11. [21/9.\*] 1922. Leipzig.) BÖTTGER.

Isabel Ellie Knags, *Anorganische Komplexe Salze. Kristallographische und optische Untersuchung*. Teil I. Die vollständige kristallograph. Beschreibung der nachstehend genannten Salze wird gegeben. 1. Kalium-Ferrioxalat,  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . 2. Kalium-Aluminiumoxalat,  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die beiden miteinander isomorphen Salze kristallisieren in der holoeedr. Klasse des monoklinen Systems. 3. Ammonium-cis-diamminodinitro-oxalatokobaltiat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 4. Kalium-cis-diamminodinitro-oxalatokobaltiat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 5. Barium-cis-diamminonitro-oxalatokobaltiat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{C}_2\text{O}_4]\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Diese 3 Salze, deren Krystalle der ditrigonal skalenoedr. Klasse des rhomboedr. Systems angehören, zeigen ebenfalls einen scharf ausgesprochenen Isomorphismus, der namentlich beim Bariumsalz in Anbetracht der verschiedenen Wertigkeit des Metalls und des verschiedenen Gehaltes von Krystallw. auffallend ist. 6. Ammonium- und Kalium-trans-diamminodinitro-oxalatokobaltiat kristallisieren zwar mit gleicher Symmetrie und zeigen eine große Ähnlichkeit in Winkeln der zur holoeedr. Klasse des monoklinen Systems gehörenden Krystalle; gleichwohl sind sie nicht im wahren Sinne isomorph, weil die Symmetrieebene und die zweizählige Symmetrieachse beim  $\text{NH}_4$ -Salz rechtwinklig zu der Lage stehen, die sie haben müßten, wenn wahrer Isomorphismus mit dem K-Salz vorläge. Bei beiden Verbb. ist eine starke Neigung zur rhomb. Symmetrie unverkennbar; wäre diese Symmetrie erreicht, so würden die Krystalle beider Verbb. wahren Isomorphismus zeigen. 8. Ammoniumdiamminotetranitrokobaltiat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_4]\text{NH}_4$ , kristallisiert in der holoeedr. Klasse des rhomb. Systems. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2069—79. Oktober [4/7.] 1922. Cambridge, Univ.) BÖTTGER.

Emil Baur, *Eine Hydrolyse des Glycins*. Nach Feststellung des Verh. von Aminosäuren gegen Blutkohle in Ggw. von  $\text{O}_2$  (vgl. WARBURG, Biochem. Ztschr.



113. 257; C. 1921. I. 831) war das Verb. gegen Tierkohle bei Abwesenheit von O<sub>2</sub> von Interesse. Verss. mit *Glycin* ergaben bei tage- und wochenlanger Einw. bei 40° bzw. 100° in fortschreitendem Maße NH<sub>3</sub>-Abspaltung, dessen Menge bestimmt wurde (vgl. die Tabelle im Original). Der Umsatz steigt mit Vermehrung der Kohlenmenge, der Konz. der Lsg. und Erhöhung der Temp. Da das Filtrat der Kohle nach der Rk. neutral ist, kommt nur Hydrolyse nach der Gleichung:



in Betracht. *Glykolsäure* wurde als Ca-Salz nachgewiesen. (Helv. chim. Acta 5. 825—28. 1/12. [13/7.] 1922. Zürich, Physikal.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) BENARY.

P. Karrer und J. ter Kuile, *Über Glucosido-1-trimethylammoniumsalze*. (Vgl. KARRER und SMIRNOFF, Helv. chim. Acta 4. 817; C. 1922. I. 403.) Anders als in alkal. Lsg. verläuft die Verseifung des Tetracetylglucosido-1-trimethylammoniumbromids in saurer Lsg. unter B. von d-Glucosido-1-trimethylammoniumbromid. Während sonst Glucoside gegen alkal. Verseifungsmittel stabil, gegen saure dagegen empfindlich sind, trifft für letzteres Salz das umgekehrte zu. Aus dem Bromid oder Chlorid gelingt die Darst. der freien Trimethylammoniumbase u. der entsprechenden Acetylverb. mit Ag(OH). Sie sind starke Basen, zers. sich aber unter Entw. von N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> schon beim Einengen oder Erwärmen der Lsg., so daß die Isolierung scheiterte, dagegen gelang die verschiedenen, gut krystallisierender Salze mit Säuren, auch des Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumbromids. In W. gibt letzteres ein gelbbraunes, nicht krystallisierendes Perbromid mit Br. Verss. zur Darst. von Tetracetylglucosido-1-triäthylammoniumbromid aus (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N und Acetobromglucose versagten.

Krystallograph. Messung des früher beschriebenen Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumbromids durch Niggli und E. Widmer. Daraus mit frisch gefällten AgCl beim Schütteln *Chlorid*, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>NCl, farblose Krystalle, F. 173°, hygroskop. [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +6,26° (in W.). — *Perchlorat*, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>NCl<sub>4</sub>, mkr. Krystallnadeln, F. 190°. — *Pikrat*, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, aus W. gelbe feine Nadeln, F. 133°. — *Chloroplatinat*, C<sub>24</sub>H<sub>56</sub>O<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt, orangefarbene, feine Nadeln, aus sd. W. umkrystallisierbar, in A. kaum l. Bei 204—205° Schwarzfärbung, bei 209—210° Schm. unter Gasentw. — *Chloraurat*, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>NCl<sub>4</sub>Au, gelbe Nadeln, nicht ganz unz. b. unlösbar. (Red. u. Dunkelfärbung). — *d-Glucosido-1-trimethylammoniumbromid*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NBr, aus Tetracetylglucosido-1-trimethylammoniumbromid bei 2-std. Erhitzen mit HBr (D. 1,48) auf dem Wasserbade. Im Vakuum eingedampft, dann nach Lösen in h. absol. A. stark eingengt. Derbe, glänzende Polyeder aus absol. A. Hygroskop. F. 161 bis 162°. [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +5,0° (in W.). Beim Erhitzen mit Barytwasser B. von Lävoglucosan unter Entw. von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. — Daraus *Chlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NCl, sehr hygroskop., ll. in W. u. A., unl. in Ä. — *Jodid*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NJ, aus absol. A. durchsichtig, farblose Krystalle, F. 162—163°, etwas hygroskop., in W. sl., in A. weniger l. — *Chloroplatinat*, C<sub>18</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>Pt, aus absol. A. orangebraune Krystalle, ll. in W., l. in h. A. — *Chloraurat*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NCl<sub>4</sub>Au, ll. in W., bei längerem Erwärmen Red. — *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>13</sub>N<sub>4</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 141°, l. in W. u. A., unl. in Ä. (Helv. chim. Acta 5. 870—76. 1/12. [15/9.] 1922. Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) BEN.

P. Karrer, E. Nägeli und Alex. P. Smirnoff, *Glucoside*. X. Über den Umsatz von d,l-Acetobromglucose mit dem Silbersalz der d,l-Mandelsäure. (IX. vgl. Helv. chim. Acta 4. 130; C. 1921. III. 878.) Im Anschluß an die von KARRER, NÄGELI und WEIDMANN (Helv. chim. Acta. 2. 425; C. 1920. I. 335) mit opt.-akt. Substanzen ausgeführten Verss. stellen Vff. fest, daß bei der Einw. der bisher unbekannten d,l-Acetobromglucose auf d,l-mandelsaures Ag 3 inaktive Verb. entstehen, die beiden mit dem C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>(CO·CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Rest je am alkoh. und am Säurehydroxyl und der d,l-Tetracetylglucosido-d,l-mandelsäure-d,l-tetracetylglucosester. Die Entstehung des letzteren Racemats beweist, daß die l-Glucoseverb. nur mit d-Mandel-

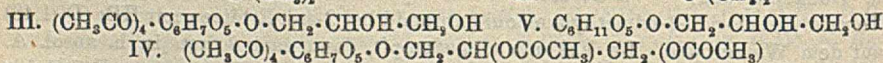
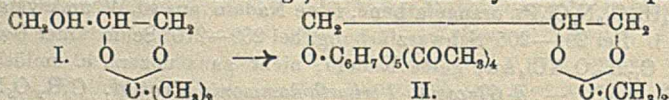


säure reagiert, da bekanntlich d-Acetobromglucose nur mit l-Mandelsäure sich zu einer entsprechenden Verb. vereinigt. Dieses spezif. Auswahlvermögen zwischen 2 Antipoden war bisher wohl nur bei Enzymen (Vergärungserscheinungen) bekannt.

Verss. *l*-Glucose. Reinigung durch Spaltung des *l*-Glucosebenzoylhydrazons (nach WOLFF Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 162) mit Benzaldehyd. — *l*-Acetobromglucose. Aus *l*-Glucose mit Eg. und  $\text{CH}_3\text{COBr}$  unter Schütteln bei 40° bis zur Lsg. Dann wird mit Chlf. verd. und in Eisw. gegossen, die Chlf.-Schicht mit W. gewaschen, getrocknet, im Vakuum bei 60° zum Sirup eingedampft, nach dem Abkühlen mit wenig k. absol. A. versetzt, worauf nach Kratzen die M. erstarrte. Aus Ä. weiße Nadeln, F. 88°,  $\alpha_D^{175} = -13,95^\circ$  (in Ä.),  $[\alpha]_D^{175} = -192,7^\circ$ . — *d,l*-Acetobromglucose. Aus den Antipoden in Ä. Weiße Nadeln, F. 85°. — Davon wurden 2 g mit 3,6 g *d,l*-mandelsaurem Ag verrieben und mit 12 ccm Toluol 1½ Min. gekocht. Nach Abfiltrieren von AgBr und Stellen in Eis kristallisiert eine mit h. A. trennbare Mischung von *d,l*-Mandelsäure-*d,l*-tetraacetylglucoseester, F. 146°, l. in h. A., und *d,l*-Tetraacetylglucosido *d,l*-mandelsäure-*d,l*-tetraacetylglucoseester, swl. in A., kristallisierbar aus Chlf. + Essigester, F. 227°. Das Toluolfiltrat enthält die *d,l*-Tetraacetylglucosido-*d,l*-mandelsäure, die mit sehr verd.  $\text{NH}_3$  extrahiert werden kann. (Helv. chim. Acta. 5. 141—46. 1/2. 1922. [30/12. 1921. Zürich, Chem. Lab. d. Univ.)

BEHRLE.

P. Karrer und O. Hurwitz, *Glucoside*. XI. Über die Glucoside des Glycerins. (X. vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. eines konstitutionell eindeutigen Glyceringlucosids wurde Acetonglycerin (I.) mit Acetobromglucose und  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  zu Tetraacetylglucosidoacetonglycerin (II.) kondensiert, daraus läßt sich durch vorsichtige saure Hydrolyse der Acetonrest entfernen unter B. von 1-Tetracetylglucosidoglycerin (III.). Reacetonisierung gibt wieder II., Acetylierung das Acetat (IV.). Letzteres gibt bei alkal. Verseifung 1- $\beta$ -d-Glucosidoglycerin (V.), dessen Konst. aus der Synthese und dessen glucosid. Konfiguration aus seiner leichten Spaltbarkeit durch Emulsin hervorgeht. Offen ist noch die Frage, ob darin der Glycerinrest in opt.-akt. Form



oder, was wahrscheinlich, rac. enthalten ist. V. ist ident. mit der von BOURQUELOT, BRIDEL und AUBRY (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 823; C. 1915. II. 710) aus Glucose, Glycerin u. Emulsin erhaltenen Verb. — 1-Tetracetyl-d-glucosidoacetonglycerin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$  (II), aus Acetobromglucose und Glycerinacetat beim Schütteln mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Nd. mit Bzl. ausgekocht, konz. Benzollsg. mit Ä. gefällt, F. 132°, vorher kurzes Sintern. Aus W. umkristallisierbar, ll. in Bzl., A., h. W., wl. in k. W., Ä.  $[\alpha]_D^{26} = -20,77^\circ$  (in Chlf.). — 1-Tetracetyl-d-glucosidoglycerin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{O}_{12}$  (III), aus (II) beim Schütteln mit alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 45—48°. Fl. bei 0° mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  schwach alkal. gemacht, Überschuß an  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\text{CO}_2$  entfernt, Fl. im Vakuum eingedunstet, Rückstand mit absol. A. ausgekocht. Beim Einengen schwach gelblicher Sirup, liefert im Exsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  fest pulverisierbare M. Gibt beim Schütteln mit HCl in Aceton wieder Verb. II. — 2,3-Diacetyl-1-(tetracetyl-d-glucosido)glycerin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$  (IV), aus III. mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat auf dem Wasserbade, Fl. in Eisw. gegossen. Aus A. F. 98°, swl. in W., ll. in w. A.  $[\alpha]_D^{15} = -30,96^\circ$  (in A.). — 1-d-Glucosidoglycerin,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_8$  (V), aus IV. mit k. gesätt.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt, Fl. im Vakuum eingedunstet, in A. gel., mit Ä. gefällt. Öl, erstarrt im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 60°, dann im Exsiccator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu pulverisierbarer M.; nicht kristallisiert erhalten. Es wurde



in W. mit Emulsin in 14 Stdn. zu 10% aufgespalten. (Helv. chim. Acta 5. 864 bis 869. 1/12. [15/9.] 1922. Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

P. Karrer, J. Peyer und Zorka Zega, *Zur Kenntnis der Korksubstanz*. Vff. untersuchten deren Kohlenhydrate. Nach Entfernen der Korkalkohole Cerin, Friedelin durch Extraktion mit indifferenten Lösungsm. (Ä., Chlf., A.), dann der verschiedenen Fettsäuren und Oxyfettsäuren mit sd. 3%ig. alkoh. KOH bleibt ein Rückstand, ca. 8% des angewandten lufttrocknen Korka. Bei 1/4-std. Erwärmen mit wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$  und Essigsäureanhydrid auf 50–60° geht ein Teil in Lsg. Eingießen des Filtrats in W. ergibt einen gelblichen Nd. eines Acetylderiv., bei wiederholter Einw. weitere Mengen davon unreiner. Löslichkeit wie bei Acetylcellulose. Keine Red. FEHLINGScher Lsg., bei Hydrolyse B. von Traubenzucker, mit sehr konz. HCl (nach WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER) ca. 72% Zucker.  $[\alpha]_D^{18} = -21,2^\circ$  (in Chlf. + 10% A.) der ersten reinsten Fraktion. Da Vorliegen von Cellulosetriacetat in Betracht kam, wurde Überführung zu Cellobioseacetat nach FRANCHIMONT mit Essigsäureanhydrid +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 105° versucht, jedoch erfolglos (vgl. ZEMPLÉN, Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 173; C. 1913. II. 445), dagegen gelang Isolierung in geringer Menge durch Acetyllose bei 15–18°. Einw. von Acetylbromid auf den Korkrückstand nach KARRER u. WIDMER (Helv. chim. Acta 4. 174; C. 1921. I. 936) ergab wenig Acetylbro-mocellobiose. Demnach ist Cellulose im Kork enthalten, sehr wahrscheinlich kommen noch andere Kohlenhydrate darin vor. Die Gesamtmenge an extrahierbaren Kohlenhydraten betrug ca. 1,6% der lufttrocknen Korksubstanz. Eine wesentliche Rolle im Korkaufbau dürfte ihnen nicht zukommen, da unvorbehandeltem Kork mit Essigsäureanhydrid und  $\text{ZnCl}_2$  die Kohlenhydrate unter B. eines ähnlichen Acetylprod., wie oben neben etwas Fettsäuren entzogen werden, ohne daß er wesentlich verändert wird. Daß vollkommen mit Fettsäure veresterte Cellulose (vgl. HESZ u. MESSMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 504; C. 1921. I. 858. GÄUN u. WITTKA, Ztschr. f. angew. Ch. 34. 645; C. 1922. I. 631) Bestandteile des Korkes bilden, ist auf Grund ihres andern Verh. unwahrscheinlich. Die Darst. z. B. von Hexapalmitylcellulose,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{10}(\text{COC}_{16}\text{H}_{31})_6$ , gelang aus Cellulose bei Einw. von Palmitinsäurechlorid und Chinolin bei 120°. Auch die Darst. von Fettsäureestern anderer Anhydrozucker gelingt leicht. Beschrieben werden die Tripalmitin- und Tristearinsäureester des Lävoglucosans. — *Lävoglucosantripalmitat*,  $\text{C}_{54}\text{H}_{100}\text{O}_8$ , beim Schütteln von Lävoglucosan mit Chinolin und Fettsäurechlorid in Chlf. bis zur klaren Lsg. Nach 12 Stdn. im Vakuum eingengt, dann in k. A. gegossen. Aus h. A. weiße, feine Nadeln, unl. in W., l. in Ä., Aceton, etwas schwerer in w. A. F. 68,5°; schwer verseifbar, erst bei mehrstd. Kochen.  $[\alpha]_D^{18} = -21,08^\circ$  (in Chlf.). — *Lävoglucosantristearat*,  $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{O}_8$ , Darst. u. Verh. analog, F. 73,4°.  $[\alpha]_D^{18} = -18,40^\circ$  (in Chlf.). — *Cellulosehexapalmitat*,  $\text{C}_{54}\text{H}_{100}\text{O}_8$ , Prod. mit A. ausgekocht, dann mit Chlf. Aus letzterem mit A. weißes, amorphes Pulver. F. ca. 78°.  $[\alpha]_D^{22} = -3,0^\circ$  (in Chlf.), unl. in W., k. u. h. A., Lg. u. Ä., ll. in Chlf. Ausbeute schlecht. (Helv. chim. Acta 5. 853–68. 1/12. [12/9.] 1922. Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

F. Halla und K. Hirschko, *Notiz über die komplexen Kupferammoniakate*  $\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 5\text{CuCN} \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN}) \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{CuCN} \cdot 4\text{NH}_3$  und die analytischen Methoden zu ihrer Identifizierung. Aus einem galvan. Bade, das durch Auflösen von Kupfercyanid in KCN-Lsg. unter Zusatz von Ammoniumrhodanid und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hergestellt war, schieden sich nach längerem Gebrauch kleine Büschel dunkelgrüner Krystalle ab, die sich als  $\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 5\text{CuCN} \cdot 6\text{NH}_3$  identifizieren ließen. Aus Kupfersulfatlsg. mit einem Überschuß von Natriumsulfatlsg. entsteht ein Nd. von hydrolysiertem  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , der in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel. mit  $\text{NH}_3$  versetzt eine blaue Lsg. gibt. Beim Zusatz von Rhodanid und KCN entsteht ein dunkelgrüner Körper, der im Exsiccator zuerst  $\text{NH}_3$  abgibt. Es



entsteht das komplexe Salz  $\text{CuCN} \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Aus Kupfersulfatlsg. und Natriumdisulfid in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  beim Mischen mit KCN- und Rhodanidlsg. ein lichter, grünlicher Nd., der in ein lilafarbiges Krystallmehl beim Dekantieren übergeht und als das Salz  $4\text{CuCN} \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  identifiziert werden konnte. Zur Identifizierung reichten die bisherigen analyt. Methoden aus, nur ist die Methode von LIEBIG zur Best. von CN' in der Modifikation von DENIGÈS bei Ggw. von CNS' nicht anwendbar. (Ztsch. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 188—194. 20/6. [6/4.] 1922. Wien, Staatl. Gewerbeförderungsam.) JUNG.

Emil Baur und A. Rebmann, *Über Versuche zur Photolyse der Kohlensäure*. (Vgl. BALY, HEILBRON u. HUDSON, Journ. Chem. Soc. London 121. 1078; C. 1922. III. 1355; MOORE u. WEBSTER, Proc. Royal Soc. London 87. 163. 90. 168; C. 1913. II. 2145. 1919. I. 278.) Verss. mit wss.  $\text{CO}_2$  u. Dicarbonat in Ggw. von Farbstoffen oder farbigen Metallsalzen, ebenso in Ggw. von Oxydsolen, entsprechend MOORE und WEBSTER, verliefen negativ. (Helv. chim. Acta 5. 823—32. 1/12. [28/7.] 1922. Zürich, Physikal.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BENARY.

Carl Faurholt, *Über das Ammoniumcarbonat-Gleichgewicht*. Erwiderung auf die Kritik WEGSCHEIDERS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 110; C. 1922. III. 349). Aus den Kurven für die Carbaminatprozentätze in Lsgg. von 0° bis 18° geht hervor, daß zwischen den Verss. der früheren Beobachter und des Vf. keine wesentlichen Unstimmigkeiten bestehen. Die Nichtübereinstimmung zwischen WEGSCHEIDER und Vf. beruht auf der Größe der Ionisationskonstante der Carbaminsäure. Das Carbaminat ist fast gar nicht hydrolysiert. Vf. ist auf einem anderen Wege zu demselben Resultat gekommen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 132—34. 20/6. [15/4.] 1922. Kopenhagen, Tierärztl. und landw. Hochschule.) JUNG.

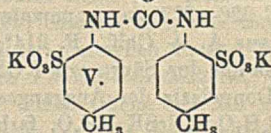
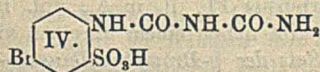
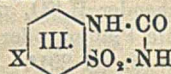
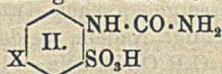
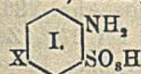
Hans Rupe und Karl Glenz, *Die Reduktion von Nitrilen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei Darst. opt.-akt. primärer Amine gelang die Red. von opt.-akt. Hexylamin aus akt. Amylcyanid mit Na und A., dagegen ergab Red. mit  $\text{H}_2$  in Ggw. von Ni ausschließlich das sekundäre Amin. Bei Verss. mit anderen Nitrilen entstand nach dem gleichen Verf. auch vorwiegend sekundäres Amin. Ähnliches fanden PAAL u. GERUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1553; C. 1909. I. 1802) bei Red. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  in Ggw. von Pd. Nach ihrer Erklärung des Verlaufs der Rk. müßte dabei gleich viel primäres und sekundäres Amin entstehen, was nicht zutrifft, andererseits glauben Vf. auch nicht an einfache Red. gemäß:  $2\text{RCN} \rightarrow 2\text{RCH}_2\text{NH}_2 \rightarrow (\text{RCH}_2)_2\text{NH}$ , sondern halten den Mechanismus noch für ungeklärt. Red. von Amyl-, Benzyl- und Phenyläthylcyanid verlief im obigen Sinne, dagegen ergab die von  $\alpha$ -Cyancampher nicht sekundäres Amin, auch nicht Camphomethylamin, da dieses andere Eigenschaften haben müßte als die erhaltene Base. Bei einem Vers. zur Red. eines Isonitrils des o-Tolylisocyanids, erwies sich dieses als ziemlich starkes Gift gegenüber Ni, die Red. verlief äußerst langsam und schlecht, vielleicht unter B. von Monomethyl-o-toluidin (NOELTING u. MONNET, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 2278), da es ein öliges Nitrosamin lieferte.

*Diethylamin*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , aus Amylcyanid,  $\text{Kp}_{76}$ , 150—155°, dieses aus Amyljodid mit KCN in sd. A., in wss. A. und Essigester (zur Erhöhung der Löslichkeit) mit  $\text{H}_2$  in Ggw. von Ni. Basisch riechendes, dünnfl. Öl,  $\text{Kp}_{12}$ , 109—115°. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NCl}$ , in W. wl., daraus umkrystallisierbar. Perlmutterglänzende Blättchen. — *Nitrosamin*, arom. riechendes Öl, gibt deutlich die LIEBERMANNsche Nitrosork. — *Diphenyläthylamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , dickes Öl. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NCl}$ , aus h. W. mattglänzende Blättchen. Daneben wenig mit Dampf flüchtige Base, vermutlich das primäre Amin. — *Nitrosamin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ , in Eg. mit  $\text{NaNO}_2$  und verd. HCl. Aus W. + A. spiegelnde Blättchen, F. 53—54°. — *Diphenylpropylamin*,  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ , bei Red. von Phenyläthylcyanid,  $\text{Kp}_{11}$ , 123—130°, aus Phenyläthylbromid mit KCN in sd. A. Wenig mit Dampf flüchtige primäre



Base. *Chlorhydrat*,  $C_{15}H_{24}NCl$ , aus h. W. seidenglänzende Blättchen. — *Nitrosamin*,  $C_{18}H_{22}N_2O$ , verfilzte Nadeln, F. 55–56° aus A. (Helv. chim. Acta 5. 937 bis 942. 1/12. [28/10.] 1922. Basel, Anstalt f. organ. Chem.) BENARY.

John Richard Scott und Julius Berend Cohen, *Die Kondensation von aromatischen o-Aminosulfonsäuren mit Isocyanensäure*. Vff. suchen durch Überführung von p-substituierten o-Aminosulfonsäuren (I.) in die entsprechenden Ureidosulfonsäuren (II.) zu den den Hydantoinen analogen Anhydriden (III.) zu gelangen, für deren B. aber Anzeichen nur im Falle der *p-Ureidotoluol-m-sulfonsäure* (II.,  $X = CH_3$ ) vorlagen. — Ist  $X = NO_2$ , so reagiert  $HCNO$  nicht mit der  $NH_2$ -Gruppe. Ist  $X = H$ ,  $CH_3$  oder  $SO_3H$ , so wird mit einem Mol. Isocyanensäure eine Ureidosäure (II.) gebildet. Ist  $X = Cl$ ,  $Br$  oder  $J$ , so treten 2 Mol.  $HCNO$  in Rk. zu einem Deriv. des *a. Phenylbiurets* (vgl. IV.). Die Konst. der Bromverb. IV. wurde dadurch bewiesen, 1. daß sie mit Anilin bei 160° zers. wird zu *p-Bromanilin-o-sulfonsäure* (I.,  $X = Br$ ) und s. *Diphenylbiuret*,  $NH(CO \cdot NHC_6H_5)_2$ , 2. daß sie wie alle a. substituierten Biurete keine Biuretrk. gibt und 3. daß das K-Salz nur Monoacetyl- und -benzoylderivv. liefert. Da diese Biuretderivv. also mit  $HNO_3$  nicht reagieren wie auch die s. disubstituierten Harnstoffe (wie s. *Diphenyl-* u. s. *Acetylphenylcarbamid*), und das *a. Phenylbiuret*,  $NH_2CONHCONHC_6H_5$ , können sie leicht von den Ureidosäuren unterschieden werden, da letztere mit  $HNO_3$  N entwickeln u. mit  $\beta$ -Naphthol Azofarbstoffe geben. Dann sollte die Einw. von  $HNO_3$  auf s. Phenylbiuret,  $C_6H_5N(CO \cdot NH_2)_2$ , geprüft werden, aber letzteres ließ sich nach SCHIFF (LIEBIGS Ann. 352. 73; C 1907. I. 934) nicht darstellen (vgl. a. BÖESEKEN u. COUVERT, Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 291; C. 1910. II. 978) und Verss., es aus  $NH_3$  und *a. Phenylcyan-carb.-amid*,  $CN \cdot N(C_6H_5)CO \cdot NH_2$  zu gewinnen, scheiterten, da letztere Verb. nicht in genügender Ausbeute dargestellt werden konnte. — Weder *Anilin-o-sulfonsäure*, noch *p-Bromanilin* geben mit  $HCNO$  Biuretderivv.



Versuche. *p-Nitroanilin-o-sulfonsäure* bildet mit  $KCNO$  immer das *K-Salz*, orangefarbene, rhombische, wasserfreie Platten, wl. in W.  $NH_4$ -Salz, orangefarbene Rhomboeder, wl. in k. W., verkohlt bei ca. 290° ohne zu schm. *Anilinsalz*, gelbe rhombische Platten, Zers. bei 236–237°. — *p-Toluidin-m-sulfonsäure* (I.,  $X = CH_3$ ), gelbliche Nadeln, färben sich ab 290° braun, Zers. zu schwarzer M. bei 312°  $NH_4$ -Salz, Prismen, F. 241–243° (Zers.). *Anilinsalz*, Nadeln aus A., F. 237–241° (Zers.). Die Säure kondensiert sich mit  $KCNO + HCl$  in W. (Wasserbad) zu *p-Ureidotoluol-m-sulfonsäure*,  $C_8H_{10}O_4N_2S \cdot H_2O$  (II.,  $X = CH_3$ ), rechteckige Platten oder Prismen, bei 210° Gelbfärbung, bei 222–223° Zers., sl. in W., wl. in  $CH_3OH$  oder A., unl. in anderen organ. Lösungsm., umkrystallisierbar aus wss.  $HCl$ . Sd. Essigsäureanhydrid bildet die *p-Toluidin-m-sulfonsäure* zurück. *K-Salz*,  $C_8H_8O_4N_2SK \cdot H_2O$ , in W. weniger l. als die Säure,  $NH_4$ -Salz, Prismen, bei 258° Zers. unter Aufschäumen, *Anilinsalz*, Nadeln oder Prismen, schm. bei 170–171° zu wieder fest werdender Fl., dann F. ca. 247–249° unter Zers. Das *K-Salz* liefert mit sd. Essigsäureanhydrid (1 Stde) das *K-Salz der p-Acetylureidotoluol-m-sulfonsäure*,  $C_{10}H_{11}O_6N_2SK \cdot H_2O$ , Nadeln aus sd. 70%ig. A., Zers. bei 291–293° unter Gasentw. Einw. von  $HCl$  spaltet die Acetylgruppe ab. *p-Ureidotoluol-m-sulfonsäure* gibt in sd.  $POCl_3$  *p-Toluidin-m-sulfonsäure* und eine Verb.  $C_8H_8O_3N_2S \cdot 2H_2O$ , farb-



lose rhombische Platten aus sd. Aceton (+ W.), Zers. bei  $272.5^\circ$ , wl. in W. zu einer neutralen Lsg., wird von Sodalsg. nicht verändert. — Erhitzen des Anilinsalzes der p-Ureidotoluol-m-sulfonsäure auf  $175^\circ$  (15 Min.) ergibt eine bald fest werdende Fl. die mit W. ausgezogen einen Rückstand von s. *Diphenylharnstoff*, F.  $237.5^\circ$ , liefert. Aus dem Filtrat wird mit sd. KOH das  $\text{NH}_3$  verjagt, und es bleibt das *K-Salz* der s. *Di-p-tolylcarbamid-2,2'-disulfonsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2\text{K}_2$  (V.), aus  $60\%$ ig. A. winzige Nadeln oder Platten.  $\text{NH}_4$ -Salz, gelbe Platten, Zers. bei  $275$ – $276^\circ$  unter Aufschäumen. — Erhitzen der p-Ureidotoluol-m-sulfonsäure mit überschüssigem Anilin (3 Mol.) auf  $160^\circ$  liefert s. *Diphenylharnstoff* und p-Toluidin-m-sulfonsäure.

*Anilin-o-sulfonsäure*. Darst. nach KREIS (LIEBIGS Ann. 286. 385) aus p-Bromanilin-o-sulfonsäure mit Zn-Staub und sd. NaOH (9–10 Stdn.), das Zn wird durch Sättigen mit  $\text{CO}_2$  ausgefällt. *Anilinsalz*, Nadeln oder Prismen, F. unscharf  $180$  bis  $210^\circ$  (Zers.). Kondensation der Säure mit HCNO ergibt o-Ureidobenzolsulfonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_2\text{O}$ , Platten aus wss. HCl, Zers. bei  $215$ – $230^\circ$ , mehr l. in W. u. verd. HCl als die p-Ureidotoluol-m-sulfonsäure. *K-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{SK}_2\text{H}_2\text{O}$ , hexagonale Platten, viel weniger l. in W. als die Säure,  $\text{NH}_4$ -Salz, Prismen, F.  $237^\circ$  (Gasentw.), *Anilinsalz*, aus A. + Chlf. Nadeln, F.  $159$ – $161^\circ$  (Zers.). — *K-Salz* der o-Acetylureidobenzolsulfonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{SK}_2\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln, unverändert unter  $310^\circ$ . — *Anilin-2,4-disulfonsäure*, in sehr kleiner Ausbeute gewonnen nach ZANDER (LIEBIGS Ann. 198. 1), ergibt mit KCNO das *K-Salz* der Phenylcarbamid-2,4-disulfonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2\text{K}_2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. II., X =  $\text{SO}_3\text{K}$ ), aus W. + A. weißes Pulver aus mkr. Nadeln, ll. in W., unl. in A., wird durch  $\text{HNO}_3$  unter N-Entw. zers., gibt mit alkal.  $\beta$ -Naphthol tiefrote Azofarbe.

*p-Bromphenylharnstoff*, aus p-Bromanilin und KCNO + HCl, aus A. Nadeln, Zers. unter Verkohlungs ab  $265^\circ$ . — *p-Bromanilin-o-sulfonsäure*, aus Bromacetanilid und rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Verbesserungen nach KREIS (LIEBIGS Ann. 286. 381), wasserfreie Platten oder wasserhaltige Nadeln, beide dunkeln bei  $270^\circ$ , Zers. zu schwarzer M. bei  $291^\circ$ . *Na-Salz*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{NBrSNa}$ , Platten,  $\text{NH}_4$ -Salz, Platten, ll. in W., F.  $226$ – $227^\circ$  zu purpurroter Fl. *Anilinsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{NBrS}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , rhombische Platten aus A. + Chlf., F.  $214^\circ$  zu bald purpurner Fl., ll. in A., unl. in Chlf. Kondensation der Säure mit KCNO + HCl ergibt neben einem unreinen violetten K- $\text{NH}_4$ -Doppelsalz der Ausgangssäure das *K-Salz* der p-Bromphenylbiuret-o-sulfonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3\text{BrSK}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , farblose oder schwachgelbe Nadeln aus h. W., Zers. bei  $210^\circ$ , wl. in k., l. in h. W., unl. in A., ll. in kaustischen Alkalien zu rötlich-violetter Lsg.  $\text{HNO}_3$  wirkt nicht ein, NaOBr entwickelt 2 Atome  $\text{N}_2$ . In einigen Fällen wurden seidige gelbe Nadeln derselben Zus., Zers. bei  $181^\circ$ , erhalten. *Freie Säure*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3\text{BrS}$  (IV.). Aus w. W. mit HCl gefällt schwach violette Platten oder Prismen, Zers. bei  $192^\circ$ , ll. in W., l. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder A., unl. in andern organ. Lösungsm. und HCl.  $\text{NH}_4$ -Salz, wl. in k., ll. in h. W., bildet ebenfalls zwei Formen: farblose Nadeln, Zers. bei  $194^\circ$ , und seidige hellgelbe Nadeln, Zers. bei  $184^\circ$ . *Anilinsalz*, Platten aus A., F.  $212^\circ$  (Zers.). — *K-Salz* der Acetyl-p-bromphenylbiuret-o-sulfonsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3\text{BrSK}$ , aus obigem K-Salz mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid (30 Min.), farblose Nadeln, wl. in k. W., Zers. bei  $269$ – $270^\circ$  (Gasentw.), kann auch in Platten mit  $\frac{1}{2}$  Mol. A. krystallisieren. Erhitzt man bei der Darst.  $1\frac{1}{2}$  Stdn., so resultiert das *K-Salz* der Acetyl-p-bromphenylcarbamid-o-sulfonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{BrSK}_2\text{H}_2\text{O}$ , wozu mit sd.  $70\%$ ig. HCl die p-Bromphenylcarbamid-o-sulfonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{BrS}\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , die auch durch Sulfieren von p-Bromphenylharnstoff erhalten werden kann, rhombische Platten, Zers. bei  $256$ – $260^\circ$ , *Anilinsalz*, Nadeln, F.  $183$ – $185^\circ$ . — *K-Salz* der Benzoyl-p-bromphenylbiuret-o-sulfonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3\text{BrSK}_2\cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nach SCHOTTEN-BAUMANN. Aus W. Nadeln, Zers. bei  $192$ – $193^\circ$ . — *p-Chloranilin-o-sulfonsäure*, *Anilinsalz*, Platten



F. 210° zu wieder fest werdender Fl., bei weiterem Erhitzen Zers. — *p*-Chlorphenylbiuret-*o*-sulfonsäure, Prismen, Zers. bei 181—182°. *K*-Salz,  $C_6H_7O_5N_3ClSK \cdot 2H_2O$ , Nadeln. Zers. unter Gasentw. bei 185—190°. — *p*-Jodanilin-*o*-sulfonsäure.  $NH_4$ -Salz, Platten, Dunkeln ab 220°, F. 224—226° zu purpurroter Fl., Anilinsalz, aus A. Platten, F. 191,5°. — *p*-Jodphenylbiuret-*o*-sulfonsäure,  $C_6H_5O_5N_3JS$ , graue Prismen, Zers. bei 198° zu allmählich schm. M. *K*-Salz,  $C_6H_7O_5N_3JSK \cdot H_2O$ , schwach violette Nadeln aus h. W., wl. in k., l. in h. W., Sintern bei 228°, Zers. unter Gasentw. bei 230—232°. Anilinsalz, aus A. Platten, F. 212—213° (Zers.).

Phenylcyanamid, F. 35,5—36,5°, gab mit KCNO kein Kondensationsprod., sondern je nach den Versuchsbedingungen ein Polymeres (Triphenylisomelamin, F. 181—183°), das *K*-Salz oder es bleibt unverändert. — Phenylcyanurethan,  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = CN \cdot N(C_6H_5) \cdot CO_2C_6H_5$ . Aus Chlorameisensäureäthylester u. *K*-Phenylcyanamid in absol. A. bei 25° nach HANTZSCH u. OSSWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 650; C. 99. I. 872). Kommt aus den Lösungsmm. als Öl, das bald zu einer wächsernen M. erstarrt, F. 35—35,5°,  $Kp_{18}$  160—162° (geringe Zers.), all. in A., Aceton, Ä., ll. in Bzl., unl. in W. und k. PAe., l. in h. PAe. Davon 8 g mit 70 ccm gesätt. alkoh.  $NH_3$  bei 110° (5 Stdn.) erhitzt, ergaben 0,07 g einer Substanz F. 202—208°, wahrscheinlich sehr unreines *a*. Phenylcyanurcarbamid,  $C_8H_7ON_3$ . (Journ. Chem. Soc. London 121. 2034—51. Okt. [4/8.] 1922. Leeds, Univ.) BEBLE.

William Davies und William Henry Perkin, jun., Die Chlorierung und Bromierung der Toluylsäuren und die Darstellung der Phthalaldehydsäuren. Eine gute Methode zur Darst. von  $\omega$ -Halogenoluylsäuren besteht darin, daß die betreffende Toluylsäure mit  $SOCl_2$  in das Chlorid übergeführt und letzteres mit  $Cl_2$  oder  $Br_2$  bei Temp. von 160—240°, je nach dem Grad der gewünschten Substitution, behandelt wird. Erhitzen mit Ameisensäure liefert die substituierten Toluylsäuren: es muß besonders sorgfältig unter Ermittlung der tiefsten Temp. (je nachdem 45—85°) bei den  $\omega$ -Di- und Trichlortoluychloriden ausgeführt werden, da beim Kochen mit  $HCOOH$  sonst Hydrolyse der Seitenkette eintritt. — Eine bequeme Darstellungsweise von Phthalid ist die therm. Zers. von  $\omega$ -Brom-*o*-toluylsäureäthylester. — Durch Kochen der  $\omega$ -Dichlortoluychloride mit wss.  $CaCO_3$ -Suspension oder Kalkmilch in  $CO_2$ -Atmosphäre (3 Stdn.) entstehen in ca. 70% Ausbeute und leicht zu reinigen die entsprechenden Phthalaldehydsäuren, wogegen deren Darstellungsmethoden nach REINGLASS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2423) und SIMONIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1584; C. 1912. II. 113) unbefriedigende Resultate ergeben.

Versuche.  $\omega$ -Brom-*o*-toluylbromid,  $COBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ . Durch Zutropfen von 15,5 ccm  $Br_2$  zu 46,35 g *o*-Toluychlorid ( $Kp_{760}$  213°) bei 185—195° (1 Stde.) 65 bis 67% Ausbeute.  $Kp_{33}$  170—171°, Nadeln, F. 33—34°. —  $\omega$ -Brom-*o*-toluylsäureäthylester,  $C_{10}H_{11}O_2Br$ . Aus dem Bromid mit A. Schweres Öl, wird beim Stehen gelb, erstarrt nicht bei 0°, reizt h. zu Tränen. Bei 5-minütigem Kochen entsteht quantitativ Phthalid unter Abspaltung von  $C_2H_5Br$ . Mit k. wss.-alkoh.  $NH_3$  resultiert nach mehrtägigem Stehen Phthalimidin. Mit NaJ in Aceton bildet sich  $\omega$ -Jod-*o*-toluylsäureäthylester,  $C_{10}H_{11}O_2J$ , in 70% Ausbeute, Nadeln, die beim Stehen gelb und dann braun werden, F. 32,5°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm., reizt zu Tränen. — Homophthalsäureäthylester,  $C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)CO_2 \cdot C_2H_5$ . Aus  $\omega$ -Brom-*o*-toluylsäureester mit KCN in A. (8 Stdn., Wasserbad) und Verseifen durch Einleiten von  $HCl$ .  $Kp_{33}$  176°,  $Kp_{293}$  (Zers.) (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2500). —  $\omega$ -Brom-*o*-toluylsäureäthylester ergibt mit Na-Cyanessigeste bei der Dest. bei 16 mm neben unverändertem Cyanessigeste und einer Fraktion vom  $Kp_{14}$  280—282° den  $\alpha$ -Cyan-*o*-carbäthoxy- $\beta$ -phenylpropionsäureäthylester,  $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ,  $Kp_{14}$  210—220°, aus PAe. Nadeln, F. 38 bis 40°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm., gibt mit k. konz.  $H_2SO_4$  den *o*-Carb-



*äthoxybenzylmalonsäureamidäthylester*,  $C_{15}H_{19}O_5N = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)CO_2 \cdot C_2H_5$ , Nadeln, aus verd. A., F. 132°. — *ω-Brom-m-toluylbromid*,  $C_8H_7OBr_2$ , Darst. wie beim *o*-Isomeren. Ausbeute 50%, Kp.<sub>22</sub> 167°, wird bei Zimmertemp. fest. Daraus mit A. der *ω-Brom-m-toluylsäureäthylester*, Kp.<sub>30</sub> 174–176°.

Zur Darst. der *ω*-Dichlortoluylsäuren und ihrer Derivv. werden die trockenen Toluychloride im hellen Licht chloriert von 160–210° (Thermometer in der Fl.), bis die Gewichtszunahme 2 Atomen Cl entspricht (bei 40 g Chlorid Dauer ca. 3 Stdn.). Ausbeute 80%. Durch Erhitzen mit A. entstehen die entsprechenden Ester und durch Erwärmen mit dem 6-fachen Gewicht trockener HCOOH bis zur Lsg. (zur Darst. von 2 g Säure 1–4 Min.) die Säuren unter Entw. von CO und HCl. — *ω-Dichlor-o-toluychlorid*,  $C_8H_7OCl_2$ , Prismen F. 27–28°, Kp.<sub>22</sub> 151°, Kp.<sub>740</sub> 267–269°. — *ω-Dichlor-o-toluylsäure*,  $C_8H_6O_2Cl_2$ , Darst. bei 63°, ll. in h., wl. in k. Bzl. oder HCOOH, Nadeln F. 155°. — *ω-Dichlor-o-toluylsäureamid*,  $C_8H_7ONCl_2$ , aus Bzl. Prismen F. 117°, bei 140° wie auch in sd. W. oder Pyridin Entw. von HCl. — *ω-Dichlor-o-toluylsäureäthylester*,  $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ , Kp.<sub>42</sub> 172°, fruchtartiger Geruch, geht bei langsamem Kochen unter gewöhnlichem Druck unter Entw. von  $C_2H_5Cl$  über in *α-Chlorphthalid* (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1608; C. 1916. II. 387). — *ω-Dichlor-m-toluychlorid*, Nadeln F. 48–49°, Kp.<sub>785</sub> 280–282°. — *ω-Dichlor-m-toluylsäure*,  $C_8H_6O_2Cl_2$ , Darst. bei 75°, ll. in Chlf. oder Bzl., mkr. Prismen, F. 132°. *Äthylester* fl. — *ω-Dichlor-p-toluychlorid*, Nadeln F. 44–45°, Kp.<sub>745</sub> 285–286° (WEGSCHEIDER und SUIDA, Monatshefte f. Chemie 33. 1026; C. 1913. I. 404), geben für ihr unreines Prod. F. 50–52°. — *ω-Dichlor-p-toluylsäure*,  $C_8H_6O_2Cl_2$ , aus HCOOH Nadeln, aus Bzl. Prismen F. 151–158°, in HCOOH wl., in Bzl. ll. *Äthylester*, Prismen F. 45–46°, angenehmer Geruch.

Die *ω*-Trichlortoluychloride werden durch 10-std. Chlorieren von 160–240° dargestellt. — *ω-Trichlor-o-toluychlorid*,  $C_8H_4OCl_3$ , Kp.<sub>30</sub> 145–155°, aus PAe. Kristalle, F. 87°, ident. mit dem Phthalsäuretetrachlorid von VONGERICHTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 447). — *ω-Trichlor-o-toluylsäureäthylester*, zers. sich bei Dest. unter vermindertem Druck, geht beim Kochen (5 Min.) unter Entw. von  $C_2H_5Cl$  über in *s-Phthalylchlorid*,  $C_8H_4(COCl)_2$ , Kp.<sub>788</sub> 276–277°, F. ca. 12°, unter Beimengung von etwas Phthalsäureanhydrid. — *ω-Trichlor-o-toluylsäure*,  $C_8H_4O_2Cl_3$ , Darst. bei 45 bis 55°, F. variiert mit dem Erhitzen, da Zers. unter HCl-Entw. — *ω-Trichlor-m-toluychlorid*, Kp.<sub>784</sub> 287°, gibt mit sd. NaOH-Lsg. *Isophthalsäure*. — *ω-Trichlor-m-toluylsäure*,  $C_8H_4O_2Cl_3$ , Darst. bei 70–75°, wl. in HCOOH, ll. in Chlf. oder Bzl., Platten F. 142°. *Methylester*,  $C_9H_7O_2Cl_3$ , Nadeln F. 55°. — *ω-Trichlor-p-toluychlorid*, Kp.<sub>788</sub> 296° (Zers.). — *ω-Trichlor-p-toluylsäure*,  $C_8H_4O_2Cl_3$ , Darst. bei 80 bis 85°, wl. in HCOOH, ll. in Chlf. oder Bzl., Platten F. 196–197°. Gibt mit sd. HCOOH Terephthalsäure. *Methylester*,  $C_9H_7O_2Cl_3$ , Platten F. 55°, fruchtartiger Geruch. *Äthylester*, Platten F. 57°, ähnlicher Geruch. *Amid*,  $C_8H_4ONCl_3$ , aus Bzl. Nadeln F. 180°.

Darst. der Phthalaldehydsäuren,  $CHO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ . (Mit Herbert Clayton). Die Säuren können aus Ameisen- oder Essigsäure, am besten aus Chlf. umkristallisiert werden, nachdem sie abfiltriert, bezw. aus den mit HCl angesäuerten Filtraten mit Ä. extrahiert sind. — *o-Phthalaldehydsäure* aus Chlf. F. 100,5° nach Erweichen bei 95° (RACINE, LIEBIGS Ann. 239. 82 gibt F. 97°). — *m-Phthalaldehydsäure*, Nadeln F. 175°. — *p-Phthalaldehydsäure*, aus Chlf. F. 248–250° in  $CO_2$ -Atmosphäre. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2202–15. Okt. [8/8.] 1922. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

BEHRLE.

J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratation der Alkohole auf nassem Wege. I. Olefine und Cyclohexene*. Der Inhalt der Arbeit ist schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 392. 530; 154. 777. 1168; C. 1910. II. 1365. 1528; 1912. I. 1539; II. 31) veröffentlicht. (Ann. de Chimie [9] 18. 117–45. Sept.-Okt. 1922.) LINDENE.



J. B. Senderens und J. Aboulenc, *Katalytische Dehydratation der Alkohole auf nassem Wege*. II. Ester. (I. vgl. Ann. de Chimie [9] 18. 117; vorst. Ref.) Der Inhalt der Arbeit ist schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1671. 1855; 153. 881; 155. 163. 1254; 156. 1620; 158. 581; C. 1911. II. 440. 674; 1912. I. 22; II. 1116; 1913. I. 104. 530; II. 344; 1914. I. 1334) veröffentlicht. (Ann. de Chimie [9] 18. 145–88. Sept.-Okt. 1922.) LINDENBAUM.

Akira Shimomura und Julius Berend Cohen, *Austausch der Alkoholdradikale in Estern*. Teil II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 883; C. 1922. III. 116.) Nach der in Teil I gegebenen Methode, die je nach den reagierenden Verbb. variiert wurde, untersuchen Vff. den Austausch der l-Menthylgruppe mit den Methyl- bzw. Äthylestern weiterer Säuren. Die saure Natur eines Äthylesters scheint den Austausch der Radikale zu unterstützen, fördernd wirkt auch die Einführung der  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ ,  $CH_3 \cdot COO \cdot$ ,  $C_6H_5O \cdot$ ,  $CO_2H \cdot$  und  $NO_2$ -Gruppe wie auch die Ggw. der Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl und manchmal die Ggw. einer doppelten Bindung. Halogensubstituenten sind ohne wesentlichen Einfluß. OH-Gruppen wirken ungünstig für den Austausch. Bei Benzoesäureestern verhalten sich o- und p-substituierte Verbb. gleich, aber verschieden von der m-Verb.

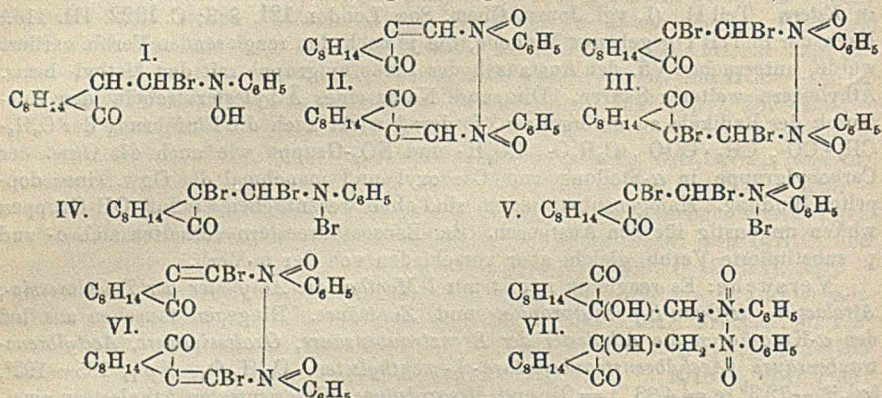
Versuche: Es reagieren nicht mit l-Menthol die Äthylester der Trichloressig-, Atrolactin-,  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -phenylpropion- und Zimtsäure. Hingegen tauschen aus bei den  $\alpha$ -Ketosäuren die Äthylester der Brenztraubensäure, Oxalessigsäure, Acetyl- brenztraubensäure (Acetyl- brenztraubensäure-l-menthylester,  $C_{16}H_{24}O_4$ , Kp. 185–192°,  $[\alpha]_D^{18} -72,3^\circ$  [c = 4,33, l = 2]) und Mesoxalsäure. Von neutralen Äthylestern zweibas. aliphat. Säuren bleiben unverändert die der Brom- (im Original steht wohl fälschlich Bromessigsäure), Nitro-, Allyl- u. wohl auch der Oxymalonsäure, während umgesetzt werden die Diäthylester der Acetylmalonsäure (Acetylmalonsäure-di-l-menthylester,  $C_{22}H_{40}O_6$ , Nadeln aus A., F. 58°,  $[\alpha]_D^{19} -77,5^\circ$  [c = 1,18, l = 2]), Diacetyl-, Acetoxy-, Phenoxymalonsäure (Phenoxymalonsäure-di-l-menthylester,  $C_{20}H_{34}O_6$  [im Original fälschlich  $C_{19}H_{34}O_6$ ], Nadeln aus A., F. 96°,  $[\alpha]_D^{17} -55,5^\circ$  [c = 0,613, l = 2]), Methyl- n. Äthoxymethylmalonsäure (Äthoxymethylmalonsäure-di-l-menthylester,  $C_{26}H_{44}O_6$ , Kp. 215–221°,  $[\alpha]_D^{20} -39,6^\circ$  [c = 2,16, l = 2]). — Ebenso tauschen aus an sauren Alkylestern zweibas. aliphat. Säuren der Malonsäureäthylester und Bernsteinsäuremethylester (Bernsteinsäure-l-menthylester,  $C_{14}H_{24}O_4$ , Prismen aus A., F. 57–59°,  $[\alpha]_D^{17} -61^\circ$  [c = 0,5, l = 2]) u. an Alkylestern von Benzoesäurederiv. die Äthylester der o-, m-, p-Nitro- und m-Aminobenzoesäure (m-Aminobenzoesäure-l-menthylesterhydrochlorid,  $C_{17}H_{25}O_4N$ , HCl, wohl noch etwas unrein, aus A. + HCl Prismen, F. unscharf ca. 190°,  $[\alpha]_D^{18} -72,9^\circ$  [c = 0,288, l = 2]) sowie der saure Phthalsäuremethylester, bei dessen Rk. infolge leichter Hydrolysierung Phthalsäure entsteht neben dem sauren Phthalsäure-l-menthylester, Nadeln, F. 110°,  $[\alpha]_D^{17} -102,3^\circ$  [c = 0,488, l = 2] in Bzl. Es reagierten nicht die Äthylester der o- und p-Aminobenzoe- und Cyclohexancarbonsäure, sowie die Methylester der Salicyl- und Phthalsäure. Infolge der hohen FF. und der Unlöslichkeit in geschm. Menthol konnten die beiden Terephthalsäuremethylester nicht untersucht werden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2051–59. Okt. [17/8.] 1922. Leeds, Univ.) BEHLE.

H. Rupe und W. Diehl, *Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen*. IV. Methylenecampherphenylhydroxylamin. (III. vgl. RUPE und WITTWER, Helv. chim. Acta 5. 217; C. 1922. I. 1141.) Red. des letzteren zu Anilidomethylenecampher (vgl. RUPE und DIEHL, Helv. chim. Acta 4. 388; C. 1921. III. 163) gelingt auch in A. mit konz.  $NaHSO_3$ -Lsg.

Methylenecampherphenylhydroxylamin-N-chlorid,  $C_{17}H_{25}ONCl$ , aus der Hydroxylaminverb. mit Thionylchlorid in Ä. Rotbraune Krystalle, mit W. verseizt, Ä. mit Dicarbonat geschüttelt und mit  $MgSO_4$  getrocknet. Aus verd. A. gelblichweiße Prismen, aus verd. A., F. 102–103°, ll. in den gebräuchlichen Mitteln. Ausbeute



50–60%, daneben B. von Methylencampherchlorid. Cl haftet fest am N. — Da bei der Rk. eine Umlagerung nicht ausgeschlossen, erfolgte die Darst. von *Methylencampher-p-chloranilid*,  $C_{17}H_{20}ONCl$ , aus Oxymethylencampher in  $CH_3OH$  mit p-Chloranilid in wenig 5%ig. Essigsäure. Aus Aceton + W. kleine Prismen, F. 167–169°, wl. in k. Lg. — *Hydrobromid* des *Methylencampherphenylhydroxylamins*,  $C_{17}H_{22}O_2NBr$  (I.), aus der Hydroxylaminverb. mit bei 0° gesätt. Eg. + HBr. Gelbe Nadeln, F. 121° (Zers.), wl. in k. Bzl., Ä., Eg. und Lg. Beim Erwärmen mit A., Bzl. oder



Lg. HBr-Entw. In verd. Alkali l., beim Ansäuern Nd. von Methylencampherphenylhydroxylamin. — *Dibromid*,  $C_{17}H_{21}O_2NBr_2$ , aus Methylencampherphenylhydroxylamin mit 1 Mol. Br in Eg. Nd., aus Ä. + PAe. feine, hellgelbe Nadeln, F. 117° (Zers.), wl. in k. Lg., Eg., Bzl., ll. in A.,  $CH_3OH$ , Chlf. — Einw. von *Methylencampherphenylhydroxylamin* auf *Phenylhydrazin* in Eg. auf dem Wasserbade lieferte *Azoxybenzol* und das aus Phenylhydrazin und Oxymethylencampher entstehende Pyrazolderiv. (BISHOP, CLAISEN und SINCLAIR, LIEBIGS Ann. 281. 352; C. 94. II. 867). Gebildetes Phenylhydrazon spaltet offenbar Phenylhydroxylamin ab, das in Azoxybenzol übergeht. — Einw. von Semicarbazid, HCl in Eg. in Ggw. von K-Acetat ergab analog das *Semicarbazid* des *Oxymethylencamphers*, Nadeln, F. 205–206° (nicht 217–218° nach WALLACH, LIEBIGS Ann. 329. 129; C. 1903. II. 1321) neben Phenylhydroxylamin. Oxydationsprod.,  $C_{34}H_{40}O_4N_2$ , aus Methylencampherphenylhydroxylamin besser als mit Cupriacetat (vgl. RUPE und DIEHL, l. c.) in A. mit  $K_3Fe(CN)_6$  in alkal. Lsg. unter Verbrauch von 1 Atom O auf 2 Mol. Hydroxylaminderiv. Aus k. Bzl. monokline Prismen, F. 206–208° (Zers.), abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit. Ll. in Bzl., Toluol, Chlf.,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ , wl. in k. Ä. und Essigester, wl. in A. und  $CH_3OH$ , swl. in Bzn., unl. in Alkalien. B. auch bei längerem Stehen der Eg.-Lsg. des Phenylhydroxylaminderiv. oder in verd. Alkali an der Luft, dabei Geruch nach Nitrobenzol, oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid neben etwas Acetylderiv. und Harz. Ihm wird Konst. II. zuerteilt. Krystallograph. Unters. auch des Methylencampherphenylhydroxylamins durch H. Preiswerk und M. Grütter. — *Tetrabromid*,  $C_{30}H_{40}O_4N_2Br_4$  (III.), aus dem Oxydationsprod. in Chlf. in  $CO_2$ -Atmosphäre mit 2 Mol. Br unter Eiskühlung und Abschluß von Luftfeuchtigkeit. Beim Füllen mit Ä. orangefarbenes Pulver, ll. in  $CH_3OH$  und A., Aceton, Chlf., wl. in Ä. und Bzn. F. unscharf. Zwischen 65–75° Braunfärbung, von 75–125° Sintern, teilweises Schm. u. Verkohlen. — *Tribromid*,  $C_{17}H_{20}O_2NBr_3$  (?) oder  $C_{34}H_{40}O_4N_2Br_3$  (?) (IV. vielleicht auch V.), aus Tetrabromid in Chlf. beim Stehen oder Erwärmen. Aus Bzl.-Aceton weiße, glänzende Nadeln, F. 205–208° (Zers.), ll. in W.,  $CH_3OH$ , A., Aceton, wl. in Ä., Chlf., Bzl., Bzn., unl. in Alkalien, wird an der Luft rasch braunrot. — *Dibromid*,  $C_{34}H_{40}O_4N_2Br_2$  (VI.?), beim völligen

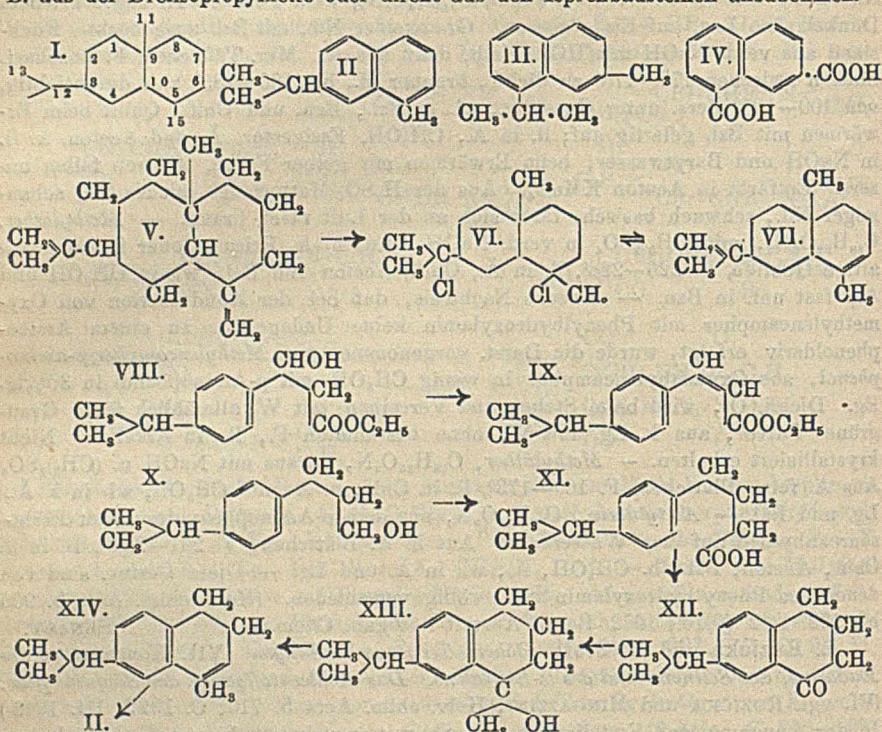


Verdunsten der Chlf.-Lsg. des Tetrabromids im Vakuum tiefrotes Harz. Aus A. mit W., dann aus Chlf. mit Bzn. orangerotes Pulver, F. 123–126° (Zers.), wl. in Bzn., sonst ll. außer in W., unl. in Alkalien. Beim Erwärmen der alkoh. Lsg. schwache HBr-Entw. Schütteln des Oxydationsprod. mit 75%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bewirkt Aufnahme von 2 Mol. W. Dem *Prod.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$ , wird Formel VII. zugeschrieben. Dunkelgrüne Lsg. auf Eis gegossen. Grauweißer Nd., mit Bzl. ausgekocht. Rückstand aus verd. NaOH mit HCl gefällt, dann aus A. Mkr. Täfelchen, F. unscharf. Sintern zwischen 170–175° zu dickfl., brauner M., bei 180–185° klar durchsichtig, von 190–195° Zers. unter Gasentw., wl. in Bzl., Bzn. und Chlf. Quillt beim Erwärmen mit Bzl. gelartig auf; ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Essigester, Ä. und Aceton, k. ll. in NaOH und Barytwasser, beim Erwärmen mit gelber Farbe. Säuren fällen unzers. Entfärbt in Aceton  $\text{KMnO}_4$ . Aus der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mutterlauge mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schaumiger Nd., schwach basisch, färbt sich an der Luft rasch braun. — *Methyläther*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$ , mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  in verd. NaOH. Aus h. A. Prismen oder federfahnenartige Gebilde, F. 226–228°, ll. in Ä., Chlf., Aceton und Bzl., wl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und A., fast unl. in Bzn. — Zwecks Nachweis, daß bei der Kondensation von Oxymethylenecampher mit Phenylhydroxylamin keine Umlagerung zu einem Aminophenolderiv. erfolgt, wurde die Darst. vorgenommen von *Methylenecampher-p-aminophenol*, aus Oxymethylenecampher in wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit p-Aminophenol in 30%ig. Eg. Dickfl. Öl, wird beim Stehen und Verreiben mit W. allmählich fest. Graugrünes Pulver, aus k. Eg. mit W. ohne bestimmten F., ll. in Alkalien. Nicht kristallisiert erhalten. — *Methyläther*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$ , daraus mit NaOH u.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  Aus A. feine Blättchen, F. 169–172°, ll. in Chlf., h. A. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wl. in k. Ä., Lg. und Bzl. — *Acetylderiv.*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ , aus dem p-Aminophenylderiv. mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Aus h. A. Blättchen, F. 221–223°, ll. in k. Chlf., Aceton, Bzl., h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., wl. in Ä. und Lg. — Diese Derivv. sind von denen des Phenylhydroxylaminderiv. völlig verschieden. (Helv. chim. Acta 5. 906 bis 922. 1/12. [9/10.] 1922. Basel, Anstalt f. organ. Chem.) BENARY.

L. Ruzicka und M. Stoll, *Höhere Terpenverbindungen. VII. Konstitution des Eudalins, des Selenins und des  $\alpha$ -Santalens. Das Kohlenstoffgerüst der Sesquiterpene.* (VI. vgl. Ruzicka und Mingazzini, Helv. chim. Acta 5. 710; C. 1922. III. 1342.) In der Annahme, daß Eudalin aus dem Sesquiterpenskelett (I.) vom Eudesmoltypus durch Abspaltung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe II hervorgeht und ihm die Konst. II. zukommt, wurde es mit verd.  $\text{HNO}_3$  oxydiert, ebenso wie der aus Cadalin gewonnene KW-stoff (III.) (vgl. Ruzicka und Mingazzini, l. c.). In der Tat lieferten beide die gleiche noch unbekannte 4,6-, bzw. 1,7-Naphthalindicarbonsäure (IV.). Ferner ergab sich die Konst. II. des Eudalins auf synthet. Wege. Auf Grund seiner Formel und den früheren Unterss. des Selenins (Schimmel & Co., Bericht 1910; C. 1910. I. 1718. Semmler u. Risse, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3725. 46. 599; C. 1913. I. 531. 1195. Ruzicka, Meyer u. Mingazzini, Helv. chim. Acta 5. 345; C. 1922. III. 366. Ruzicka u. Meyer, Helv. chim. Acta 5. 581; C. 1922. III. 671) gelangten Vff. zu den Formeln V. für  $\beta$ -, VII. für  $\alpha$ -Selenin und VI. für das Dichlorhydrat. — Die weitgehende Ähnlichkeit im Bau des Terpenskeletts führt zu der Annahme, daß auch den anderen Verbb. des Eudesmoltypus das Kohlenstoffskelett des Selenins zukommt. Das  $\alpha$ -Santalens betreffend, ergibt die Betrachtung des Semmler'schen Campher- u. Camphentypus (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1893; C. 1910. II. 310), daß beide Typen nichts anderes als 2 verschiedene Projektionen eines Raumbildes auf einer Ebene sind, das sich von dem des Tricylens (Ruzicka, Helv. chim. Acta 1. 124; C. 1919. I. 357) ableitet. Die Formel nach dem Camphentypus zeigt besonders deutlich, daß sich  $\alpha$ -Santalens vom Eudesmoltypus ableitet. Demnach stehen fast alle Sesquiterpenverbb. mit bekanntem Skelett in einem überaus nahen Zusammenhang (außer Santonin u. wohl auch Caryophyllen) zueinander, sie lassen



sich von einer regelmäßigen Dreisopropylkette ableiten, wie sie die Natur im Farnesol hervorbringt. Das Cadinenskelett könnte in der Natur durch Anlagerung von Isopren an ein monocycl. Terpen entstehen, was beim Eudesmolskelett nicht möglich ist. Bei Annahme einer einheitlichen Art der B. für beide Typen ist also B. aus der Dreisopropylkette oder direkt aus den Isoprenbausteinen anzunehmen.



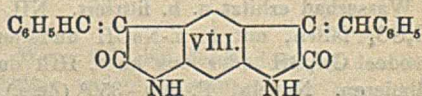
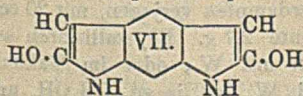
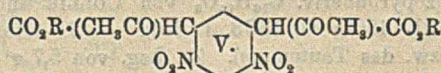
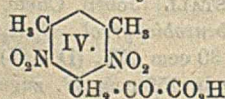
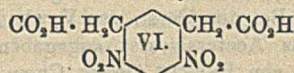
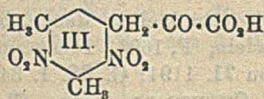
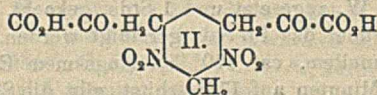
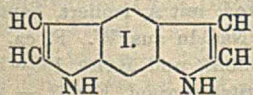
1,7-Naphthalindicarbonsäure,  $C_{12}H_8O_4$ , aus Eudalin beim Kochen mit verd.  $HNO_3$ . Nd. mit W. ausgekocht. Daraus fast farblose, amorphe Flocken, in Eg., Ä. u. A. zll. Beginnt bei ca.  $200^\circ$  zu sintern, F. ca.  $265^\circ$  zu schwarzbrauner Fl. Leichter l. als die bekannten Isomeren in den üblichen Mitteln. Daneben neutrales Prod. mit Ä. u.  $Na_2CO_3$  abgetrennt, dunkelgefärbte, amorphe M. B. der gleichen Säure analog aus 4-Isopropyl-6-methylnaphthalin (III.). Daneben 2 andere Prodd. —  $\alpha$ -Nitro-4-isopropyl-6-methylnaphthalin,  $C_{14}H_{16}O_2N$ , in  $Na_2CO_3$  unl. mit Ä. extrahiert. Aus  $CH_3OH$  gelbe, feine Nadelchen, F.  $112-113^\circ$ . —  $\alpha$ -Nitro-4-isopropyl-6-naphthoesäure,  $C_{14}H_{16}O_4N$ , beim Auskochen des sauren Prod. mit W. ungel. Aus  $CH_3OH$  wenig gefärbte Krystalle, F.  $225-227^\circ$ . — *p*-Isopropylzimsäureäthylester,  $C_{14}H_{18}O_2$  (IX) (mit Mingazzini), aus Cuminol u. Bromessigester in Bzl. auf dem Wasserbade über den Oxyester (VIII.), Kp.<sub>12</sub>,  $160-195^\circ$ , beim Stehen mit  $PBr_3$ . Fl. in A. gegossen, mit W. gefällt. Prod., weil Br-haltig, mit Dimethylanilin auf  $180^\circ$  erhitzt, in Ä. mit  $Na_2CO_3$ -Lsg. gewaschen. Kp.<sub>12</sub>,  $167-169^\circ$ . — *p*-Isopropylhydrozintalkohol,  $C_{12}H_{18}O$  (X.), bei Red. mit Na u. A. nach BOUVEAULT. Farbloses Öl, Kp.<sub>12</sub>,  $149^\circ$ . Bromid,  $C_{12}H_{17}Br$ , mit  $HBr$ -Eg. im Rohr bei  $100^\circ$ . Kp.<sub>12</sub>,  $142^\circ$ . —  $\gamma$ -(*p*-Cumyl)-buttersäure,  $C_{15}H_{18}O_2$  (XI.), aus Bromid mit KCN in sd. was. A. hergestelltes Nitril, Öl, mit alkoh. KOH verseift. Dickfl. Öl, Kp.<sub>12</sub>,  $186^\circ$ , erstarrt rasch zu Blättchen, F. 31 bis  $32^\circ$ . — Chlorid. Mit Thionylechlorid in PAe. beim Kochen. Kp.<sub>12</sub>,  $156^\circ$ . — 3-Isopropyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (XII.) beim Kochen mit  $AlCl_3$  daraus



in PAe. Schwach Cl-haltiges Öl nach Dest. im Vakuum mit wenig alkoh. KOH gekocht. Kp.<sub>11</sub>, 156°. — *Semicarbazone*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub> aus CH<sub>3</sub>OH, F. 195°. — 3-Isopropyl-5-methyl-7,8-dihydronaphthalin (XIV.), aus XII. in Ä. mit CH<sub>3</sub>MgJ über XIII. nach mehrstd. Kochen. Prod. dest., zuletzt über Na. Farbloses Öl, Kp.<sub>11</sub>, 137°. Geht mit S auf 180–230° erhitzt in Eudalin (II.) über, Kp.<sub>11</sub>, 140° (vgl. RUZICKA, MEYER und MINGAZZINI, l. c.). (Helv. chim. Acta 5. 923–36. 1/12. [14/10.] 1922. Zürich, Chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

BENARY:

William Davies und Edgar Herbert Cuthbert Hickox, *Synthese von Derivaten des m,α-Benzobispyrrols*. Um zu Deriv. des wegen seiner strukturellen Beziehung zum Indol interessanten m,α-Benzobispyrrols (I.) zu gelangen, kondensierten Vff. zuerst *Dinitromesitylen* mit Oxalester (vgl. REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1030; C. 97. I. 1161. KERMAK, PERKIN und ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 119. 1625; C. 1922. I. 564), erhielten aber nicht II., das durch Red. unter Ringschluß ein Deriv. von I. hätte liefern können, sondern nur 1 CH<sub>3</sub>-Gruppe trat in Rk. unter B. einer *Dinitro-m-xylylbrenztraubensäure* (III., bezw. IV.). Ebenso wenig führte Kondensation von Dinitro-m xylol mit Oxalester zum Ziel. Erfolgreicher war dagegen die Einw. von Na-Acetessigeste auf 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol, wobei 4,6-Dinitrophenylen-1,3-diacetessigeste (V.) erhalten wurde. Dieser wurde in 4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäure (VI.) übergeführt, welche bei der Red. 2,6-Dioxy-m,α-benzobispyrrol (VII.) lieferte. Schon BORSCHKE und BAHR (LIEBIGS Ann. 402. 100. 106; C. 1914. I. 532) haben 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol mit Na-Acetessigeste und Na-Malonester in Ä. kondensiert, dabei wurde das eine Cl sehr schnell, das zweite aber äußerst schwer ersetzt. Vff. fanden Ä. deshalb ungeeignet, weil sich nach Ersatz des einen Cl die Na-Verb. des gebildeten Kondensationsprod. ausscheidet u. nicht weiter an der Rk. teilnimmt. In Bzl. erreichten sie leicht auch den Ersatz des zweiten Cl, von einem Unterschied in der molekularen Anordnung der beiden Cl im Dichlordinitrobenzol kann also nicht die Rede sein. — Der Ester der Säure VI. entsteht unerwartet in geringer Menge schon bei der Darst. von V., besonders bei Verlängerung der Reaktionsdauer und Zusatz von etwas A. Die Rk. konnte nicht aufgeklärt werden, sicher aber ist, daß aus einer Nebenrk. stammender A. die Ursache ist.



Versuche. *Dinitro-m-xylylbrenztraubensäure*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> (III., bezw. IV.). 3,1 g Na werden in 150 cm A. gel., 11 g Oxalester und 7 g Dinitromesitylen zugesetzt (3 Tage bei 40–45°). Mit 15 cm konz. HCl wird zers., A. abdest., in W. gegoßen, alkal. gemacht, filtriert, mit Ä. extrahiert. Mit Säure gefällt, Nd. nach Trocknen 5,2 g. Gelbe Platten aus Xylol, F. 174–177° (Zers.), wl. in den meisten Lösungsm., mit NaOH tiefrote Lsg. — 2,4-Dinitro-5-methylphenylbrenztrauben-



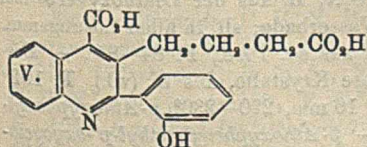
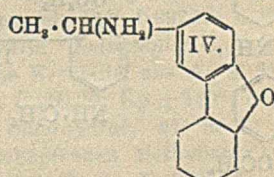
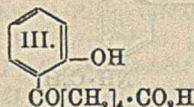
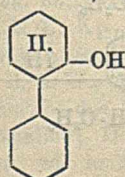
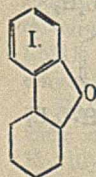
säure,  $C_{10}H_8O_4N_2$ . Zu alkoh. Lsg. von 4,6-Dinitro-*m*-xylol und Oxalester wird die berechnete Menge Na-Äthylatslg. in 12 Stdn. zugegeben, nach 36 Stdn. weiter wie oben. Mkr. Krystalle aus Xylol, F. über  $300^\circ$ . Mit NaOH blutrote Lsg. — 5-Chlor-2,4-dinitro-6-methylphenylacetessigsäureäthylester,  $C_{15}H_{13}O_7N_2Cl$ . Aus 8 g Acetessigester, 1,4 g Na, 12,5 g 2,6-Dichlor-3,5-dinitrotoluol (vgl. DAVIES, Journ. Chem. Soc. London 119. 873; C. 1921. III. 1004), 75 g absol. A. In W. gegossen, Öl in NaOH gel, filtriert, angesäuert, mit Ä. extrahiert. Ausbeute 12 g. Gelbe Krystalle, F. 92 bis  $93^\circ$ , ll. in h., wl. in k. A., Pae. Mit Alkali rote Lsg. Das zweite Cl auszutauschen gelang nicht. — *m*-Dichlorbenzol,  $C_6H_4Cl_2$ . 30 g *m*-Chlornitrobenzol [erhalten nach VARNHOLT (Journ. f. prakt. Ch. [2] 36. 25) durch Chlorieren von Nitrobenzol bei Ggw. von  $FeCl_3$  bei  $75-85^\circ$ ] werden mit 50 g  $SOCl_2$  2 Stdn. auf  $190$  bis  $200^\circ$  erhitzt (vgl. D.R.P. 250739). Ausbeute 20 g, Kp.  $170-180^\circ$ . — 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol,  $C_6H_2O_4N_2Cl_2$ . Durch Nitrieren der vorigen Verb. nach NIETZKI und SCHEDLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1666; C. 97. II. 346), aber mit  $HNO_3$  (D. 1,5), F.  $103^\circ$ . — 4,6-Dinitrophenylen-1,3-diacetessigsäureäthylester,  $C_{18}H_{16}O_{10}N_2$  (V.). 52 g Acetessigester werden mit 9,2 g Na unter 150 ccm Bzl. in die Na-Verb. übergeführt, dazu 24 g Dichlordinitrobenzol in 50 ccm Bzl. (12 Stdn. auf Wasserbad). Das Bzl. wird zum großen Teil abdest., mit 300 ccm W. und etwas NaOH behandelt. (Benzollsg. vgl. unten). Mit Ä. ausgeschüttelt, angesäuert, Öl in Ä. aufgenommen, getrocknet. Ä.-Rückstand aus 100 ccm A. umkrystallisiert. Ausbeute 22 g. Gelbe Krystalle aus  $CCl_4$  und Pae., F.  $103,5^\circ$ . Identifiziert durch Säurehydrolyse zu 4,6-Dinitro-1,3-diacetylbenzol, F.  $123^\circ$ . — 4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäureäthylester,  $C_{14}H_{10}O_8N_2$ . Obige Benzollsg. hinterläßt 4–6 g krystallin. Substanz. Nadeln aus Chlf. + Pae., F.  $80-84^\circ$ . In etwas größerer Menge erhalten, wenn die Kondensation 4 Tage fortgesetzt wird; noch mehr, wenn unter Zusatz von 2 Mol. A. 24 Stdn. gekocht wird; entsteht auch bei 24-std. Kochen von 1 Mol. V. mit 0,5 Mol. Na-Acetessigester. — 4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäure,  $C_{10}H_6O_8N_2$  (VI.). Durch Kochen der vorigen Verb. mit konz. HCl in dem gleichen Vol. 90%ig. A., bis der A. verdampft ist. Größere Mengen werden besser aus 4,6-Dinitrophenylen-1,3-dimalonester (Darst. in Bzl.) gewonnen, durch Behandeln mit 1 Teil Eg.,  $\frac{1}{2}$  Teil W.,  $\frac{1}{2}$  Teil konz.  $H_2SO_4$  (Wasserbad). Nach Aufhören der  $CO_2$ -Entw. noch  $\frac{1}{2}$  Teil W. zugesetzt und 1 Stde. gekocht. Reaktionsprod. mit Ä. isoliert, kann mit Vorteil über das Pb-Salz gereinigt werden. Hellgelbe Nadeln aus W., F. ca.  $195^\circ$  bei schnellem, ca.  $170^\circ$  bei langsamem Erhitzen (BOESCHE und BAHR 185–186°). Einige Minuten auf  $170^\circ$  erhitzt, gibt die Säure 4,6-Dinitro-*m*-xylol, F.  $93^\circ$ . — Verb.  $C_{16}H_{10}O_6$ . Bei der Darst. von V. als Nebenprod. in sehr kleiner Menge, besonders wenn etwas Acetessigester zugegeben wird. Nadeln, F.  $169^\circ$ . Ident. mit Verb.  $C_{10}H_{10}O_4$  (?) von PEBKIN (Journ. Chem. Soc. London 71. 1194; C. 98. I. 344) sowie dem Benzopyranderiv.  $C_{16}H_{10}O_6$  von COLLIE und CHRYSTALL (Journ. Chem. Soc. London 91. 1802; C. 1908. I. 246). — 2,6-Dioxy-*m*- $\alpha$ -benzobispyrrol,  $C_{10}H_8O_2N_2$  (VII., bzw. das Tautomere). Zu Lsg. von 5,7 g VII. in 30 ccm  $NH_3$  (D. 0,88) und 30 ccm W. wird allmählich Lsg. von 80 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  in 150 ccm W. zugefügt, auf Wasserbad erhitzt u. h. filtriert.  $NH_3$  durch Verdampfen verjagen, mit 20 ccm n.- $H_2SO_4$  fällen, mit h. n.-NaOH umfällen. Ausbeute 2,7 g. Krystallisieren aus W. oder  $CH_3OH$  oder aus konz. HCl durch Verd. mit W., oder im Vakuum sublimieren. Nadeln, F.  $300-350^\circ$  (Zers.), zl. in sd. W., wl. in sd.  $CH_3OH$ , unl. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl., Xylol, ll. in verd. NaOH, sowie in konz. HCl. Sehr schwache Base. Reduziert  $AgNO_3$  u.  $KMnO_4$ . Mononatriumsalz, hellbraune Prismen, durch Kochen mit W. dissoziiert. Mit überschüssigem NaOH scheint sich ein Dinatriumsalz zu bilden. — 2,6-Diketo-3,5-dibenzyliden-2,3,5,6-tetrahydro-*m*, $\alpha$ -benzobispyrrol,  $C_{24}H_{16}O_2N_2$  (VIII.). Durch Kochen von 0,3 g VII. mit 2 ccm Benzaldehyd und einer Spur Piperidin. Ausbeute 0,4 g, mit Ä., k. NaOH, W. waschen.



Orange Rhomboeder, F. 315° (Zers.), ähnlich dem Benzylidenoxindol (vgl. WAHL u. BAYARD, Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1033; C. 1909. II. 2173.) Wl. in den meisten Lösungsm., unl. in NaOH, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit tieforanger Farbe. — Verss., VII. in ein 3,5-Dioximino- und dieses in ein 2,3,5,6-Tetraketoderiv. überzuführen, scheiterten. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2640—55. Nov. [28.9.] 1922. Oxford, Univ.)

LINDENBAUM.

Julius v. Braun, *Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen*. II. *Hexahydrodiphenylenoxyd aus o-Diphenol*. (I. vgl. v. BRAUN u. KIRSCHBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1680; C. 1922. III. 550.) o-Diphenol (2,2'-Dioxydiphenyl) gibt bei der Red. mit katalyt. erregtem H (vgl. I. c.) bei ca. 230° nach Aufnahme von  $\frac{2}{3}$  der für 6 H ber. Menge *Hexahydro-o,o'-diphenylenoxyd*,  $C_{12}H_{14}O$  (I), Kp<sub>10</sub> 138—141°; beständig an Licht und Luft, entfärbt nicht Permanganat, verträgt Kochen mit verd. Säuren u. Alkalien, wird von konz. HBr und HJ etwa; angegriffen, wird bei 230° im Rohr nur spurenweise verändert. Der Oxyd- ring läßt sich durch H-Zufuhr nicht sprengen, im Gegensatz zu Stoffen der Morphin-, Kodein- und Thebainreihe. Gibt über Bleioxyd bei 670—680° *Diphenylenoxyd*. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  unter Rotfärbung eine Monosulfosäure, mit 1 Teil  $HNO_3$  (1,4) + 1 Teil Eg. bei -15° in 1 Teil Eg. *Mononitrohexahydrodiphenylenoxyd*,  $C_{12}H_{13}O_3N$ ; aus  $CH_3OH$  (wl. in k.), F. 126°; hat die  $NO_2$ -Gruppe zweifellos in p-Stellung zum O-Komplex. Gibt mit  $SnCl_2$  und konz. HCl *Aminohexahydrodiphenylenoxyd*,  $C_{12}H_{15}ON$ , gelbliche Blättchen, aus Ä., F. 56°, ll. in den meisten Lösungsm.; Chlorhydrat,  $C_{12}H_{16}ONCl$ , Nadeln, färben sich von 225° ab, erweichen bei 235°, sind bei 250° ganz zers. Pikrat, F. 186°. Acetylverb., F. 123°. Die Amino- verb. ist gegen W. und verd. Säuren etwas empfindlicher als das Hexahydrodiphenylenoxyd, eine glatte Ringöffnung ließ sich aber auch hier nicht erzielen. — Das Oxyd (1 Teil) gibt mit 1 Teil Acetylchlorid in 3 Teilen  $CS_2$  mit 0,9 Teilen  $AlCl_3$  in 3 Teilen  $CS_2$  bei -3° eine *Acetylverb.*  $C_{14}H_{16}O_2$ , die die Acetylgruppe wohl zweifellos auch in p-Stellung zum O im aromat. Kern trägt; Kp<sub>18</sub> 222—228°; erstarrt, farblose Kristallmasse, F. 67—68°. — Oxim,  $C_{14}H_{17}O_2N$ , ll. in Ä., aus A., F. 167°. — Gibt mit Na und A. die Verb.  $C_{14}H_{15}ON$  (IV); Kp<sub>18</sub> 210 bis 213°; Chlorhydrat,  $C_{14}H_{16}ONCl$ , wl. in W., färbt sich bei 264° dunkel, schm. 3 bis 4° höher. — Pt-Salz,  $C_{14}H_{16}O_2N_2Cl_2Pt$ , aus W., färbt sich beim Erwärmen allmählich dunkel, ist gegen 200° ganz zers. — Pikrat,  $C_{30}H_{22}O_8N_4$ , wl. in A., färbt sich bei 240° dunkel, ist bei 250° zers. — Ist physiol. ziemlich indifferent u. widerstandsfähig gegen verd. Säuren. — *Hexahydrodiphenylenoxydcarbonsäure*, B. mit Oxalylchlorid in  $CS_2$  bei -15°; aus A., F. 250°, sintert um 240°.



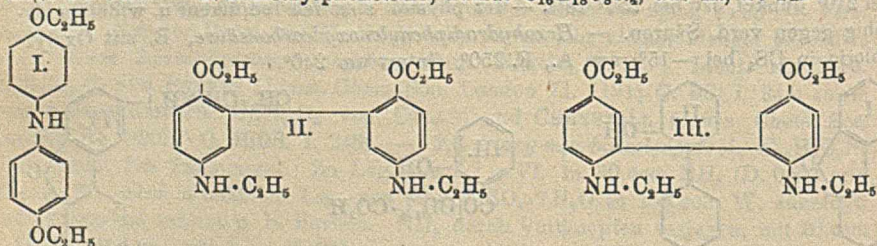
Wenn man bei der Hydrierung des Diphenols weiter H zuführt, als oben beschrieben, so bildet sich 2-Cyclohexylcyclohexanol (II), wie aus dem Verh. des Reaktionsprod. bei der Oxydation folgt. —  $\delta$ -o-Oxybenzoylvaleriansäure,  $C_{12}H_{14}O_4$  (III), B. aus Hexahydrodiphenylenoxyd mit  $\frac{1}{2}$  der theoret. Menge Chromsäure bei Wasserbadtemp. in Eg.; ll. in A., l. in h. W. zu  $\frac{1}{10}$ , fast unl. in k. W., Nadeln, aus W., F. 94°; Kp<sub>12</sub> 240—242°; l. in Alkali



mit gelber Farbe, wird mit  $\text{FeCl}_3$  rotviolett gefärbt. — Oxim,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , aus W., F. 128°; zll. in w. W. — Semicarbazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 186°. — Phenylhydrazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ , ll. in Soda, wl. in k. A., daraus gelbe Blättchen, F. 173°. — Benzoylverb., sll. in A., F. 82°. — *Methyläthersäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , B. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u. Alkali in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei Wasserbadtemp.; Semicarbazon, wl. in A.; F. 175–176°. — Gibt mit methylalkoh. HCl bei Siedetemp. den Ester  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , sll. in Ä., prismat. Nadeln, aus Ä., F. 28°. —  $\alpha$ -*Oxyphenyl- $\beta$ -[ $\gamma$ -carboxypropyl]- $\gamma$ -cinchoninsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$  (V.), B. aus der  $\delta$ -*Oxybenzoylvaleriansäure* mit Isatin unter den Bedingungen der PFITZINGERSchen Rk. auf dem Wasserbade (60 Stdn.); wl. in A., F. 295° unter Gasentw. — [Beim Schmelzen mit der 10-fachen Menge NaOH wird III. bei 270° in Phenol und Adipinsäure gespalten. — Ähnlich wie das Hexahydrodiphenylenoxyd wird auch sein Nitroderiv. mit Chromsäure abgebaut unter B. von  $\gamma$ -[*m'*-Nitro-*o*-oxybenzoyl]valeriansäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ ; unl. in W.; gelbe Nadelchen, aus A., F. 116°. — *o*-Oxybenzoylvaleriansäure gibt beim Nitrieren ein Deriv. (F. 121°) mit 2-Nitrogruppen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3761–70. 9/12. [13/10.] 1922. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Julius v. Braun und Erich Hahn, *Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen*. III. *Phenetidin*. (II. vgl. vorst. Ref.) *Phenetidin* gibt bei der Hydrierung, bei 220–230° ein Gemisch von zwei anscheinend Raumisomeren I. und als Nebenprod. eine Verb. II. oder III. — *p,p'*-*Diäthoxyhexahydrodiphenylamin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$  (I), höherschmelzende Verb. (*trans*?), F. 78–79°; quartäres Jodid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{NJ}$ , aus A. (in w. ll.), Kryställchen, F. 156°. — Acetylverb.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$ , schleifsteinähnliche Krystalle, aus PAe. (wl.), F. 84°. — Die niedrig schmelzende Verb. (*cis*?), F. 37–38°, gibt eine Acetylverb.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$ , Kp. 235 bis 240°, F. 42–43°. Nitroverb.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ , rotgelbe Krystalle, aus PAe. (zll.), F. 78°. — Die niedrigschmelzende Verb. liefert im Gegensatz zu der hochschmelzenden ein sehr hygroskop. Jodmethylat. — Pt-Salz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Pt}$ , feinkristallin. orangefarbenes Pulver. — Das quartäre Jodid gibt nach Umsetzung mit Silberoxyd u. Spaltung der freien Ammoniumbase  $\Delta^3$ -Tetrahydrophenetol und *N*-Dimethylphenetidin, daneben unter Abtrennung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  die Methylbase  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ . —  $\Delta^3$ -Tetrahydrophenetol,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}$ , leichtbewegliche, intensiv, erfrischend u. beißend riechende Fl., Kp. 158–160°. — Gibt mit der 10-fachen Menge rauchender HBr im Rohr bei 80° *trans*-1,4-Dibromcyclohexan,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ , F. 113°, daneben die ölige *cis*-Verb. — *N*-Dimethylphenetidin, Pikrat  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$ , aus A., F. 142°.

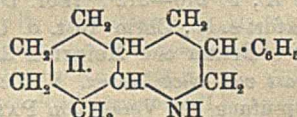
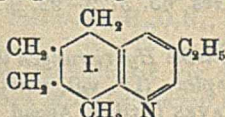


*p*-Äthoxyphenyl-*p'*-oxycyclohexylamin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ , B. aus der Diäthoxyverb. mit der 15-fachen Menge Säure, 12 Stdn., auf dem Wasserbade; sll. in allen Lösungsm. außer W. u. PAe.; farblose, schmale Blättchen, aus sd. PAe., F. 84–85°. — *Bis-p-nitrobenzoylverbindung*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_2$ , fast farblose Krystalle, aus A. (wl.), F. 192°. — Die Base gibt bei der Dest. im Vakuum (bei 16 mm, 220–230°) *p*-Äthoxyphenyl-tetrahydrophenylamin,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_9$ . — *p*-Äthoxyphenylmethyl-*p'*-oxycyclohexylamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_9\cdot\text{OH}$ , ll. in allen Lösungsm., außer in PAe., F. 72°. — *p*-Nitrobenzoylderiv.,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_2$ , zll. in A., schwach gelb gefärbtes Krystallpulver, F. 189°. — *p*-Oxyphenyl-*p'*-oxycyclohexylamin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ ,



B. durch längere Einw. von HCl, F. 136—137°. — *Verbindung*  $C_{30}H_{18}O_4N_2$  (II. oder III.), Nadeln nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Bzl., F. 169—170°; fast unl. in k. A., swl. in h. A., l. in Bzl., Aceton, leichter in Chlf.; l. in verd. Säuren erst im Überschuß. — Gibt mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lsg. Verb.  $C_{30}H_{18}O_4N_4$  mit 2 Nitrosoresen, blaßgelbe Krystalle, aus Ä. (wl.), F. 190°. — Acetylverb.,  $C_{34}H_{22}O_4N_4$ , F. 240°, zll. in A. — Dichlorhydrat,  $C_{30}H_{18}O_4N_2Cl_2$ , swl. in A., zers. sich bei 290°, verliert im Vakuum schon bei 100° etwas HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3770—79. 9/12. [13/10.] 1922. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Julius v. Braun, Adolf Petzold und Jon Seemann, *Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen*. IV. Chinolinbasen. (III. vgl. vorst. Referat.) Chinolin gibt bei der Red. nach SCHRÖTER (LIEBIGS Ann. 426. 1; C. 1922. I. 556) bei ca. 20 At.  $H_2$ -Druck und 210—215° restlos *Py-Tetrahydrochinolin*. Bei ca. 250° wird ein Teil zum Dekahydrochinolin reduziert, u. ein Teil verwandelt sich in ein Gemisch von tertiären Basen von Pyridincharakter. — Bei Chinolinderivv. verläuft die Red. in derselben Richtung, wenn der Benzolkern substituiert ist, oder der Pyridinkern einen Substituenten in  $\alpha$ -Stellung trägt. Ist aber der Pyridinkern in  $\beta$ -Stellung substituiert, dann ist der Benzolkern dem Angriff des  $H_2$  zugänglicher geworden.



6-Methylchinolin gibt bei 120° das *Py-Tetrahydroprodukt*  $C_{10}H_{15}N$ ; Kp.<sub>2</sub> 131 bis 133°. — 6-Chlorchinolin gibt bei 160° 6-Chlor-Py-tetrahydrochinolin,  $C_9H_{10}NCl$ , Kp.<sub>18</sub> 155°; Nadeln, F. 43°. Chlorhydrat, aus A., F. 190°; Pikrat, gelbe Nadeln, F. 150°; Nitrosoverb.,  $C_9H_9ON_2Cl$ , gelbe Prismen, F. 67°. — 6,7-Äthylendioxychinolin (bearbeitet von A. Schultheiß) gibt bei der katalyt. Red. bei 180—190° die *Py-Tetrahydroverb.*,  $C_{11}H_{15}O_2N$ , Kp.<sub>11</sub> 193°, schneeweiße Krystallmasse, aus A., F. 101°. Ist nicht hygroskop., färbt sich an der Luft nur ganz langsam. Pikrat, F. 168°; Chlorhydrat, F. 199°; Nitrosoverb.,  $C_{11}H_{15}O_2N_2$ , F. 110°, aus A. — 2-Phenylchinolin (F. 86°) gibt bei 150° Hydrierungstemp. 2-Phenyl-Py-tetrahydrochinolin,  $C_{15}H_{15}N$ , Kp.<sub>12</sub> 196—197°. — 3-Äthylchinolin,  $C_{11}H_{11}N$ , B. aus o-Aminobenzaldehyd und n-Butyraldehyd in molekularen Mengen bei 120—130°; Kp.<sub>12</sub> 135—138°; fast farbloses Öl, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0503;  $n_D^{18}$  = 1,6030. Chlorhydrat, zwl. in A., F. 173°; Pikrat, wl. in A., F. 197°; Jodmethylat,  $C_{11}H_{14}NJ$ , F. 191°. — Gibt bei der Hydrierung bei 180—190° zu ca. 33% das 3-Äthyl-5,6-tetramethylenpyridin (3-Äthyl-Bz-tetrahydrochinolin),  $C_{11}H_{15}N$  (I), Kp.<sub>12</sub> 125—128°; farblos, riecht schwach, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,99218;  $n_D^{18}$  = 1,5311. Indifferent gegen Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid. Jodmethylat,  $C_{11}H_{15}NJ$ , schwach gelb, ll. in W., A., Chlf., F. 120°; Pikrat, gelbe Krystalle, aus A., F. 158°. — Daneben entsteht das 3-Äthyl-Py-tetrahydrochinolin,  $C_{11}H_{15}N$ ; Kp.<sub>12</sub> 140°; riecht mehr chinolinähnlich; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0041;  $n_D^{19}$  = 1,5625. Chlorhydrat, wl. in k. A., F. 210°; Pikrat, wl. in A., F. 142°. Gibt beim erschöpfenden Methylieren mit  $CH_3J$  und Alkali ein Jodmethylat,  $C_{13}H_{19}NJ$ ; Spieße, wl. in k. A., F. 205°.

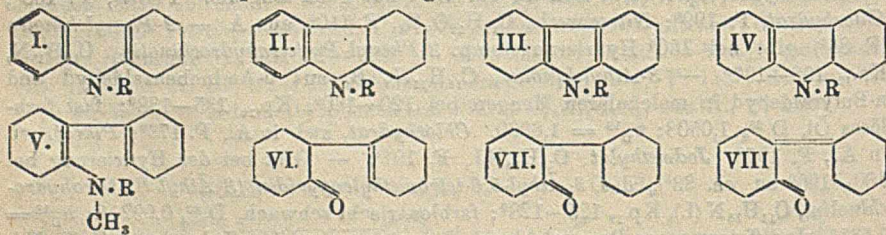
3-n-Amylchinolin,  $C_{14}H_{17}N$ , B. aus o-Aminobenzaldehyd und Önanthol im molekularen Verhältnis im Rohr bei 180°; farblose Fl., Kp.<sub>16</sub> 179°; D.<sub>4</sub><sup>17</sup> 1,0048;  $n_D^{17}$  = 1,5715; Chlorhydrat, ll. in A., F. 174°; Pikrat, ll. in A., F. 153°; Jodmethylat,  $C_{14}H_{19}NJ$ , aus A. (—15°), F. 69°. — Gibt bei der Hydrierung bei 180—190° zu ca. 50% 3-n-Amyl-Py-tetrahydrochinolin,  $C_{14}H_{19}N$ , farblose Fl. von schwachem Chinolingeruch, Kp.<sub>16</sub> 159—164°; D.<sub>4</sub><sup>17</sup> 0,96625;  $n_D^{17}$  = 1,5339; reagiert lebhaft mit Essigsäureanhydrid; Jodmethylat,  $C_{14}H_{19}NJ$ , aus A.-Ä., F. 145°; Chlorhydrat, Nadeln, F. 124°, sl. in A., wl. in W. — Neben der Py-Verb. wird zu etwas mehr als 50%



das 3-n-Amyl-5,6-tetramethylenpyridin (3-n-Amyl-Bz-tetrahydrochinolin),  $C_{11}H_{11}N$ , gebildet; Kp.<sub>12</sub> 167°; farblose, fast geruchlose Fl., D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,96028;  $n_D^{17} = 1,5188$ ; reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid u. salpetriger Säure; Jodmethylat,  $C_{15}H_{15}NJ$ , sll. in A., F. 105°; Pikrat, Nadeln, F. 135°, wl. in A. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat bei Wasserbadtemp. Pyridin-2,3,5-tricarbonsäure,  $C_8H_5O_6N + 1\frac{1}{2}H_2O$ ; F. 320–330°. — 3-Phenylchinolin,  $C_{15}H_{11}N$ , Kp.<sub>12</sub> 205–207°, gibt bei der Hydrierung bei 160° zu  $\frac{2}{3}$  das  $\beta$ -Phenyl-Py-tetrahydrochinolin,  $C_{15}H_{15}N$ , farblose Krystalle, aus A., F. 83°; Chlorhydrat, swl. in A., W., Nadeln, F. 229°; Pikrat, wl. in A., F. 181°; Pikrolonat, gelbes Pulver, aus A., F. 205°; Acetylverb., federartige Krystalle, aus verd. A., F. 78°, sll. in A., wl. in W.; Nitroverb.,  $C_{15}H_{14}ON_2$ , F. 147°, swl. in A. — Daneben entsteht zu  $\frac{1}{3}$  3-Phenyl-5,6-tetramethylenpyridin (3-Phenyl-Bz-tetrahydrochinolin),  $C_{15}H_{15}N$ ; wasserhelle Fl., Kp.<sub>12</sub> 211–212°, mit A. mischbar, riecht schwach; Chlorhydrat, ll. in W., A., verfärbt sich zwischen 225° und 230°, F. 235°; Pikrolonat, gelbes Pulver, aus A., F. 201°; reagiert nicht mit  $HNO_3$  oder Essigsäureanhydrid; Jodmethylat,  $C_{16}H_{15}NJ$ , wl. in A., F. 240–243°. — Gibt mit der doppelten Menge Na in trockenem A. das  $\beta$ -Phenyldekahydrochinolin,  $C_{15}H_{21}N$  (II); Kp.<sub>12</sub> 188–195°; farblose Krystallmasse, aus PAe., F. 98°, sintert um 95°; reagiert lebhaft mit Essigsäureanhydrid; Nitroverb., aus Ä. + PAe., F. 110°; Pikrat, aus A., F. 210–212°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3779–92. 9/12. [13/10.] 1922. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Julius v. Braun und Heinrich Ritter, *Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen*. V. Der Carbazolkomplex. (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei einer Nachprüfung der Verss. von PADOA und CHIAVES (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 762; C. 1908. I. 648) war es nicht möglich, auch bei Anwendung von Temp. bis 260° und von Drucken bis 30 At. dem Carbazol selber  $H_2$  in nachweisbarer Menge zuzuführen. — Beim N-Methyl- u. N-Äthylderiv. wird im Gegensatz zu PADOA und CHIAVES einer von den beiden Benzolkernen tetrahydriert (I); mit Sn und HCl erhält man aus I. II., das aber nicht bei weiterer katalyt. Hydrierung von I. entsteht. Dabei liefert I. III. — Die mit Sn und HCl aus III. erhaltenen Verb. IV. spalten den N-Ring auf und liefern V.



N-Methylcarbazol, Kp.<sub>12</sub> 195°. — N-Äthylcarbazol, Kp.<sub>12</sub> 190°. — N-Methylcarbazol gibt im Rührautoklaven mit  $H_2$  bei 25 Atm. Druck bei 210–215° zu 32% Tetrahydromethylcarbazol (I), 40% bleiben unverändert, und zu 15% Octahydro N-methylcarbazol,  $C_{15}H_{21}N$  (III); Kp.<sub>12</sub> 176–178°; Blättchen, aus  $CH_3OH$ , F. 94°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., l. in Aceton, wl. in A. u.  $CH_3OH$ ; an der Luft sehr wenig beständig; zeigt weder die Fichtenspan-, noch die Dimethylaminobenzaldehydrk. Gibt mit Pikrinsäure in Ä. eine tiefblaugrüne Färbung; wird von Chromsäure und Permanganat, schon von  $FeCl_3$  leicht angegriffen. — Das Tetrahydromethylcarbazol gibt mit Sn und HCl bei Siedetemp. Hexahydromethylcarbazol (II); Kp.<sub>12</sub> 158–160°; Pikrat, F. 142°; Jodmethylat, F. 187°. — Dekahydro-N-methylcarbazol,  $C_{15}H_{21}N$  (IV.), B. aus III. mit der 10-fachen Menge 20%ig. HCl und der 4-fachen Menge Sn bei Siedetemp.; Kp.<sub>12</sub> 138–139°. An der Luft beständig; Bromhydrat,  $C_{15}H_{21}NBr$ , sll. in W., A., Chlf., F. 202–204°; Pikrat,  $C_{19}H_{24}N_4O_7$ , Krystalle, aus A., F. 162°; Jod-



*methylyat*,  $C_{14}H_{21}NJ$ , II. in A., F. 189°. Unbeständig gegen Permanganst. Ist gegen  $H_2$ -Aufnahme sehr resistent. — 2-Dimethylamino- $\Delta^{1,4}$ -dicyclohexenyl,  $C_{14}H_{21}N$  (V.) B. aus dem Jodmethylyat von IV. mit Silberoxyd und Dest.;  $Kp_{15}$  148°; *Pikrat*, aus A., F. 157°. — Ist sehr unbeständig. Nach kurzem Stehen tritt Geruch nach Dimethylamin auf. Gibt mit 10%ig.  $H_2SO_4$  bei Wasserbadtemp. neben Dimethylamin 2- $\Delta^1$ -Cyclohexenylcyclohexanon,  $C_{12}H_{18}O$  (VI.),  $Kp_{11}$  137—139°; entfärbt momentan Permanganat;  $D_{19}^{20}$  1,015,  $n_D^{20}$  = 1,515. — *Semicarbazon*,  $C_{12}H_{11}ON_2$ , aus A., F. 191°. — Die Verschiedenheit von VI. von dem von WALLACH (LIEBIGS Ann. 381. 95; C. 1911. II. 1799) beschriebenen Selbstkondensationsprod. von Cyclohexanon macht für letzteres die Formel VIII. eines 2-Cyclohexylidencyclohexanons sehr wahrscheinlich. — 2-Cyclohexylcyclohexanon,  $C_{12}H_{18}O$  (VII.), B. aus VI. in  $CH_3OH$  mit  $H_2$  und  $PdCl_2$ ;  $Kp_{11}$  135°;  $D_{16}^{20}$  0,987;  $n_D^{20}$  = 1,4915; *Semicarbazon*, F. 203°; *Oxim*, F. 100°.

Die Red. von N-Äthylcarbazol verläuft ähnlich wie die der N-Methylverb., 18% werden in die Octahydroverb., 54% in die Tetrahydroverb. verwandelt und 26% bleiben unverändert. — Octahydro-N-äthylcarbazol,  $C_{14}H_{21}N$  (III.),  $Kp_9$  162—163°; II. in Bzl., Aceton, wl. in A.,  $CH_3OH$ , daraus Blättchen, F. 43°; färbt sich bald gelb. — Dekahydro-N-äthylcarbazol,  $C_{14}H_{23}N$  (IV.), an der Luft beständig,  $Kp_{13}$  140 bis 141°; *Pikrat*,  $C_{22}H_{29}O_7N_3$ , aus A., F. 133°; *Jodmethylyat*,  $C_{15}H_{23}NJ$ , sl. in W., A., aus Ä., F. 176—177°. — 2-[Methyläthylamino]- $\Delta^{1,4}$ -dicyclohexenyl,  $C_{15}H_{25}N$  (V.), B. aus dem Jodmethylyat wie oben bei der Dest.;  $Kp_{12}$  148—150°. Gibt mit verd.  $H_2SO_4$  neben Methyläthylamin 2- $\Delta^1$ -Cyclohexenylcyclohexanon (VI.). — Hexahydro-N-äthylcarbazol,  $C_{14}H_{19}N$  (II.),  $Kp_8$  155—157°,  $Kp_{710}$  292—293°, geruchlose, farblose Fl. — *Jodmethylyat*,  $C_{15}H_{21}NJ$ , aus A., F. 174°. — Gibt mit  $HNO_3$  u. konz.  $H_2SO_4$  bei 0° die m-Nitroverb.,  $C_{14}H_{15}O_2N_2$ , goldgelbe Nadeln, aus Ä., F. 142°. — Gibt mit  $SnCl_2$  das m-Aminohexahydro-N-äthylcarbazol,  $C_{14}H_{20}N_2$ ,  $Kp_{24}$  224—225°. — Beim N-Methyl- u. N-Äthylhexahydrocarbazol war es nicht möglich, den hydrierten Kern glatt zu dehydrieren. Es werden beim Überleiten über Bleioxydbimstein stets gleichzeitig die am N befindlichen Alkylreste eliminiert unter B. von Carbazol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3792—3803. 9/12. [13/10.] 1922. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)

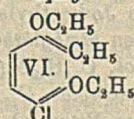
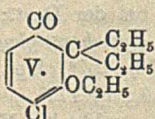
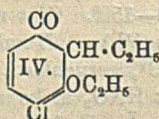
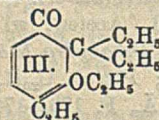
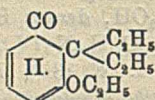
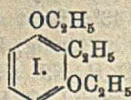
BUSCH.

Paul Gaubert, Über den Polymorphismus des Antipyryns, des Vanillins und der Erythrite. Im allgemeinen bilden Substanzen, die überschmolzen werden oder direkt in den amorphen Zustand übergehen können, mehrere kristalline Formen je nach der Temp. Dies wird erleichtert durch Schmelzen von sehr wenig Substanz auf einer Glasplatte und Überdecken der Darst. mit einer so großen Platte, daß die Substanz nicht die Ränder der letzteren erreicht, und sehr rasches Abkühlen. Ebenso befördernd auf die B. mehrerer kristalliner Zustände wirkt die Ggw. kleiner Mengen fremder Substanzen. — Antipyryn gibt auf einer Glasplatte geschmolzen 3 kristalline Modifikationen. Die monokline  $\alpha$ -Form ist die gewöhnliche und bildet langfaserige Sphärolite oder Krystalle. Die bei Abkühlung entstehende  $\beta$ -Form tritt auf in schraubenförmig eingerollten Sphäroliten von 2 Typen, hat allein erhitzt F. bei 109° ( $\alpha$ -Form F. 113°) und kann, wenn nicht ganz geschm., in monoklinen Krystallen auskristallisieren. In Berührung mit der  $\alpha$ -Form wandelt sie sich mit von der Temp. bestimmter Schnelligkeit in diese um. Sie kann auch in wss. Lsg. entstehen. Eine sehr instabile sehr wenig doppelbrechende  $\gamma$ -Form kann sich bei gewöhnlicher Temp. als Sphärolite von schraubenförmiger Einrollung bilden. — Vanillin zeigt mindestens 4 kristalline Modifikationen: die gewöhnliche  $\alpha$ -Form; die gleichzeitig entstehende in breifaserigen Sphäroliten auftretende  $\beta$ -Form; die bei 40° sich in kleinen wahrscheinlich orthorhombischen Krystallen bildende  $\gamma$ -Form und die am Ende der Krystallisation entstehende instabile, sonst der  $\alpha$ -Form gleichende  $\delta$ -Form. Die  $\gamma$ -Form wandelt sich in Berührung mit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form



sehr rasch um. Die 4 Modifikationen können durch Anfärben mit Anilinfarben voneinander unterschieden werden. — Der inakt. *Erythrit* gibt die gewöhnliche  $\alpha$ -Form und die bei der Abkühlung in Sphäroliten von schraubenförmiger Einrollung in 2 Typen entstehende  $\beta$ -Form. *d*- und *l*-*Erythrit* treten ebenso in der gewöhnlichen  $\alpha$ -Form und in Sphäroliten mit schraubenförmiger Einrollung der  $\beta$  Form auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1414—17. 26/12.\* 1922.) BEHRLE.

**René Fabre**, *Beitrag zum Studium der Konstitution des Resorcins und einiger seiner Derivate*. Vf. fand in  $\text{CH}_3\text{ONa}$ -Lsg. ein vortreffliches Mittel, um sowohl die Darst. bekannter Resorcinderivv. zu verbessern, als auch neue zu gewinnen u. das Studium der Tautomerie in der Resorcineihe zu fördern. Weiter hat er in Eg. ein geeignetes Kondensationsmittel für die Rkk. zwischen Resorcin u. aromat. Aldehyden, sowie der 3 Dioxybenzole mit Xanthidrol ermittelt. — Im ganzen läßt sich sagen, daß *Resorcin* meist als 2-wertiges Phenol reagiert und dann zunächst immer Substitution in 4 erfolgt, ein weiterer Substuent geht nach 2. Reagiert es aber in der Ketoform, so erweitert sich in den meisten Fällen das H-Atom der zwischen den CO-Gruppen befindlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppe als das beweglichste.



1. Äthylderivv. des Resorcins und 4-Chlorresorcins. HERZIG und ZEISEL (Monatshefte f. Chemie 11. 293) erhielten mit alkoh. KOH u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  ein Gemisch von *Di*-, *Tri*- u. *Tetraäthylresorcin*. Die Diäthylverb. enthielt zwei  $(\text{OC}_2\text{H}_5)$ -Gruppen, war also n. Diäthyläther, die Triäthylverb. enthielt etwas weniger als 2  $(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , bestand also hauptsächlich aus I. neben wenig II., die Tetraäthylverb. enthielt nur 1  $(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , war also III. Verb. III. zeigt am klarsten die Ketoform des Resorcins, und ihre Formel hat Vf. auch durch Be-t. der Mol.-Refr. als richtig erwiesen. — Um den Einfluß von Substituenten kennen zu lernen, hat Vf. das 4-Chlorresorcin äthyliert und hauptsächlich Diäthylverb. erhalten, u. zwar ein Gemisch von viel n. Diäthyläther neben wenig IV., außerdem eine sehr geringe Menge Triäthylverb. (V.). Andererseits lieferte die Chlorierung von Triäthylresorcin (I. + II.) gemäß der Zus. dieser Verb. viel VI. neben wenig V. — Zu 27,6 g Na in 280 g absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  gel., werden 33 g Resorcin u. nach u. nach 225 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  zugegeben (5—6 Stdn. auf Wasserbad bis zur neutralen Rk.). Das nach Abdest. des  $\text{CH}_3\text{OH}$  in W. gegossene Reaktionsprod. wird in äth. Lsg. mit wss. und 5%ig. alkoh. KOH behandelt u. im Vakuum fraktioniert. Bei 40 mm erhalten: 42 ccm von 135—145°, 20 ccm von 145—155°, 19 ccm von 155—165°, 36 ccm von 165—175°, 4 ccm über 175°. Das Resultat ist wie bei HERZIG und ZEISEL (l. c.), aber die Rk. verläuft schneller und mit weniger Lösungsm. — *Resorcindiäthyläther*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ .  $\text{Kp}_{40}$  136 bis 142°. — *Triäthylresorcin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (I. + II.).  $\text{Kp}_{40}$  149—155°. — *Tetraäthylresorcin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (III.).  $\text{Kp}_{40}$  168—173°.  $D_4^{20}$  0,9744.  $D_{19}^{20}$  0,9729.  $n_D^{20} = 1,4980$ . Mol.-Refr. 65,88 (theoret. 65,514). — Chlorierung von Triäthylresorcin. Lsg. von 9,7 g in 30 ccm absol. Ä. tropfenweise mit 6,75 g Sulfurylchlorid versetzen. Mit verd. NaOH waschen, trocknen, abdest., Rückstand im Vakuum fraktionieren. Gelbes Öl,  $\text{Kp}_{30}$  162—165°. Ist Gemisch von VI. und V. — Äthylierung von 4-Chlorresorcin. Aus 6,9 g Na in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 50 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , 14,45 g 4-Chlorresorcin (dargestellt nach REINHARD, Journ. f. prakt. Ch. [2] 17. 321) (12 Stdn., Wasserbad).



Unter 35 mm erhalten: 17 ccm von 141–146°, 6 ccm von 147–151°, 3 ccm von 152 bis 159°. Die beiden ersten Fraktionen zusammen lieferten *Chlordiäthylresorcin*,  $C_{10}H_{13}O_2Cl$ . Kp.<sub>35</sub> 145–149°. Prismat. Nadeln aus A., F. 32,5°, ll. in A., Ä., Bzl. Ist Gemisch von viel *n. Chlorresorcinäthyläther* mit wenig IV. — Die 3. Fraktion ergab *Chlortriäthylresorcin*,  $C_{13}H_{17}O_2Cl$  (V.). Kp.<sub>35</sub> 153–157°. Nadeln aus A., F. 25°, ll. in Ä., A., Bzl.

2. Direkter Nachweis der Ketonnatur des Resorcins. Vf. bemühte sich vergeblich, ein Semicarbazon des Resorcins oder seiner Äthylidriv. zu erhalten (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 163. 22. 2194. FUCHS u. ELSNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 886; C. 1920. III. 134).

3. Nitrosoderiv. des Resorcins. Vf. hat die Verff. von FÈVRE (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 39. 585), WALTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 407), HENRICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 4191), FITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 631) durch Arbeiten in  $CH_3ONa$  Lsg. verbessert. — 4-Nitrosoresorcin,  $C_6H_5O_2N$ . Zu 4,6 g Na in 46 ccm absol.  $CH_3OH$  werden 22 g Resorcin u. allmählich 23,4 g Amylnitrit zu gefügt (70°). Nach 2–3 Stdn. wird das Na-Salz abgesaugt, mit A. und Ä. gewaschen, getrocknet, in W. gel. und mit 5%ig.  $H_2SO_4$  zers. Gelbe Nadeln, mit  $H_2O$ , aus wss. A., bräunliche, wasserfreie Nadeln aus Chlf., zers. sich bei ca. 150°, l. in A., Aceton, sd. Chlf., wl. in Ä., W. — 2,4-Dinitrosoresorcin,  $C_6H_4O_2N_2$ . Aus 9,2 g Na, 92 ccm  $CH_3OH$ , 22 g Resorcin, 46,8 g Amylnitrit. Bräunliche Blättchen aus wss. A., zers. sich bei ca. 115°, weniger l. als das vorige. Kann auch aus dem vorigen durch weiteres Nitrosieren erhalten werden. — 4-Chlor-2-nitrosoresorcin  $C_6H_4O_2NCl$ . Aus 4-Chlorresorcin mit  $CH_3ONa$  u. Amylnitrit. Gelbe Blättchen aus verd. A., mit  $2H_2O$ , ll. in A., Eg., Bzn., wird nicht aus 4-Nitrosoresorcin u.  $SO_2Cl_2$  erhalten.

4. Einführung von  $CO_2$  in das Molekül des Resorcins. Vf. hat die alten Verff. von SENHOFER u. BRUNNER (Monatshefte f. Chemie 1. 236) u. KOSTANECKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1893) zur Darst. von  $\beta$ -Resorcylsäure verbessert durch Einw. von  $CO_2$  auf Resorcinnatrium unter Druck. Chlorieren derselben ergab die 2-Chlor-1,3-dioxybenzoesäure-4, Einw. von  $CO_2$  auf 4-Chlorresorcin aber die isomere 4-Chlor-1,3-dioxybenzoesäure-2, während sich in 2,4-Dichlorresorcin  $CO_2$  nicht einführen ließ. —  $\beta$  Resorcylsäure (1,3 dioxybenzoesäure-4),  $C_7H_5O_4$ . Zu 4,6 g Na in 46 g absol.  $CH_3OH$  werden 22 g Resorcin zugegeben und im H-Strom unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird im Autoklaven unter 6 Atmosphären bei 115–120° 3 Stdn. mit  $CO_2$  behandelt, dann in W. gel. Resorcin mit Ä. entfernt, angesäuert, Prod. wieder in Ä. aufgenommen, der Ä. verdampft und aus W. mit Tierkohle umkrystallisiert. In der Mutterlauge bleibt wenig  $\gamma$ -Resorcylsäure. Ausbeute über 80%. Man kann auch  $CO_2$  in obige methylalkoh. Lsg. einleiten. — Krystallisiert mit  $3H_2O$ . F. wasserfrei 235–236°, ll. in w. W., Ä., Eg., Bzl. — 2-Chlor-1,3-dioxybenzoesäure-4,  $C_7H_5O_4Cl$ . Zu 7,7 g wasserfreier  $\beta$ -Resorcylsäure in 30 ccm absol. Ä., werden allmählich 6,75 g  $SO_2Cl_2$  zugegeben. Nadeln, mit  $3H_2O$ , F. wasserfrei 203°, wl. in sd. W., ll. in den übrigen Lösungsm., Na-Salz, krystallisiert mit  $1H_2O$ . — 4-Chlor-1,3-dioxybenzoesäure-2,  $C_7H_5O_4Cl$ . 10 g 4-Chlorresorcin, 40 g K-Bicarbonat, 50 ccm W. 1½ Stde. Kochen. Krystallisiert mit  $2H_2O$ , F. wasserfrei 215–216°, leichter l. als das Isomere. Na-Salz, hat  $3H_2O$ . — 2-Xanthy-1,3-dioxybenzoesäure-4,  $C_{20}H_{14}O_6$ . Aus 6,16 g  $\beta$ -Resorcylsäure, 7,92 g Xanthidrol, 30 ccm Eg. bei Zimmertemp. Krystalle aus A., Zers. bei ca. 200°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. Färbt sich am Licht rot. Na-Salz, hat  $2H_2O$ .

5. Resorcin und aromat. Aldehyde. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 25) erhielt mit Benzaldehyd und  $H_2SO_4$  kein brauchbares Prod.; MICHAEL (Amer. Chem. Journ. 5. 338) in A. mit HCl ein amorphes Prod.  $C_6H_2O_4$ , das mit Säuren, ein krystallin. Isomeres sowie eine Tetraacetylverb. lieferte; LIEBERMANN u. LINDEN-



BAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1171; C. 1904. I. 1161) erhielten mit  $A. + H_2SO_4$  eine Verb.  $C_{18}H_{10}O_8$ , die ein Triacetylprod. gab; POPE u. HOWARD (Journ. Chem. Soc. London 47. 77) in alkal. Lsg. ein Harz, das sie als 2,4-Dioxybenzhydrol =  $C_{12}H_{12}O_8$  beschrieben. Vf. bekam mit  $CH_3ONa$  als Kondensationsmittel ein amorphes Prod., das mit Eg. in ein krystallin. überg. Letzteres ent-stand direkt in Eg. als Kondensationsmittel und hat (erst nach Krystallisation aus Cyclohexanol oder Benzylalkohol) die Zus.  $C_{18}H_{10}O_8$  und die Molekularformel  $C_{18}H_{10}O_8$ , gemäß der Best. des Mol.-Gew. der Acetylverb. Dieselbe Verb. gaben auch die Substanzen von MICHAEL sowie LIEBERMANN und LINDENBAUM beim Krystallisieren aus Benzylalkohol, während die Substanz von POPE und HOWARD sich als ident. erwies mit dem vom Vf. mit  $CH_3ONa$  erhaltenen Prod., denn beide gaben durch Behandeln mit Eg. eine krystallin. Substanz, die aus Benzylalkohol ebenfalls Verb.  $C_{18}H_{10}O_8$  lieferte. Da außerdem Benzaldehyd sich wohl mit Triäthylresorcin (I), nicht aber mit Tetraäthylresorcin (III.) verbindet, so schließt Vf., daß der Aldehyd auch hier in Stellung 4 des Resorcins eingreift, und nimmt für Verb.  $C_{18}H_{10}O_8$  die MICHAELSche Konstitutionsformel  $(OH)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5) : (C_6H_5)C \cdot C_6H_3(OH)_2$  des *Benzylidenresorcins* an. Die Darst. erfolgt aus den Komponenten in Eg. 6–8 Stdn. auf dem Wasserbad. Lange Nadeln aus Benzylalkohol, die sich am Licht rosa färben. Verharzt bei ca. 100°, schm. nicht. Hält hartnäckig W. zurück, welches bei 45–50° im Vakuum entweicht. — *Tetraacetylverb.*,  $C_{24}H_{18}O_{12}$ , aus Nitrobenzol Nadeln, F. 364–366°, wl. in den meisten Lösungsm. — *4-Benzyliden-1,2,3-triäthylresorcin*,  $C_{18}H_{14}O_4$ . Aus Triäthylresorcin (I) mit Benzaldehyd in Eg., 48 Stdn. gekocht. Nadeln, zers. sich beim Erhitzen. — *Vanillylidenresorcin*,  $C_{28}H_{24}O_8$ . Aus den Komponenten in Eg. 12–15 Stdn. auf Wasserbad. Nadeln aus Benzylalkohol, zers. sich beim Erhitzen, swl. in allen Lösungsm. — *Hexaacetylverb.*,  $C_{40}H_{30}O_{14}$ . Nadeln aus Nitrobenzol, F. 323°, l. in h. A., Eg, Bzl. — *Piperonylidenresorcin*,  $C_{28}H_{20}O_6$ . Mit Piperonal (2 Tage auf Wasserbad). Nadelchen, färben sich schnell rosa am Licht, zers. sich beim Erhitzen. *Tetraacetylverb.*,  $C_{28}H_{18}O_{12}$ . Krystalle, F. über 370°, l. in sd. A., Eg., Nitrobenzol.

6. Kondensation der Dioxybenzole und ihrer Derivv. mit Xanthhydrol. Arbeiten in Eg. ist der alkal. Kondensation mit  $CH_3ONa$  vorzuziehen. Der Xanthylrest geht auch hier beim Resorcin erst nach 4, dann nach 2; keine Rk., wenn beide Stellen besetzt. Brenzeatechin wird nacheinander in 4 und 5, Hydrochinon in 2 und 3 substituiert. — 11 g Resorcin mit 19,8 g Xanthhydrol in 30 ccm Eg. bei Zimmertemp. ergeben *4-Xanthylresorcin*,  $C_{19}H_{14}O_8$ , Nadeln, F. 178 bis 179°, l. in A., Ä., Eg., unl. in wss., l. in alkoh. KOH. *Diacetylverb.*,  $C_{25}H_{18}O_8$ . Aus Eg., F. 242–243°, l. in A., Ä., Bzl., Eg. — *2,4-Dixanthylresorcin*,  $C_{23}H_{18}O_8$ , Nadeln, F. 255–257°. Ll. in A., l. in den übrigen Lösungsm., unl. in wss., l. in alkoh. KOH. *Diacetylverb.*,  $C_{29}H_{20}O_8$ . F. 262–263°, l. in w. A., Bzl., Eg. — *4-Xanthyl-1,2,3-triäthylresorcin*,  $C_{25}H_{20}O_8$ . Aus Triäthylresorcin (I) mit Xanthhydrol in Eg. (Zimmertemp., 24 Stdn.) Krystalle, F. 201–202° aus Eg., l. in den meisten Lösungsm., unl. in KOH. — Mit Tetraäthylresorcin (III.) reagiert Xanthhydrol nicht. — *4-Nitroso-2-xanthylresorcin*,  $C_{19}H_{14}O_4N$ . Dunkelrote glänzende Krystalle aus A., F. 212°, l. in sd. A., Bzl., Eg., l. in alkoh. KOH. — *2-Nitroso-4-xanthylresorcin*,  $C_{19}H_{14}O_4N$ . Zu  $CH_3ONa$  aus 0,46 g Na werden 6,48 g 4-Xanthylresorcin und unter Eiskühlung und Luftabschluß allmählich 2,34 g Amylnitrit zugegeben. Goldgelbe Krystalle, F. 295–296°, wl. in A., Bzl, Toluol, Chlf., ll. in Aceton. — *4-Chlor-2-xanthylresorcin*,  $C_{19}H_{13}O_4Cl$ . Aus 4-Chlorresorcin. Krystalle aus Bzl, F. 215°, l. in w. Eg., ll. in Bzl., A. — *4-Xanthylresorcin* ließ sich mit  $SO_2Cl_2$  nicht chlorieren. — *2-Xanthylhydrochinon*,  $C_{19}H_{14}O_8$ . Grünlich gelbe Krystalle aus Bzl, F. 215–216°, l. in w. A., Eg, Bzl., ll. in Ä. Unl. in wss., l. in alkoh. KOH. — *2,3-Dixanthylhydrochinon*,  $C_{23}H_{18}O_8$ . Krystalle, F. 231–232°, löslicher als das vorige. — *2-Chlor-*



*3-xanthyldrochinon*,  $C_{19}H_{13}O_5Cl$ . Aus 4,34 g 2-Chlorhydrochinon (dargestellt nach LEVY und SCHULTZ, LIEBIGS Ann. 210. 138). Krystalle aus Bzl., F. 236—237°, l. in A., Bzl., Eg., Ä. — Mit Brenzcatechin an Stelle von Hydrochinon wurden erhalten: *4-Xanthybrenzcatechin*,  $C_{19}H_{11}O_5$ . Gelbliche Krystalle, F. 205—206°, l. in sd. A., Eg., Bzl., unl. in wss., l. in alkoh. Alkali. — *4,5-Dixanthybrenzcatechin*,  $C_{29}H_{21}O_6$ . Krystalle, F. 235—236°, löslicher als das vorige. — *4-Chlor-5-xanthybrenzcatechin*,  $C_{19}H_{11}O_5Cl$ . Aus 4-Chlorbrenzcatechin (dargestellt nach PERATONER, Gazz. chim. ital. 28. 222; C. 98. I. 1051). Krystalle aus Bzl., F. 224°, l. in den meisten Lösungsm. — 4,5-Dichlorbrenzcatechin ebenso wie 2,3-Dichlorhydrochinon reagieren nicht mit Xanthydrol. (Ann. de Chimie [9] 18. 49—116. Juli-August. 1922. Paris, Faculté de Pharmacie.)

LINDENBAUM.

D. B. DOTT, *Notiz über Hydrastin*. Das Hydrastin des Handels hat F. 132° und zeigt beim Erwärmen im Wasserbad bis auf Spuren Feuchtigkeit, keinen Gewichtsverlust. Beim weiteren Erhitzen auf 130—135° schm. das Alkaloid und färbt sich, ohne wahrnehmbaren Gewichtsverlust. Der F. der geschm. Substanz liegt um einige Grade höher. Wird das Alkaloid aber in ein Salz übergeführt und aus diesem mit  $NH_3$  die Base gefällt, so schm. diese nach dem Umkrystallisieren aus A. u. Trocknen bei 145°. — *Hydrastinhydrochlorid* soll bei 116° schmelzen, das lufttrockne Salz hat einen ungenauen, wechselnden F., aber niedriger als 116°. Das bei 100° getrocknete Salz schmilzt bei 168° unter geringer Zers. Die Ursachen dieser Erscheinungen sind noch nicht ermittelt. (Pharmaceutical Journ. 109. 607. 30. 12. [20/12.\*] 1922.)

DIETZE.

Gunnar Weidemann, *Über die Alkaloide des nordischen Sturmhutes (Aconitum septentrionale Koelle)*. Aus dem in Norwegen u. Schweden heimischen nordischen Sturmhut *Aconitum septentrionale* wurden zwei Alkaloide gewonnen, *Lappaconitin*,  $C_{25}H_{42}N_2O_9$ , u. *Septentrionalin*,  $C_{25}H_{46}N_2O_9$ . Ersteres spaltet sich durch Aufnahme von 1 Mol.  $H_2O$  in *Lappaconin*,  $C_{25}H_{48}NO$ , und *Lappaconitsäure*,  $C_6H_5NO_8 = \text{Acetylanthraxisäure}$ . Septentrionalin geht durch Aufnahme von 1 Mol.  $H_2O$  über in  $C_{25}H_{50}NO_7$  u.  $C_6H_5NO_8$ . Letztere Verb. ist ebenfalls ein Anthraxisäurederiv. — *Lappaconitin*,  $C_{25}H_{42}N_2O_9$ , 20 kg gepulverter Aconitknollen werden mit 35 l 60%ig. A. perkolliert. Der Extrakt auf 8,2 l eingedampft, mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat entbleit und mit  $NaHCO_3$  versetzt, wobei ein voluminöser Nd. entsteht. Dieser wird getrocknet, mit Chlf. gel., die Lsg. zum dickfl. Sirup konz., mit A. aufgenommen und bis zum Verjagen des Chlf. dest. Das Alkaloid krystallisiert aus A. in 3—4 mm großen, barten, glashellen, sechseckigen Tafeln, F. 223°. Monokline, pseudohexagonale Krystalle, swl. in W. und Ä., wl. in k. A. und Bzl., zl. in h. A., sl. in Chlf.  $[\alpha]_D^{18}$  in 7.0696%ig. Chlf. Lsg. = +27,0°. Chloroplatinat,  $C_{25}H_{41}N_2O_9 \cdot HCl \cdot PtCl_4$ , bräunliche Krystalle aus wss. salzsaurer Lsg. Chloraurat,  $C_{25}H_{41}N_2O_9 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , aus verd. wss. salzsaurer Lsg. Beim Schütteln mit 10%ig. alkoh. KOH löst sich das Alkaloid. Nach 6 std. Stehen krystallisiert aus der Lsg. das K-Salz der *Lappaconitsäure* = *Acetylanthraxisäure*,  $C_6H_5NO_8$ , die freie Säure wird aus der wss. Lsg. des K-Salzes mit  $H_2SO_4$  abgechieden. Große, helle Tafeln aus W., ll. in Ä. und A., swl. in k. Bzl., leichter in warmem. F. 185°. Beim Erhitzen der wss. Lsg. erfolgt Zers. unter brauner Färbung. Ag-Salz,  $C_{25}H_{48}NO_8 \cdot Ag$ , durch Erhitzen mit Alkali erfolgt Zerlegung in Essigsäure und Anthraxisäure. Das durch Acetylierung der Anthraxisäure entstehende Prod. ist identisch mit *Lappaconitsäure*. — *Lappaconin*,  $C_{25}H_{48}NO_7 \cdot 2H_2O$ , die saure wss. Hydrolysenfl. des *Lappaconitins*, aus der man die *Lappaconitsäure* mit Ä. vollständig entfernt hat, wird nach Alkalisierung mit Soda filtriert und wiederholt mit Ä. ausgeschüttelt. Der krystallisierte Ätherrückstand ergibt aus W. umkrystallisiert F. 93°, ll. in A., Chlf. und Bzl., weniger leicht in Ä. und PAE. Die Base ist einsäurig. Methoxylbest. nach ZEISEL deutet auf die Anwesenheit von drei Methoxyl-



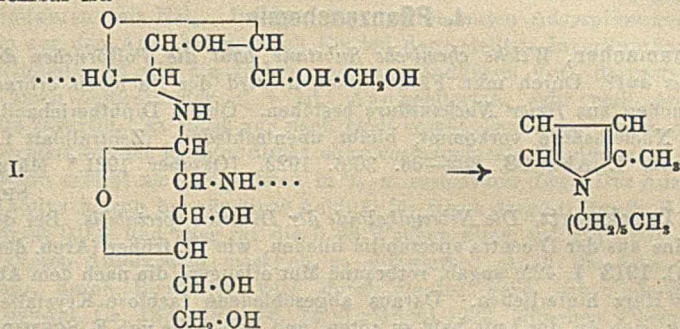
gruppen.  $[\alpha]_D^{10}$  der lufttrockenen Verb. in 2,1196%ig. alkoh. Lsg. = +22,41°. Hydrochlorid,  $C_{33}H_{35}NO_7 \cdot HCl$ , große farblose Krystalle aus A. + Ä. F. über 240°, ll. in W. und A., fast unl. in Ä. und PAe. — *Septentrionalin*,  $C_{33}H_{46}N_2O_6$ , die nach Ausfällung des Lappaconitins mit  $NaHCO_3$  zurückbleibende Lsg. wird wiederholt mit Chlf. ausgeschüttelt. Das Chlf. hinterläßt eine braune geleeartige M. Diese wird mit Chlf. aufgenommen und mit 10%ig.  $H_2SO_4$  wiederholt ausgeschüttelt. Aus der sauren Lsg. wird das Alkaloid mit  $Na_2CO_3$  abgeschieden. Der Nd. wird mit Ä. erschöpft. Die äth. Lsg. hinterläßt eine hellgelbe spröde M., welche aus keinem der gewöhnlichen Lösungsm. krystallisiert. F. 131° nach wiederholtem Umfällen aus schwefelsaurer Lsg. Weißes, amorphes Pulver, sl. in A., Aceton, Bzl., PAe. u. Pyridin, wl. in Ä. u. A. Die alkoh. Lsgg. fluorescieren stark blau. Die Base enthält vier Methoxylgruppen.  $[\alpha]_D^{19.5}$  in 1,1672%ig. alkoh. Lsg. = +32,71°. Chloroplatinat,  $C_{33}H_{46}N_2O_6 \cdot HCl \cdot PtCl_4$ , schwach bräunlich gefärbt. Mit 5%ig. alkoh. KOH erfolgt Lsg. und Spaltung. Nach 12-std. Stehen wird mit W. verd. und der A. über  $H_2SO_4$  verdunstet. Die sich abscheidenden Krystalle schmelzen bei 193° u. sind wahrscheinlich ein Abbauprod. des Alkaloids, entstanden durch Veränderung der in ihm enthaltenen Säure. Bei weiterer Spaltung entsteht daraus Anthranilsäure und die Base, die man sonst direkt aus dem Alkaloid erhält. Das Filtrat dieser Krystalle wird konz. und mit Ä. ausgeschüttelt. Der Ä. hinterläßt eine amorphe Base  $C_{33}H_{39}NO_7$ , F. 89°, ll. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm.  $[\alpha]_D^{19.5}$  in 3,0864%ig. alkoh. Lsg. = +29,55°. Hydrochlorid,  $C_{33}H_{39}NO_7 \cdot HCl$ , undeutlich krystallisiert. Nach Entfernung der Base und Ansäuern läßt sich aus der Hydrolysenfl. des Septentrionalins eine Säure  $C_8H_9NO_3$  vom F. 125–126° isolieren, die bei weiterer Spaltung mit Alkali in Anthranilsäure übergeht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 166–80. 10/11. [14/6.] 1922. Kristiania, Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

P. Karrer und Alex. P. Smirnoff, *Polysaccharide*. XVII. *Beitrag zur Kenntnis des Chitins*. (XVI. vgl. KARRER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2854; C. 1922. III. 1123.) Einblick in den Aufbau des Chitins gewährt seine Dest. mit Zinkstaub. Sie führt zu einem Öl, das zum kleinsten Teil aus Pyridinbasen, hauptsächlich aus Pyrrolverb. besteht, aus dem ein *Chitopyrrol* benanntes Pyrrolderiv. isolierbar war. Da seine Identität mit 2,5-Dimethyl-1-n-amylypyrrol oder 2-Methyl-1-n-hexylpyrrol in Betracht kam, wurden diese Verb. synthetisiert. Letzteres erwies sich als dem Chitopyrrol gleich. Beide geben bei der Oxydation mit  $HNO_3$  oder  $CrO_3$  (vgl. PILOTY u. QUITMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4694; C. 1910. I. 361) Maleinsäure u. n-Hexylamin. B. der im Chitopyrrol am N haftenden n-Hexylamingruppe kann bei der Dest. des Chitins nur aus einem Glucosaminmolekül erfolgt sein, der übrige Teil des Chitopyrrolmoleküls stammt aus einem zweiten Glucosaminrest. Die ehemaligen Glucosaminreste sind im Chitopyrrol durch N verbunden, woraus folgt, daß die Verknüpfung der einzelnen Glucosamingruppen im Chitin ebenfalls durch die N-Atome statthalt. Die zum Chitopyrrol führende Atomgruppierung des Chitins wird gemäß I. formuliert, wobei die Acetylreste fehlen, weil zweifelhaft ist, ob alle oder nur die Hälfte der Aminogruppen im Chitin acetyliert vorliegen. Die p-oxydische Formulierung der Glucosaminreste ist willkürlich gewählt. Aus wieviel Komplexen (I.) das Chitin aufgebaut ist, bleibt zweifelhaft. Eine sekundäre Synthese bei der B. von Chitopyrrol kann als ausgeschlossen gelten, da bei Zinkstaubdest., nie eine Synthese von n-Alkylpyrrolen beobachtet worden ist. Dann verläuft die Dest. von Glucosamin oder salzsaurem Glucosamin u. Zn-Staub anders als die von Chitin. B. von Pyrrolen erfolgt nur spurenweise, während die Mengen beim Chitin befriedigen. Aus den Verss. geht nur hervor, daß N-Verkettung des Glucosaminmoleküls im Chitin vorkommt, aber nicht daß alle Glucosaminreste so gebunden sind, doch ist eine verschiedenartige Bindung nicht sehr wahrscheinlich



Mit der N-Verkettung in Übereinstimmung steht das Verh. des Chitosans, dessen gesamter N mit  $\text{HNO}_3$  als solcher abgespalten wird unter B. von Chitose (vgl. BRACH, Biochem. Ztschr. 38, 468; C. 1912. I. 1221. ARMBRECHT, Biochem. Ztschr. 95. 108; C. 1919. III. 375). Diese Rk. ist gerade ein Beweis für die N-Verkettung im Glucosamin und gegen sauerstoffglucosid. Bindung entgegen BRACH. Während die eigentlichen polymeren Kohlenhydrate der Klasse der Acetale angehören, sind Chitin und Chitosan den Aldehydammoniakverbb. zuzurechnen, deren Verh. gegen  $\text{HNO}_3$  dem des Chitosans entspricht; ebenso wie die Empfindlichkeit gegen Säuren und Beständigkeit gegen Alkalien. Neben Chitopyrrol entstehen bei der Zinkstaubdest. noch wenig höher sd. pyrrolartige Prodd. von noch ungeklärter Natur. Die Pyridinbasen enthielten Pyridin u. wahrscheinlich etwas  $\alpha$ -Picolin, dessen B. mit I. gut vereinbar ist.



**2,5-Dimethyl-1-n-amylypyrrol**,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$ , aus n-Amylamin, Kp. 106–107° (aus Capronsäureamid), u. Acetonylaceton. Zuerst Selbststrk., dann 2 Stdn. im Rohr auf 140–150° erhitzt. Obere Schicht mit  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. gewaschen, über KOH getrocknet dest. Beim Aufbewahren sich etwas rötlich färbendes Öl von angenehmem, pomeranzenähnlichen Geruch. Kp. 225–227°. Fichtenspanrk. intensiv kirschrot. Mit K bei gewöhnlicher Temp. keine Einw. Mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. bei Zimmertemp. Alkalischemachen und Ausäthern, braunes Öl, großenteils jedenfalls n-Amylmaleinimid, gab in A. beim Kochen mit wss.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  maleinsaures Ba. Mit  $\text{HNO}_3$  in 30%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  B. von Maleinsäure und n-Amylamin. — **2-Methyl-1-n-hexylpyrrol**,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$ , aus der K-Verb. von 2-Methylpyrrol auf dem Wasserbade mit n-Hexyljodid [aus dem entsprechenden Alkohol (vgl. ZELINSKY und PRZEWALSKY, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1105; C. 1908. II. 1854)]. Sich rasch braun färbendes Öl von arom. at., an alternde Pilze erinnerndem Geruch. Kp. 200–210°. Fichtenspanrk. intensiv kirschrot. K bei gewöhnlicher Temp. ohne Einw. Verh. gegen  $\text{CrO}_3$  u.  $\text{HNO}_3$  analog der Amylverb. Ergebnis: Maleinsäure und n-Hexylamin. — Dest. von Chitin mit Zn-Staub im Verbrennungsrohr im  $\text{H}_2$ -Strom; Vorlagen W., dann wss. Pikrinsäurelsg. Letztere nahm hauptsächlich  $\text{NH}_3$  auf neben wenig verharzenden Prodd., Öl im W. Pyridinbasen mit Ä. und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erst 5%ig, dann 1%ig abgetrennt. Die fraktionierte Dest. ergab: 1. pyridin-, bzw. picolinartig riechendes Öl, Kp. 120–150°, 2. gelbliches Öl, nach Picolin riechend, Kp. 150–180°, braunrotes, dickes, Zersetzungsprodd. enthaltendes Öl, Geruch schwach picolin-ähnlich, verd. angenehm, Kp. 180–230°. Keine Trennung über die Pikrate, daher mit  $\text{KMnO}_4$  in salzsaurer Lsg. oxydiert. Viel Pyridin, ferner vermutlich  $\alpha$ -Picolin-säure, als violettblaues Cu Salz i. oliert. — **Chitopyrrol** im Ä., Vorlauf gering bis 160° bei Dest.; dann Kp. 160–280°; fraktioniert 170–190°, 190–220°, letzte Fraktion am einheitlichsten. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{NaNO}_3$  braunes, intensiv juchtenlederartig riechendes Öl von neutraler Rk. ohne Pyrrolrk., wohl N-Hexylmaleinimid. Mit wss.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  auf dem Wasserbade verseift. Bei Dest. etwas terpenartig riechendes Öl; aus dem



W. *Dihexylaminchloroplatinat*,  $C_{12}H_{28}N_2Cl_2Pt$ , isoliert, schuppenförmige, hellorange Krystalle, ferner maleinsäures Ba. — *Pikrolonat* der Base, grünlichgelbe Nadelchen, F. 188—189°. Sintern von 186° an, ebenso aus synthet. *n-Hexylamin*, Darst. aus Capronitril (HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1905. 158; C. 1905. II. 214) mit Na und A., Kp. 128—130°. Styphnat wl. — Bei analoger Dest. von Glucosamin mit Zn-Staub starke Verkohlung, Spuren Öl mit Pyrrolrk.,  $NH_3$  beträchtlich, Spuren Pyridin. Verh. von salzsaurem Glucosamin bei der Dest. ähnlich. (Helv. chim. Acta 5. 832—52. 1/12. [12/9.] 1922. Zürich, Chem. Inst. der Univ.)

BENARY.

## E. Biochemie.

### 1. Pflanzenchemie.

J. Schumacher, *Welche chemische Substanz baut die Polkörnchen des Diphtheriebacillus auf?* Durch mkr. Färbemethoden wird der Nachweis erbracht, daß die Polkörnchen aus freier Nucleinsäure bestehen. Ob im Diphtheriebacillus auch gebundene Nucleinsäure vorkommt, bleibt unentschieden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 362—66. 30/6. 1922. [Oktober 1921.\* März 1922.\*] Berlin.)

SPIEGEL.

P. W. Danckwortt, *Die Nebenalkaloide der Dicentra spectabilis*. Bei der Darst. des Protopins aus der *Dicentra spectabilis* blieben, wie Vf. früher (Arch. der Pharm. 250. 615; C. 1913 I. 429) angab, rotbraune Mutterlaugen, die nach dem Abdunsten ein dunkles Harz hinterließen. Daraus abgechiedene farblose Krystalle zeigten die Neigung, sich an der Luft bald zu röten, und gaben die von E. SCHMIDT (Arch. der Pharm. 231. 160) für *Sanguinarin* angegebenen Farbenrk. Die Trennung eines anderen Nebenalkaloides gelang mit Hilfe der Perchlorsäure; sein Verh. deutet auf *Chelerythrin*. Chelidonin lag nicht vor, da das Alkaloid opt. inakt. war und einen höheren F. zeigte. Es war ähnlich einem Alkaloid, das HEYL (Arch. der Pharm. 241. 313; C. 1903. II. 1284) in *Dicentra formosa* aufgefunden hatte. (Arch. der Pharm. 260. 94—97. 8.9. [12/4.] 1922.)

DIETZE.

Richard Willstätter und Walter Wassermann, *Zur Kenntnis des Invertins*. IV. Abhandlung. (III. vgl. WILLSTÄTTER, GRASER und KUHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 1; C. 1923. I. 352.) Bei dem Verf. von WILLSTÄTTER und RACKE (LIEBIGS Ann. 425. 1; C. 1922. I. 200) war für den Reinheitsgrad der Präparate die Anwendung möglichst geringer Mengen der Adsorbentien entscheidend. Die zur Adsorption des Invertins erforderliche Menge von  $Al(OH)_3$  ist ein gewisses Maß seiner Selektivität. In einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von WILLSTÄTTER und KRAUT wurde erkannt, daß ihr Absorptionsvermögen für Invertin in verd. Lsgg. ein vielfach größeres wird. Die Einflüsse der Begleitstoffe, die der Adsorption entgegenwirken, erscheinen bei starker Verd. mit W. und noch mehr bei Ggw. von Säure abgeschwächt. Eine Steigerung des Adsorptionsvermögens gelingt in dieser Weise nur bei nach bestimmten Verf. vorbehandelten Invertinlsgg. Entgegen der früheren Definition ist es zweckmäßiger, die Einheit des Adsorptionswertes auf die Inversion von 4 g Rohrzucker zur Nulldrehung zu beziehen, sie nämlich so zu wählen, daß das Adsorbens mit Invertin vom M. Z. Q. 1 (vgl. Teil I, LIEBIGS Ann. 425. 1; C. 1922. I. 200) gesätt. ist. Der Adsorptionswert gibt also die Invertinmenge in M. Z. Q. an, die von 1 g Adsorbens unter bestimmten Bedingungen aufgenommen wird. Für Tonerde sind die Angaben auf  $Al_2O_3$ , nicht auf  $Al(OH)_3$  zu beziehen. Die älteren Adsorptionswerte werden durch den Faktor 0,38 entsprechend dieser neueren Definition umgerechnet. Das Reziproke des Adsorptionswertes gibt die Menge Adsorbens an, die unter bestimmten Bedingungen erforderlich ist, um Invertin vom M. Z. Q. 1 zu adsorbieren. Für eine gegebene



Sorte von Tonerde ist der Adsorptionswert in erster Linie von der Zus. der Enzym-lsg. abhängig, ferner von den Enzymkonz. vor der Adsorption und nach Einstellung des Gleichgewichtes. Die auswählende Adsorption wurde erst deutlich nach dem Altern der Autolysate. Die dabei erfolgenden Abbauvorgänge greifen die mit dem Invertin vergesellschafteten Inhaltsstoffe der Hefe an und verändern dadurch das Verh. des Enzyms selbst gegenüber den Adsorbentien. Bei der 10-fach verd., mit Kaolin ohne Aceton vorbehandelten Invertinlsg. hob sich der Adsorptionswert für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach 6 wöchentl. Stehen von 0,2 (17% Adsorption) auf 1,2 (97% Adsorption). Noch erfolgreicher war die Adsorption der gealterten Lsg. nach Enteiweißung in wss.-acetoniger Lsg. mittels Kaolin. Die schwach saure Rk., welche sich beim Verdünnen der autolysierten Lsg. ergibt, ist für die Adsorption am günstigsten. Die Adsorptionswerte sanken beim Ansäuern mit Essigsäure oder beim Neutralisieren mit  $\text{NH}_3$ . Infolge dieser verbesserten Adsorptionsverhältnisse besitzen die aus den Adsorbaten durch Elution dargestellten Invertinpräparate den gleichen Reinheitsgrad wie die früher nach umständlichen Verf. dargestellten und wie diese einen Zeitwert der  $< 1$  ist. Aus gealterten, sehr verd. Autolysaten ließ sich das Invertin, das sonst nur nach einer vorgängigen Tonerdeadsorption mit Kaolin adsorbiert werden konnte, direkt ohne vorhergehende Reinigung adsorbieren. Die Adsorption erfolgt am geeignetsten in  $\frac{1}{30}$ -n. essigsaurer Lsg. Der Adsorptionswert des Kaolins betrug bei günstiger Acidität für frisch dargestelltes (z. B. 14 Tage altes) Autolysat 0,007 und stieg für die 6–8 Wochen alten auf 0,06–0,09 an, ohne bei noch älteren Autolysaten merklich zu differieren. Auch die Adsorption gealterter Lsgg. durch Bleiacetat wird durch starkes Verd. erheblich gesteigert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 181–96. 14/11. [14/8.] 1922. München, Chem. Lab. d. Bayer Akad. d. Wissensch.)

GUGGENHEIM.

H. Dieterle, Über *Drosera binata*. Für die von FÜNFSÜCK und BRAUN (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 34. 160; C. 1916. II. 405) als einen dem Juglon nahestehenden Körper angesehenen Krystalle fand Vf. die Zus.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$ , keine Methoxylgruppen, F. 106–108°, Bräunung bereits bei 78°, ll. mit goldgelber Farbe in Ä., A., Methylalkohol, PÄ.,  $\text{CHCl}_3$ , weniger l. in sd. W., sehr schwer l. in k. W., etwas l. in Zedernöl, mit W.-Dämpfen leicht flüchtig. Von Juglon unterscheidet sich der Körper durch die Rkk. mit Cu-Acetat,  $\text{FeCl}_3$ , Anilin; dafür, daß er zu den Oxynaphthochinonen in gewisser Beziehung steht, spricht sein Verh. gegen Ni-Acetat (violette Färbung). Die Unterss. zur Aufklärung der Konst. werden fortgesetzt. (Arch. der Pharm. 260. 45–48. 30/5. [18/4.] 1922. Marburg, Univ., Pharm.-chem. Inst.)

DIETZE.

E. Remy, Vergleichende Untersuchungen über weißen, gelben, roten und violetten Mais. Es sollte festgestellt werden, ob roter und violetter Mais minderwertig sei gegenüber weißem und gelbem, wie allgemein behauptet wird. Durch eingehende chem. Analyse der Zus. von Proben Mais der Ernten 1920 und 1921, deren Ergebnisse in Tabellen gegeben sind, zeigte sich, daß hinsichtlich der Zus. ein solcher Unterschied nicht besteht. Am deutlichsten trat dies zutage bei der Berechnung des Wärmewertes, der bei 404,7–416,1 lag, und der Nährwerteinheiten, die bei 151,3–157,4 lagen. Auch Fütterungsverss. an weißen Mäusen fielen bei allen 4 Arten gleich günstig aus. Zur Feststellung, ob die drei Farbstoffe ein einheitlicher Stoff oder chem. verschieden sind, wurden sie dem Mais durch Kochen am Rückflußkühler mit 0,3%  $\text{HCl}$  enthaltendem A. entzogen. Der Farbstoff des roten Mais ist örtlich lediglich auf die Epidermis, der des violetten ausschließlich auf die Aleuronschicht beschränkt. Der gelbe Farbstoff tritt sowohl in der Epidermis als auch in der Aleuronschicht auf. Auf Grund der spektr. Unters. sind die drei Farbstoffe in ihrer chem. Konst. verschieden, sie stehen aber in enger genetischer Beziehung zueinander. Es ist sicher anzunehmen, daß der rote und violette Farb-



stoff zu den Anthocyanen gehören, während der gelbe als ein Flavonabkömmling angesehen werden darf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg. u. Genußmittel 44. 209—13. Okt. [22/7.] 1922. Freiburg, Hyg. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

As. Zlataroff und Iw. Trifonow, *Die bulgarische Sojabohne*. Die klimat. und Bodenverhältnisse Bulgariens scheinen für die Zucht der *Sojabohne* nicht ungünstig zu sein, da die Zus. der bisher in kleinem Umfange angebauten Bohne sehr gut ist: bezogen auf Trockensubstanz im Mittel (%), Proteinstoffe 41,24 [20 96], Fett 20,84 [1,71], N-freie Extraktstoffe 28,35 [67,69]. Die in Klammern befindlichen Zahlen geben die Zus. der in Macedonien massenhaft gezüchteten „Papuda“-bohne (*Phaseolus radiatus*) an, die der Sojabohne äußerlich ziemlich ähnlich sieht und deshalb öfter mit ihr verwechselt wird, ohne ihren hohen Fett- und Proteingehalt zu besitzen. Von Vf. aus bulgar. Sojabohnen hergestellte Milch enthielt (%): W. 88,19 und 90,53; Legumin 6,04 und 5,30; Fett 2,94 und 2,21; Kohlenhydrate 1,90 und 1,18; Asche 0,93 u. 0,78. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 44. 214—15. Okt. [28/8.] 1922. Sofia, Chem. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

M. P. Freundler, Laurent und Ménager, *Biochemische Untersuchung der Laminarien. Veränderungen der hauptsächlichen Bestandteile. Ihre Beziehungen, ihre Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen; ihre Rolle*. Auf Grund teilweise veröffentlichter (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 931. 1116; C. 1921. I. 976. 758) und noch zu veröffentlichender Unters. über die Bestandteile der Laminarien stellen Vf. zur Wahrung ihres Arbeitsgebiets eine Hypothese über die Rolle des Jods in den Laminarien auf. Danach handelt es sich am wahrscheinlichsten hierbei um eine endotherme sehr bewegliche Form des Jods (elementar oder komplex), die hervorgerufen oder gesammelt wird mittels der Sonnenenergie und durch ein gelbes Pigment in der lebenden Alge stabilisiert ist. Diese Form würde bei der Erneuerung des Gewebes, vielleicht durch einen ihrer Entstehung entgegengesetzten Prozeß, die zur vegetativen Arbeit nötige Energie liefern. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1341—47. Dez. [7/4. und 11/11.] 1922. Paris.) BEHRE.

W. Brandt, *Monographie der Gattungen Corynanthe Welwitsch und Pausinystalia Pierre, Rubiaceae. (Über die Stammpflanze der Yohimberinde und ihre Verwandten.)* Vf. bespricht die anatom. Verwandtschaften und Unterschiede u. bringt die Rubiaceengattungen in folgende Reihe: Cinchona, Ladenbergia, Remija, Pimentelia, Pausinystalia, Corynanthe, Hymenodictyon und Alseis. Über die Stellung von Joosia, Macrocnemum, besonders auch Schismatoclada wird man sich erst dann äußern können, wenn alle Gattungen der Cinchonaceae in allen Arten auch anatom. genau durchforscht sein werden. Über die therapeut. Verwendung der Arten von Corynanthe und Pausinystalia bei den Eingeborenen wird nach Angaben von Sannlern berichtet. Die Nachprüfung dieser, die Yohimberinde betreffenden Angaben zeigte, daß ihr in der Tat eine Wrkg. als Aphrodisiacum zukommt, die auf das Alkaloid Yohimbin zurückzuführen ist. Verss., gute u. schlechte Rinden mikrochem. zu unterscheiden, schlugen fehl; es blieb nur die Gehaltsbest. übrig, für die Vf. folgendes Verf. angibt: 10 g Rindenpulver werden mit 100 g Ä. übergossen, nach völliger Durchtränkung mit 5 g NaOH (15%) versetzt und in gut verschlossener Flasche 2—3 Sidn. unter häufigem Umschütteln ausgezogen. Dann filtriert man soviel wie möglich von dem Ä. durch Watte in eine Medizinflasche ab, gießt das Filtrat in durch Zurückwägen der Flasche festgestellter Gewichtsmenge in einen Scheidetrichter und schüttelt es 2mal mit je 20 cem einer Mischung aus 1 g HCl (25%) und 99 g dest. W. aus. Die vereinigten sauren Fl. werden mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. alkal. gemacht und mit Ä. erschöpfend ausgeschüttelt. Die vereinigten Ä.-Aus-schüttelungen gießt man in einen Scheidetrichter mit Gemisch von 20 cem 1/10-n. HCl und 200 cem W. Nach kräftigem Schütteln und Trennung der Schichten läßt man die wss. Fl. ab, wäscht den Ä. im Scheidetrichter mit W. nach, überschichtet



die vereinigten wss. Fl. 1 cm hoch mit Ä., gibt etwas Jodeosinlg. hinzu und titriert den Säureüberschuß in üblicher Weise mit  $\frac{1}{10}$  n. KOH zurück. Ist  $M$  das Gewicht des zum Ausschütteln benutzten äth. Drogeauszuges,  $n$  die Zahl der verbrauchten cem  $\frac{1}{10}$  n. KOH,  $Fs$  der Faktor der  $\frac{1}{10}$  n. HCl,  $Fk$  der Faktor der  $\frac{1}{10}$  n. KOH, so ist der Prozentgehalt der Droge an Gesamtalkaloid, berechnet als

$$Yohimbin, x = \frac{36,83 (20 \cdot Fs - n - Fk)}{M}.$$

Es ist Wert darauf zu legen, daß die

zum Ausschütteln der äth. Fl. verwendeten Säuren genügend verd. sind, um den Übertritt einer gefärbten fluorescierenden, den Indicatorumschlag unscharf machenden Verb., die besonders in niedrig<sup>o</sup> ig. Rinden reichlich vorhanden ist, zu verhindern. Nach diesem Verf. wurden in echten Yohimberinden bis 6,1%, in minderwertigen 3,2–1,6, teilweise nur 0,5% Gesamtalkaloid gefunden. Der Berechnung ist die Yohimbinformel SPIEGELS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2077; C. 1916. I. 107),  $C_{21}H_{29}O_3N_2$ , zugrundegelegt, die nach Widerlegung der Formel von FOURNEAU und FIORE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 1037; C. 1912. I. 356),  $C_{21}H_{29}O_3N_2$ , als die richtige zu gelten hat. F. 234°. In der Droge wird das Yohimbin von mehreren, teils unwirksamen Basen begleitet. Größeres Interesse beansprucht von ihnen das Mesoyohimbin,  $C_{21}H_{29}O_3N_2$ , F. 247° (vgl. SPIEGEL, l. c.), das auch durch partielle Verseifung aus Yohimbin dargestellt werden kann. FOURNEAU erklärte Yohimbin für ident. mit Quebrachin aus Quebrachorinde, was SPIEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2084; C. 1916. I. 108) nur mit Einschränkung bestätigt. Neben den Alkaloiden enthält die Yohimberinde noch eisengrünenden Gerbstoff und dessen rotbraungefärbte Derivv. Aus Pseudocinchona africana isolierte FOURNEAU ein kristallin. Alkaloid Corynanthin, und amorphe Basen; er hält das Corynanthin der gleichen Formel,  $C_{21}H_{29}O_3N_2$ , wegen für optisch isomer mit Yohimbin. Durch die Feststellung SPIEGELS, daß diese Formel für das Yohimbin nicht zutrifft, ist diese Annahme zunächst widerlegt. (Arch. der Pharm. 260. 49–80. 30/5. 81–94. 8/9. 1922.)

DIETZE.

A. Diedrichs und B. Schmittmann, *Der Samen von Afzelia africana*. Die schwarzbraunen Samen waren zu  $\frac{1}{3}$  eng von einer wachsartig durchscheinenden orangefarbenen Kappe (Arillus) umgeben. Die chem. Zus. der natürlichen Substanz in % war für den Kern und den Arillus (in Klammern): W. 8,74 [6,41]; Protein 21,41 [1,77]; Fett 19,32 [54,08]; Kohlenhydrate 37,42 [34,34]; Rohfaser (Weender) 8,92 [2,96]; Mineralstoffe 4,19 [0,44]. Das mit Ä. ausgezogene Öl der Kerne war hellgelb, Säuregrad 4,19, das des Arillus war ziegelrot; die Kennzahlen waren für das Samenöl (Arillusöl in Klammern): Refraktion bei 40° 74,0 [54,6]; VZ. 229,1 [210,2]; Jodzahl 74,15 [55,74]; HEHNERsche Zahl 94,83 [95,25]; die Gesamtfettsäuren ergaben VZ. 241,6 [221,0] und Mol. Gew. 241,18 [253,55]. Es liegt hier also ein neuer Fall vor, wo eine Pflanze in ihrer Frucht zweierlei Fett liefert, wie für Stillingia sebifera und Elaeis guineensis bereits bekannt ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr. u. Genußmittel 44. 215–16. Okt. [15,9.] 1922. Neuß, Chem. Unters.-Amt.)

RÜHLE.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

G. Campanile, *Neuere Beobachtungen über die durch Cytosporina citriperda Camp. hervorgerufene Krankheit der Mandarinenfrüchte*. Neue Berichte über die früher (Staz. sperim. agrar. ital. 55. 5; C 1922. III. 523) beschriebene Krankheit (Staz. sperim. agrar. ital. 55. 497–502. [Nov.] 1922. Rom, Station für Pflanzenkrankh.)

GRIMME.

Leonid Adelman, *Tuschekulturmethode und Teilungsvorgänge bei Bakterien*. Als geeigneter Nährboden zur Anlegung von Tuschekulturen für diesen Zweck ergab sich bei 70° durchsichtig erstarrtes Menschenserum. Auf dessen Oberfläche finden sich allerdings häufig mkr. fein verteilte Fett- oder Schleimtröpfchen, die



zu Täuschungen Anlaß geben können, die man aber bald von Bakterien unterscheiden lernt. Es werden Anweisungen für Herst. der Kultur unter verschiedenen Verhältnissen, auch als „hängende Tuschkultur“, und die Art der Beobachtung gegeben. Im 2. Teile werden verschiedene Beobachtungen an Bakterien, besonders Spirochäten, mit Hilfe der Methode geschildert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 401—17. 30/6. [März] 1922. Kiel, Hyg. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

M. Fichet, *Über die Verwendung altgewordener Heilsera zur Herstellung von Nährböden*. Solche Sera lassen sich ausgezeichnet zur Herst. von Nährböden für *Diphtheriebacillen* u. *Meningokokken* verwenden. Von Benutzung der entsprechenden Antiseren wurde dabei abgesehen. (C. r. soc. de biologie 87. 209—10. 24/6.\* 1922.) SPIEGEL.

K. Hintze und R. Kühne, *Zur Frage der Umwandlung hämolytischer Streptokokken in die grün wachsende Form*. Bericht über einige Fälle geglückter Umwandlung teils bei Fortzüchtung auf künstlichen Nährböden, teils im Körper von Mäusen, falls diese wenige Stdn. nach der Impfung getötet wurden. Die Verwendung von Hammelblut zur Herst. der Nährböden ließ den Umschlag früher und deutlicher erkennen als die von Kaninchenblut; Menschenblut steht etwa in der Mitte. Die umgewandelten Stämme stehen den *Pneumokokken* anscheinend besonders nahe. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 352—62. 30/6. 1922. Leipzig, Hyg. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Froilano de Mello und Afonso Guimarães, *Feststellung zahlreicher Mikroorganismen ähnlich der Rickettsia Prowazeki im Blute von Flecktyphuskranken*. Die gefundenen Mikroorganismen werden mit der *Rickettsia Prowazeki* von DE ROCHA LIMA identifiziert. (C. r. soc. de biologie 87. 707—9. 22/7. [7/7.\*] 1922. Porto, Med. Fakultät.) LEWIN.

Jacinto de Sousa, *Über das Vorkommen der Rickettsia Prowazeki im Blute von Flecktyphusrekonvaleszenten*. (Vgl. vorst. Ref.) Bis zum 7. Tage des fieberfreien Zustandes fand sich die *Rickettsia* im Blute. (C. r. soc. de biologie 87. 710 bis 711. 22/7. [7/7.\*] 1922. Porto, Med. Fakultät.) LEWIN.

Afonso Guimarães, *Über die Mikrobenflora bei Phthirus inguinalis; Bemerkungen zur Frage der Rickettsia*. (Vgl. vorst. Ref.) Das V. der *Rickettsia* im Darminhalt von *Phthirus* wird festgestellt. (C. r. soc. de biologie 87. 711—13. 22/7. [7/7.\*] 1922. Porto, Med. Fakultät.) LEWIN.

Maria Comberg, *Über die Ursache der Gram-Veränderlichkeit anaerober Bakterien*. Bei anaeroben Bakterien aus der Gruppe der pathogenen Gasbrandbacillen trat in festen Kulturen mit oder ohne Traubenzucker GRAM-Negativität nach rund 14 Tagen ein, nur ausnahmsweise in alten fl. Kulturen mit Zusatz von Ascitesfl. und Traubenzucker bei malignem Ödem u. Rauschbrand. Auf sterilen Extrakten von festen Kulturen der genannten Aerobier wurden frische, GRAM-positive Bakterien homologer u. heterologer Art aus fl. Nährsubstrat schon nach 1—3 Tagen in zahlreichen Exemplaren negativ, eine Sekundärkultur später wieder positiv. Das Negativwerden tritt auch ein, wenn mit Toluol überschichtet wird, u. bei Erhitzen des Extrakts 1 Stde. auf 56°, anscheinend aber nicht mehr nach Erhitzen auf 60—70° während 10 Minuten. Es wird daraus geschlossen, daß das Negativwerden der Anaerobier auf Ggw. eines autolyt. Enzyms beruht, das von ihnen ausgesondert wird und aus ihrem Leibe extrahiert werden kann. In fl. Kulturen scheint die Menge des Enzyms so gering oder dieses so verd. zu sein, daß die Wrkg. sich schon während des Wachstums der Kultur erschöpft und mit dem sterilen Filtrat nicht mehr nachgewiesen werden kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 423—30. 30/6. 1922. Freiburg i. B., Hyg. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Hilgermann, *Bemerkungen zu den Ausführungen von Herrn Dr. Pardi „Über die Natur der leukocyitären Einschlüsse der Encephalitis lethargica“*. PARDI schein



bei seiner Prioritätsreklamation (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 406; C. 1922. I. 518) übersehen zu haben, daß die von ihm zugrunde gelegte Arbeit des Vfs. u. seiner Mitarbeiter bereits die zweite war, die erste aber aus 1920 stammt. Die Deutung PARDIS wird vom Vf. nicht anerkannt. (Zentralblatt f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 378. 30/6. 1922. Saarbrücken.) SPIEGEL.

I. Tsukahara, *Untersuchungen über das Vorkommen von Diphtheriebacillen in der Scheide von Gebärenden und Wöchnerinnen sowie bei Neugeborenen*. In 60 Fällen konnten durch wiederholte Unterss. weder bei der Mutter noch beim Neugeborenen in diphtheriefreier Umgebung echte Diphtheriebacillen nachgewiesen werden, in 11 Fällen diphtheroide. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 366—74. 30/6. 1922. Bern, Inst. z. Erforsch. d. Infektionskrankh.) SPIEGEL.

### 3. Tierchemie.

R. Engeland und W. Biehler, *Über einige Extraktivstoffe des menschlichen Skelettmuskels*. Aus menschlichen Skelettmuskeln wurden nach der KUTSCHERSchen Methode folgende Basen isoliert: Aus der Argininfraktion Carnosin, aus der Lysinfraktion Carnitin,  $C_7H_{15}NO_3$ , Neosin  $C_6H_{17}NO_2$  (F. des Chloraurats 244—245°), Myokynin  $C_{11}H_{23}N_2O_3$ , und eine unbekannte Base *Mirgelin*,  $C_{11}H_{23}N_2O_3$ . Die Basen der Lysinfraktion wurden zuerst mit alkoh.  $HgCl_2$ -Lsg. ausgefällt. — *Mirgelinchloraurat*,  $C_{11}H_{23}N_2O_3AuCl_4$ , die Base findet sich im Filtrat der Chloroplatinate. Das Chloraurat läßt sich nur mühselig von beigemengtem Carnitinsalz trennen. Hellgelbe Warzen, die sich anfänglich ölig abscheiden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 290—94. 14/11. [26/8.] 1922.) GUGGENHEIM.

E. Doumer, *Über die Konservierung der Speichelamylase durch Glycerin*. Glycerin konservierte die Amylase 2 Jahre hindurch, ohne daß eine Abschwächung der amylolytischen Kraft eintritt. (C. r. soc. de biologie 87. 678—79. 22/7. [10/7.\*] 1922. Lille.) LEWIN.

Arthur Arndt, *Zur Technik der Amöbenzüchtung*. Vf. gibt seine Erfahrungen mit verschiedenen Züchtungsverf., Einzellverf., selektiven u. Anreicherungsverf. bei verschiedenen, auch großen Amöbenarten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 417—22. 30/6. 1922. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh.) SP.

W.-R. Thompson, *Theorie der Wirkung entomophager Parasiten. Die mathematischen Formeln des zyklischen Parasitismus*. Für die zyklischen Schwankungen in der Zahl der Parasiten findet Vf. einen rechnerischen Ausdruck aus gewissen Relationen zwischen der Vermehrung der Wirtstiere und des Parasiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1201—4. 1/5. [24/4.\*] 1922.) LEWIN.

### 4. Tierphysiologie.

C. Schelenz, *Über Ernährungschäden*. Die infolge Unterernährung in und nach dem Kriege beobachteten Schädigungen des Gesundheitszustandes werden besprochen, z. B. Avitaminosen infolge Mangels an frischem Gemüse. — *Promonta*, ein neues Nährpräparat aus der Nervensubstanz des Zentralnervensystems, wird empfohlen. (Pharm. Zentralhalle 64. 4—6. 4/1. Trebschen.) DIETZE.

B. Sjollema, *Der Einfluß des Lebertrans auf den Calciumstoffwechsel*. Lebertran bessert beim Kaninchen die Ca-Bilanz sowohl bei zu geringer als auch bei ausreichender Ca-Zufuhr, wenn die Nahrung nicht schon andere Substanzen von gleicher Wrkg. enthält. Die Ausscheidung von Ca sowohl durch die Nieren als durch den Darm wird verringert, durch jene besonders bei bzgl. Ca ausreichender, durch diesen bei Ca-armer Nahrung (hier auch Verminderung der Kotmenge). Die Ausscheidung an  $P_2O_5$  geht in den verschiedenen Perioden derjenigen des Ca ungefähr parallel. (Archives néerland d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 384—91. September 1922. Utrecht, Höh. Veterinärschule.) SPIEGEL.



Paul Schenk, *Der Einfluß der Schilddrüse auf den Kreatin-Kreatininstoffwechsel*. In Verss. an Kaninchen wird gezeigt, daß während relativer Körperruhe die Menge des beim Abbau des Körpereiwisses entstehenden Kreatins und Kreatinins in erster Linie abhängig ist von dem Vorhandensein und von der Menge des die Intensität des Eiweißstoffwechsels stark beeinflussenden Schilddrüsenhormons. Der Kreatininblutspiegel des Kaninchens schwankt zwischen 3,125 und 4,230 mg in 100 cem Gesamtblut. Die Thyrektomie hat auf den Kreatininblutspiegel keinen eindeutigen Einfluß, doch liegen die Werte bei schilddrüsenlosen Tieren meist an der unteren Grenze des Normalen. Die Ausscheidung von präformiertem Kreatinin schwankt bei n. Tieren — nach der FOLINSchen Methode — zwischen 45 und 54 mg pro kg Körpergewicht in 24 Std. Sie sinkt nach Thyrektomie und ist auch im myxödematösen Zustande geringer als beim Normaltier. Die Werte für Gesamtkreatinin liegen bei Anwendung der FOLINSchen Hydrolysisierungsmethodik auf derselben Höhe; bei Anwendung schärferer Verff. liegen sie um 2–10 mg tiefer, so daß die tägliche Ausscheidung dann 36–46 mg beträgt. Durch Verfütterung von Schilddrüsenextrakt läßt sich beim schilddrüsenlosen Tiere eine sehr deutliche Steigerung der Kreatininausscheidung erzielen. Es besteht die Wahrscheinlichkeit, daß die FOLINSche Methode zu hohe Werte für vorgebildetes Kreatinin liefert, vielleicht auch für Kreatin. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 45–63. 10/10. [20/4.] 1922, Marburg, Med. Poliklin. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Manicatide, A. Stroe und Pais, *Über den Wärmekoeffizienten bei hereditärsyphilitischen Säuglingen*. Der Koeffizient war im allgemeinen gesteigert. (C. r. soc. de biologie 87. 732. 22/7. [14/7.\*] 1922. Bukarest.) LEWIN.

Manicatide, A. Stroe und Schapira, *Über den Wert des Wärmekoeffizienten bei der Brusternährung des Säuglings*. (Vgl. vorst. R-f.) Der Koeffizient schwankt beim Neugeborenen zwischen 37–56 Calorien pro kg, bei Kindern von 1–3 Monaten zwischen 73–139, meist über 100 Calorien, bei Kindern von 3–6 Monaten zwischen 70 und 120 Calorien. (C. r. soc. de biologie 87. 733. 22/7. [14/6.\*] 1922. Bukarest.) LEWIN.

J. Fabricius-Möller, *Experimentelle Studie über die hämorrhagische Diathese unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen*. Bei bestrahlten Meerschweinchen fanden sich Hämorrhagien in die Haut, in das Peritoneum, das Gehirn, die Lunge, in das Perikard und viele andere Organe. Die hämorrhag. Diathese trat 7–8 Tag nach der Bestrahlung ein. Gleichzeitig sinkt die Erythrocytenziffer im Blut. Die Hämorrhagien erklärt Vf. aus einer Zerstörung der Blutplättchen durch die Strahlen. Die Hämorrhagien führen gewöhnlich zum Tode. (C. r. soc. de biologie 87. 759 bis 761. 22/7. [10/7.\*] 1922. Kopenhagen, Pathol.-anat. Inst.) LEWIN.

B. Boehm, *Ein Beitrag zur Kenntnis der pharmakologischen Säurewirkung*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 230; C 1914. I. 1291.) Es wurde festgestellt, innerhalb welcher Grenze das überlebende Fröscherz imstande ist, den schädigenden Einfluß der Nierenrk. der Durchströmungsfl. zu überwinden und automat. zu regulieren. Die Verss. ergaben, daß mit einer Fl. von  $[H^+] = n \cdot 10^{-3}$  die Ventrikelkontraktionen zwar völlig sistiert werden, daß sich solche Herzen aber spontan wieder ganz erholen können, wobei auch der dem Herzen am Ende der Spülung belassene saure Inhalt die 0.01%  $NaHCO_3$  entsprechende Neutralisation erfährt. Die Wrkg. ist spontan reversibel bis zur  $[H^+] 2 \times 10^{-3}$ , vorausgesetzt daß die ungeschwächte Aufrechterhaltung obiger Koizz. durch permanente Spülung nicht über 20 bzw. 10 Min. ausgedehnt wird. Bei der Acidität des Herzinhaltes von  $2.5 \times 10^{-3}$  n. HCl führte die 10 Min. lang fortgesetzte Spülung des Herzens zu Störungen der Herzrätigkeit, die weder spontan noch durch Behandlung des Herzens mit bicarbonathaltiger Ringerfl. zu beseitigen waren. Die irreversiblen Störungen waren noch prägnanter bei der Spülung mit einer Ringerfl.



von  $pH$  3,3. Bei der Prüfung des Verh. des Herzens gegen elektr. Reize im Verlaufe der Säurewrkg. ergab sich, daß das Organ auf der Höhe der Wrkg. von  $3,3 \times 10^{-2}$  bis  $1 \times 10^{-2}$  n. HCl auch gegen die stärksten elektr. Reize (tetanisierende Induktionsströme bezw. Induktionsöffnungsschläge bei Rollenabstand 0 unempfindlich war. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 1—4. 16/10. [Mai] 1922. Leipzig.)

GUGGENHEIM.

H. Werder, *Zur Kenntnis der Schwefelwirkung*. Verss. mit Pufferlsgg. von Phosphaten ergaben, daß  $H_2S$  überschüssigen S langsam löst bis zu  $pH = 6,64$ , d. h. bei der im Darm vor sich gehenden B. von  $H_2S$  ist auch bei der daselbst bestehenden Rk. die Bindung und damit die Resorption auch von S als solchem in Form von Polysulfiden möglich. Die physiolog. Bedeutung dieser Tatsache wird an Hand einiger Beispiele klargelegt. Auf das isolierte Froschherz ist kolloider S viel weniger wirksam als  $H_2S$ , während sich  $H_2S$  vom  $H_2S$  in der Herzwrgk. kaum unterscheidet. Dagegen scheinen die Wasserstoffpolysulfide auf die Schleimbäute stärker zu wirken. Bei Ggw. von Hydrochinon wird aus  $S$   $H_2S$  gebildet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 233—40. 10/11. [14/7.] 1922. Basel, Physiol.-Chem. Anstalt d. Univ.)

GUGGENHEIM.

P. György und H. Vollmer, *Beeinflussung der Guanidinvergiftung durch Säureszufuhr*. Entgegen WATANABE (Journ. Biol. Chem. 36. 531; C. 1919. I. 762) liegt auch der Guanidintetanie eine Alkalosis zugrunde. Der Beweis hierfür wurde durch Ca- und Phosphatbest. im Blute guanidinvergifteter Kaninchen und Katzen erbracht. Es ergab sich eine Phosphatanreicherung, mit welcher eine Verminderung an H Ionen parallel geht. Durch Zufuhr von HCl oder  $NH_4Cl$  konnte die durch Guanidin hervorgerufene Alkalosis u. die damit zusammenhängenden Tetanieerscheinungen erfolgreich beeinflusst werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 200 bis 205. 10/11. [21/6.] 1922. Heidelberg, Kinderklinik.)

GUGGENHEIM.

Ernst Frey, *Der Einfluß von Alkaloiden auf die Wärmeflockung von Eiweißlösungen und seine Beziehung zur Alkaloidwirkung überhaupt*. Vf untersucht den Einfluß von Alkaloiden auf die Gerinnung von Serum u. Hämoglobinlsgg., welche durch Zusatz von Phosphatpuffer auf verschiedene  $[H^+]$  gebracht wurde. Durch den Zusatz der Alkaloide wurde eine deutlich beschleunigende Wrkg. auf die Wärmeflockung ausgeübt, welche in Beziehung steht zu dem von SCHÄTTLER (Dissertation Marburg 1921) festgestellten Einfluß der Alkaloide auf Quellung und Hämolyse der Blutkörperchen. Nach dem Grade ihrer Wirksamkeit gruppieren sich die Alkaloide für Hämoglobin in folgender Reihe: Chinin, Stovain, Atypin, Strychnin, Pyridin, Physostigmin, Coffein, Novokain, Kokain, Pilokarpin, Morphin, Atropin, Piperidin. Für Serum: Stovain, Chinin, Strychnin, Atypin, Morphin, Kokain, Novokain, Pyridin, Piperidin. Dies Verh. deutet auf die Möglichkeit einer Beeinflussung der Kolloidsubstanzen des Körpers durch die Alkaloide, die wahrscheinlich durch eine Salzbildung bedingt wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 36—44. 10/10. [23/5.] 1922. Marburg a. d. Lahn, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GU.

Erwin Schlagintweit, *Über Strychninwirkung auf die Sinne, insbesondere auf das Auge*. Bei der Nachprüfung früherer Angaben, wonach durch Strychnininjektionen eine Steigerung verschiedener Funktionen des Auges erzielt werden kann, ergeben sich folgende Resultate: Strychnin bewirkt keine Erweiterung des Gesichtsfeldes, weder für Blau noch für farblose Helligkeiten. Die Sehschärfe wird weder im zentralen noch im excentr. Sehen gesteigert. Die Unterschiedsempfindlichkeit wird weder für Weiß noch für Farben erhöht. Am gesunden und am kranken Auge ändert sich weder die motor. Unterschiedsempfindlichkeit für Helligkeiten, noch die Weite der Pupille. Strychnin hat keinerlei der Belichtung vergleichbaren Einfluß auf die anatom. Verhältnisse von Pigment u. Zapfen im Froschauge. Eine Wrkg. auf andere Sinne ist bei einwandfreier Versuchsanordnung nicht nachzuweisen.



(Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 104—23. 10/10. [14/6.] 1922. München, Univ.-Augenklin.) GUGGENHEIM.

A. Gürber, *Über den Synergismus von Krampfgiften*. Nach gleichzeitiger Vergiftung von Fröschen mit Schwellendosen Strychnin u. Pikrotoxin treten die typ. Wrkgg. beider Gifte abwechselnd u. verstärkt auf. Auch nach nur halben Schwellendosen beider Gifte zeigen die Frösche abwechselnd starke Strychnin- oder Pikrotoxinkrämpfe. Beide Krampfarten aber verschwinden restlos, sobald die Frösche enthirnt werden. Strychnin und Pikrotoxin stehen zueinander in dem Verhältniß eines potenzierenden Synergismus. Dieser beruht aber nicht auf einer örtlich gemeinsamen pharmakolog. Rk. der beiden Gifte, sondern auf einem funktionellen Zusammenwirken der von ihnen bedingten Erregungszustände nach dem physiolog. Prinzip der Erregungsabnung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 192—99. 10/11. [6/7.] 1922. Marburg, Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

A. Marie, *Über Blutharnstoffbestimmungen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 772. 998; C. 1922. III. 300. 935.) Wie nach Adrenalin steigt im Blute von Kaninchen der Harnstoffspiegel, nach Injektion von Stoffen, die eine Beziehung zur Absonderung von Adrenalin haben, wie *Lecithin*, *Cholesterin*, *Nicotin*, *Chinin*, *Morphin*. Auch kolloidales Silber, Harnstoff, Chloral und Ä. lassen den Harnstoffgehalt ansteigen. (C. r. soc. de biologie 87. 10—12. 3/6. 1922.\*) LEWIN.

Nils Wehland, *Über den Einfluß von Atropin auf die Adrenalinwirkung auf Blutgefäße*. Atropin bewirkt eine Umkehr der gefäßkontrahierenden Wrkg. von Adrenalin durch Lähmung der motor. Partien des Sympathicus. (C. r. soc. de biologie 87. 774—76. 22/7. [13/7.\*] 1922. Upsala, Physiol. Inst.) LEWIN.

Hermann Wieland und Rudolf L. Mayer, *Der Anteil der Kohlensäure an der Wirkung der Hirnkrampfgifte*. In nach früher beschriebener Methode (vgl. WIELAND, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 95; C. 1916. I. 110) ausgeführten Verss. an Tauben ergab sich, daß unter dem Einfluß von Hirnkrampfgiften — Pikrotoxin, Lobelin u. Campher — die zur Auslösung von Krämpfen erforderliche  $\text{CO}_2$ -Spannung sinkt. Bei unvergifteten Tieren treten erst bei sehr hoher  $\text{CO}_2$ -Spannung Vergiftungskrämpfe auf. Mit zunehmender Vergiftung genügt ein immer geringerer  $\text{CO}_2$ -Reiz zur Auslösung der Krämpfe. Endlich kommt ein Punkt, wo ein ausreichender Krampfreiz schon in der physiolog.  $\text{CO}_2$ -Spannung des Arterienblutes gegeben ist, wo aber Erniedrigung derselben durch künstliche Atmung den Reiz noch unter die Schwelle drücken kann. Vff. nehmen an, daß die Wrkg. dadurch zustande kommt, daß die Krampfgifte die Erregbarkeit des Atem- u. Krampfzentrums für den physiolog. Kohlensäurereiz steigern. Wahrscheinlich liegt der Krampfreiz in der über ein bestimmtes Maß gesteigerten  $[\text{H}^+]$ . Atem- und Krampfzentrum werden von den geprüften Giften durchaus in dem gleichen Sinne beeinflusst. In jedem Fall beginnt der Vergiftungsvorgang mit einer Erregung der Atmung. Wird der Reiz gesteigert, sei es durch Vergrößerung der Giftdosis, sei es durch Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Spannung, so treten die Krämpfe nie unvermittelt auf; zwischen Atmungs- und Erstickungskampf liegen fließende Übergänge. Der Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Vergiftung zwingt also dazu, bei der funktionellen Betrachtung die scharfe Unterscheidung zwischen Atem- und Krampfzentrum — die übrigens auch anatom. wenig begründet ist — fallen zu lassen. Ob man dann den Krampf als Ausdruck höchster Atmungs- oder Erstickungs-erregung auffassen will oder die n. Atembewegungen als letzte Andeutung des Erstickungskampfes, bleibt sich gleich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 5—16. 10/10. [9/4.] 1922. Königsberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

B. Pater, *Zur Behandlung der Gallensteine*. Im Anschluß an die systemat. Unterss. von HEINZ über die pharmakolog. Wrkg. äth. Öle im allgemeinen und über die des Pfefferminzöles im besonderen als galletreibendes, Lecithinsteine zum



Erweichen bringendes Mittel empfiehlt Vf. Pfefferminztee zur Behandlung von Cholelithiasis. (Pharm. Zentralhalle 63. 667—68. 21/9. 1922. Klausenburg.) DIETZE.

Leo Adler und Werner Lipschitz, *Die Wirkung von Hormonen auf die Zell-oxydationen und den Wärmehaushalt des Organismus*. Vff. erblicken in der Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit von isolierten Muskelzellen eine charakterist. Wrkg. der Hormone, die, was Stoffwechsel u. Wärmehaushalt betrifft, einen Parallelismus in Bilanzverss. an Tieren findet. Die Atmungsmessung mit Hilfe der Nitrored. erweist sich als brauchbare Methode zur Wertbest. einer bestimmten Stoffwechselwrkg. von Hormonen oder biogenen Aminen. In hemmendem Sinne wirkten die Extrakte von Pankreas, von Nebennierenrindenadenom und Thymus, in steigerndem Sinne die Extrakte aus Schilddrüse, Nebenschilddrüse, Epiphyse, von Adrenalin und p-Oxyphenyläthylamin, während Histamin u. Phenyläthylamin unwirksam blieben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 181—91. 10/11. [7/7.] [26/4.]\* Frankf. a. M., Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Lenze, *Zur Theorie der Narkose: Die Verteilung der Inhalationsnarkotica im Tierkörper*. Die Narkotica  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$  verteilen sich bei der Inhalationsnarkose auf Blut, Gehirn und Leber so, daß das Gehirn den größten, das Blut einen mittleren, die Leber den kleinsten  $\%$ -Gehalt aufweist. Das Verhältnis dieser  $\%$ -Gehalte in Gehirn, Blut und Leber zueinander ist für jedes Narkoticum charakterist. und von der Konz. unabhängig. Im Blute vollzieht sich die Verteilung des Narkoticums auf Körperchen und Plasma ebenfalls nach einem konstanten, von der Konz. unabhängigen Verhältnis. Die Konstanz der Verteilung zwischen Gehirn und Blut, Blut und Leber, Blutkörperchen und Blutplasma, unabhängig von der Konz., lassen auf die Gültigkeit des HENRYschen Verteilungssatzes für die quantitative Seite der Theorie der Narkose in bezug auf die oben genannten 4 Substanzen schließen. Die Verteilung eines Narkoticums zwischen Blutkörperchen und Plasma in vivo und in vitro gestattet keinerlei Voraussage für das mehr oder weniger leichte Eindringen der betreffenden Substanz in die Gewebszellen. — Zur Best. wurden die den Versuchstieren entnommenen Organe mit 10 ccm alkoh. KOH in Druckflaschen mehrere Tage auf  $37^\circ$  erwärmt und das abgespaltene Br nach WÜNSCHE (Arch. f. exp. Pathol. und Pharmak. 84. 328; C. 1919. II. 819) bestimmt. (Arch. f. exp. Pathol. und Pharmak. 95. 145—65. 10/11. [12/6.] 1922. Zürich, Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Hans Früh, *Untersuchungen über die Wirkungsweise der gebräuchlichen Narkotica bei verschiedener Art der Zuführung*. Bei der vergleichenden Unters. von Adalin, Bromural, Neuronal, Chlf., Trional, Sulfonal, Dial, Chloralhydrat, Paraldehyd, Amylenhydrat, Ä., Urethan, Veronal und Luminal zeigte sich, daß die zur Narkose von Fröschen, die in je 400 ccm W. gehalten wurden, erforderliche Menge eines Narkoticums durchaus nicht parallel mit dem Verteilungsquotienten Öl : W. geht. Das MEYER-OVERTONsche Gesetz besitzt nur dann Gültigkeit, wenn Substanzen derselben chem. Gruppe verglichen werden, z. B. Neuronal, Adalin und Bromural, Trional und Sulfonal, Veronal und Dial. Die Resultate variieren oft, je nachdem man das Stadium der leichten oder tiefen Narkose berücksichtigt. Im Gegensatz zu den Verss. an Säugetieren scheinen die Substanzen der Bromuralgruppe wirksamer als die der Barbitursäurereihe. Amylenhydrat, Urethan, Chlf. und Ä. gestatten auch bei länger dauernder Einw. eine Erholung der Tiere. Dagegen erwies sich das Chloralhydrat unter diesen Bedingungen sehr toxisch. Bromural, Adalin und Neuronal waren ebenfalls relativ giftig. Beim Säugetier tritt diese Giftigkeit in den Hintergrund infolge der langsamen Resorption und der raschen Entgiftung bzw. Ausscheidung. Bei subcutaner Einführung ließ sich nur mit Urethan, Paraldehyd, Chlf. und Ä. eine tiefe Narkose erzielen, während bei den anderen Substanzen bei Steigerung der Dosis die leichte Narkose direkt in den Exitus über-



ging. In Bezug auf Wirksamkeit stehen bei subcutaner Verabreichung die Barbitursäurederiv. an erster Stelle. Mit Hinblick auf die therapeut. Breite — hypnot. Dosis : tox. Dosis — erwiesen sich Luminal und Chloralhydrat am ungünstigsten, Ä., Chlf. und Urethan am vorteilhaftesten. Beim Menschen kann eine Änderung dieser Reihenfolge unter Umständen dadurch bedingt sein, daß die Empfindlichkeit der Hirnrinde für die einzelnen Stoffe noch relativ größer ist als beim Frosch und daher mit noch kleineren Dosen das therapeut. Stadium erreicht wird, wodurch die Gefahrzone hinausgeschoben wird, oder daß die Zerstörung und Ausscheidung anders verläuft. Am Kaninchen ergab sich bei intravenöser Zufuhr dieselbe Rangordnung wie beim Frosch, ebenso an Hunden nach oraler Verabreichung, nämlich Dial, Luminal, Neuronal, Veronal, Adalin, Bromural, Trional, Sulfonal, Chloralhydrat, Paraldehyd, Amylenhydrat und Urethan. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 129—44. 10/11. [12,6.] 1922. Zürich, Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

### 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Adriano Valenti, *Die Wirkung des Schwefelmineralwassers auf die glatten Muskeln*. Die Wrkg. der S-haltigen Wässer von S. Andrea dei Bagni und von Tabiano (beide in der Provinz Parma), deren Zus. angegeben ist, wurde an glatten Muskeln des Froschmagens und des Meerschweinchenuterus untersucht. An beiden Objekten zeigte sich Tonussteigerung, an den Magenmuskeln außerdem Steigerung der Kontraktionstätigkeit, an den Uterusmuskeln aber während einer langen Hypertonieperiode nicht die mindeste Kontraktion, sondern erst wieder beim Abklingen des Tonus. (Archives néerland d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 496—501. September 1922. Parma, R. Univ.) SPIEGEL.

C. Regaud, *Über die Empfindlichkeit normalen Knorpelgewebes gegenüber X- und  $\gamma$ -Strahlen und über den Mechanismus der Osteo-Radio-Nekrose*. Die sonst geringe Empfindlichkeit n. Knochens gegenüber den Strahlen ist größer bei Vorhandensein von Neoplasmen im Knochen. Es tritt in solchen Fällen leicht eine Radionekrose auf. Bei Bestrahlung von bösartigen Geschwülsten in Weichteilen sah Vf. auch in den benachbarten, von Strahlen getroffenen Knochenpartien Nekrose auftreten. Es besteht hier keine elektive Radiosenibilität, sondern eine starke Ausbreitung leicht resorbierbarer Strahlen, die durch die Ca-Salze im Knochen in sekundäre Strahlung transformiert wurden. (C. r. soc. de biologie 87. 629—32. 22/7. 1922.\* Inst. du radium.) LEWIN.

P. Carnot und W. Koskowi, *Über die Wirkung von Kohlensäure auf die Motilität des Magens und den Speisendurchgang durch den Pylorus*.  $\text{CO}_2$  hat einen erregenden Einfluß auf die Magenbewegung, beschleunigt den Durchgang von Speisen durch den Magen; auch bei subcutaner Injektion von  $\text{CO}_2$  tritt diese Wrkg. ein. Vorherige Injektion von Atropin hebt sie auf. (C. r. soc. de biologie 87. 613—16. 22/7. 1922.\*) LEWIN.

L. Camus und E. Gley, *Koagulierende Wirkung der Prostataflüssigkeit des Wollhasen auf den Inhalt der Samenbläschen*. Die Ergebnisse der Beobachtungen entsprechen den früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 351; C. 1900. II. 685) bei anderen Tieren festgestellten. (C. r. soc. de biologie 87. 207—9 24/6.\* 1922.) SPIEGEL.

Elliot Q. Adams, *Über die Bedeutung der Diffusion von H- und OH-Ionen bei der Nerven- und Muskeltätigkeit*. Der hier gelieferten rechner. Darst. liegt die Annahme zugrunde, daß zwischen dem bei der Muskel- und Nervenfunktion obwaltenden Chemismus eine weitgehende Analogie besteht. Da das Nervengewebe kein respirator. Pigment wie die gestreiften Muskeln besitzt, ist anzunehmen, daß die Nerventätigkeit eine Funktion enzymat. Umwandlung von Glucose bezw. Galaktose in Milchsäure ist. Bei der Erholung wird die Milchsäure durch das



umgebende Plasma neutralisiert. Den Einwand, daß die hierbei ausschlaggebende Diffusion ein zu langsam verlaufender Prozeß sei, als daß man ihn zur rasch verlaufenden Nervenrk. in Beziehung setzen dürfte, widerlegt Vf. damit, daß die Diffusion sich umgekehrt verhält zum Quadrat der linearen Dimension des in Frage kommenden Systems. Vf. sucht nun die Grenzwerte für die innerhalb und außerhalb der Fasern sich abspielenden Rkk. Als Grundlage der Berechnung dient das DONNANSche Gleichgewicht. Die Membranen sind impermeabel für Kationen, permeabel für Anionen. Die Diffusion von Anionen wird als stark genug angenommen, um die Entstehung eines DONNANSchen Potentials im ruhenden Gewebe zu verhindern. Die Diffusion von Puffern andererseits ist so langsam, daß sie gegenüber der von  $H^+$  und  $OH^-$  zu vernachlässigen ist. Ferner sollen sich  $H^+$  und  $OH^-$  hinsichtlich der Diffusionsgeschwindigkeit ebenso verhalten wie in reinem W. Für eine Massen- u. Flächeneinheit einer Faser mit einer Einheit an Enzym- und Kohlenhydratkonz. soll  $D_H$  die Diffundierbarkeit eines  $H^+$ ,  $D_{OH}$  diejenige eines  $OH^-$  darstellen.  $K_{cat}$  stelle das Verhältnis der Säureprod. zur  $[H^+]$  dar,  $(H^+)$  und  $(OH^-)$  die Konz. der Ionen innerhalb der Faser,  $(H^+)_{\text{O}}$  u.  $(OH^-)_{\text{O}}$  im umgebenden Medium. Der Säureverlust aus der Faser durch Diffusion ist:

$$- (H^+)_{\text{diff.}} = D_H[(H^+) - (H^+)_{\text{O}}] + D_{OH}[(OH^-)_{\text{O}} - (OH^-)].$$

Die autokatalyt. Säureproduktion ist:  $(H^+)_{\text{cat.}} = K_{cat} \cdot (H^+)$ . Bei Vernachlässigung der Diffusion von Puffern ist:

$$(H^+)_{\text{total}} = [K_{cat} \cdot D_H(H^+) - [D_{OH}(OH^-)_{\text{O}} - D_H(H^+)_{\text{O}}] + D_{OH}(OH^-)]$$

und bei konstanter Rk. ist:

$$(H^+) = 0 = [K_{cat} \cdot D_H(H^+) - [D_{OH}(OH^-)_{\text{O}} - D_H(H^+)_{\text{O}}] + D_{OH}(OH^-)].$$

In verd. wss. Lsgg. ist das Prod. aus den  $[H^+]$  und  $[OH^-]$  die Konstante  $K_w$  mit dem Werte  $2_{-14}5$  bei  $37^\circ$ . Dann erhält man:

$$[K_{cat} \cdot D_H(H^+)^2 - [D_{OH}(OH^-)_{\text{O}} - D_H(H^+)_{\text{O}}](H^+) + D_{OH}K_w = 0.$$

Nun kann die Nervenregbarkeit bestehen bei einer sauren Rk., die etwas höher ist als die Umgebung und, wenn mehr Säure produziert wird, als fortzudiffundieren kann. Es kann also sein  $K_{cat} > D_H$  und  $D_{OH}(OH^-)_{\text{O}} > D_H(H^+)_{\text{O}}$ , d. h. bei der gegebenen Rk. der Umgebung müssen katalyt. Säureproduktion u.  $OH^-$ -Diffusion die Diffusion von  $H^+$  übertreffen. Da  $H^+$  mobiler sind als  $OH^-$ , muß die Rk. deutlich alkal. sein. Im Plasma ist  $(H^+) = 0_{-7}45$ ;  $P_H = 7,35$ ;  $X_H$  (d. h. zehnfache Veränderung in der  $[H^+]$ ) =  $-55$ . Die Rk. innerhalb des Nerven oder der Muskelfaser liegt nach Vfs. Berechnung zwischen  $(H^+) = 0_{-7}51$  ( $P_H = 7,29$ ;  $X_H = -0,49$ ) und dem Zweifachen der Konz.  $(H^+) = 1_{-7}03$ ;  $P_H = 6,99$ ,  $X_H = -0,19$ . Zur wirksameren Reizung muß die Rk. innerhalb der Faser bis zu einem krit. Wert gesäubert werden, der abhängt von der Enzymkonz. in der Faser.  $(H^+)$  ist  $> 1_{-7}03$ ;  $P_H < 6,99$ ;  $X_H > -0,19$ . Eine Plasmark. von  $P_H = 6,92$  ( $[H^+] = 1_{-7}20$ ;  $X_H = -0,12$ ) vernichtet die Erregbarkeit von Nerv oder Muskel. Dies deckt sich mit dem Befunde von VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. 48. 153; C. 1921. III. 1337), wonach die maximale Säurerk. während des Lebens  $P_H = 6,95$ ;  $(H^+) = 1_{-7}12$ ;  $X_H = -0,15$ . (Journ. Physical Chem. 26. 639—46. Oktober 1922. Nela Park [Cleveland], Research Lab.)

LEWIN.

Helmuth Freund, *Die treibenden Kräfte für den Flüssigkeitsstrom im Organismus*. III. *Zur Frage der Durchlässigkeit der Capillaren für Eiweiß*. (II. vgl. ELLINGER, HEYMANN u. KLEIN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 1; C. 1922. I. 151.) In Durchströmungsverss. zeigten sich die n. überlebenden Capillaren der hinteren Extremitäten des Frosches nicht oder nur in sehr geringem Grade eiweißdurchlässig. Bei  $As_2O_3$ -vergifteten Fröschen erwiesen sich die Capillaren in verschiedenen Verss. deutlich eiweißdurchlässig, indem das Eiweiß sowohl von der Blutbahn in die Gewebe als auch umgekehrt wanderte. In manchen Stadien der Vergiftung verhielten sich die Capillaren der vergifteten Tiere wie die der n.



Wurden die Extremitäten n. Frösche mit hyperten. Salz bzw. Krystalloidlsgg. und im Anschluß daran mit Serum durchspült, so waren die Capillaren eiweißdurchlässig geworden. Noch stärker trat dies in Erscheinung, wenn das Serum selbst hyperten. gemacht war. Es wird angenommen, daß unter diesen Versuchsbedingungen die Capillaren absterben, und daß Eiweißdurchlässigkeit eine Eigenschaft der toten Capillaren ist. Die Beobachtungen werden zur Erklärung der Tatsachen herangezogen, daß bei größeren Kochsalzinfusionen n. Kaninchen und Hunde niemals Hautödeme bekommen, daß dies aber bei As-vergifteten und toten Tieren eintritt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 206—34. 10/11. [17/7.] 1922. Frankfurt a. M., Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

U. Ebbecke, *Über elektrische Hautreizung*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 230; C. 1922. I. 595.) Die Unters. der elektrischen Hautreize wird an drei Gruppen von Symptomen angeknüpft, nämlich an die Reizerscheinungen, die subjektiv durch Aussagen der Versuchspersonen festzustellen sind, an die Erscheinungen, die sich als Änderungen der Hautbeschaffenheit dem Auge des Beschauers darbieten, und an die Änderungen des elektr. Widerstandes, die sich während und nach Stromdurchgang ergeben. Als Reizmethode wird Gleichstrom gewählt, da Wechselstrom zwar die Hautnerven stark reizt, aber seine eigentliche Reizwrkg. auf die Haut gering ist. Als Elektroden werden sog. freie Flüssigkeits Elektroden verwandt. Spannt man eine Glasröhre von etwa 6 cm Länge und 1—3 cm Durchmesser in ein Stativ, das in mehreren Gelenken verstellbar ist, und sorgt dafür, daß der Hebelarm, welcher die Röhre hält, frei von oben nach unten beweglich und mit konstantem Druck belastet ist, so kann man die Röhre auf die darunter gelegte Fläche etwa des Vorderarms herabsinken lassen; sie schließt dann mit abgerundeten Rändern auf der elast. nachgiebigen Haut so fest an, daß sich Fl. von oben in die Röhre einfüllen läßt, ohne auszulaufen. Durch die obere Öffnung taucht als Stromzuleitung ein zweites, kleineres Glasröhrchen, das  $ZnSO_4$ -Gelatine und einen Zn-Stab enthält. Auf diese Weise ist während der Durchströmung eine kreisförmige Hautfläche von einer beliebig zu wählenden und auszuwechselnden Fl. mit gutem Kontakt und ohne Druck bespült. Zur Unters. der subjektiven Symptome wurden zur Reizung zwei gleichartige, mit NaCl u. Ringer-Lsg. gefüllte Flüssigkeits Elektroden benutzt. Entsprechend dem PFLÜGERSchen Zuckungsgesetz ergeben die Beobachtungen Schließungswrkgg. an der Kathode, Öffnungswrkgg. an der Anode, schwächere, vielleicht auch qualitativ nicht ganz gleiche Wrkg. an der Anode als an der Kathode. Schon bei Stromstärken, die weder beim Schließen noch beim Öffnen eine unmittelbare Erregung geben, stellt sich, nachdem der Strom einige Zeit geflossen ist, ein leises, eben merkliches, mit der Dauer des Stromes deutlicher werdendes Jucken oder Prickeln ein, das ganz auf die direkt gereizte Fläche unter der Elektrode beschränkt ist. Es handelt sich um eine Reizung der Hautepidermis selbst, welche vom galvan. Strom in erster Linie betroffen wird, in welcher der elektr. Widerstand hauptsächlich lokalisiert ist u. an deren Zellmembranen elektr.chem. Änderungen stattfinden. Dadurch daß die Reizung der Epidermis von derjenigen der Hautnervenzämme u. der Hautnervenendigungen unterschieden werden kann, wird die elektr. Best. der sensibeln Reizschwelle diagnost. verwertbar. Indem die zur Klasse der Epidermisreizungen gehörige Druckwrkg. auf Zelländerungen zurückgeführt wird, erklärt sich ihr häufiges, dem Dermatologen bekanntes V. bei allerlei Hauterkrankungen. Während die Reizung der Nervenäste (distal projizierte Empfindungen) und Nervenendigungen (lokal beschränkte Empfindungen) dem PFLÜGERSchen Gesetze folgt, verhält sich die nur indirekt in Nervenregung umgesetzte Hautreizung abweichend, gehört in die Gruppe der elektr. Geschmacksreizung und der elektr. Reizung einzelliger Lebewesen und läßt sich als Erfolg von H- und OH-Ionen, die an Zellmembranen entstehen, deuten. Bzgl. der sicht-



baren Hautänderungen ergibt in ihrer unmittelbaren Wrkg. die Kathode, in ihrer Nachwrhg., unter Umständen Schädigung, die Anode den wirksameren Reiz. Während dieser Befund sich auf eine indifferente Elektrodenfl. (NaCl) bezieht, kommt es bei  $H_2SO_4$  als Elektrodenfl. zu einer starken Anoden-, bei Verwendung von NaOH zu einer starken Kathodenwrkg. Vf. deutet dies so, daß bei den Säureelektroden die positiven, von der Anode weg in die Haut wandernden H Ionen, bei den Laugeelektroden die negativen, von der Kathode weg in die Haut wandernden OH-Ionen das wirksame Agens sind. Man hat darum im Gegensatz zu der bei der Reizung auch auftretenden Kataphorese eine Iontophorese. Auch die organ. Ionen von *Natriumsalicylat* und *Anilinchlorhydrat* werden als Ionen, nicht als Moleküle in die Haut eingeführt. *Urethan*, *Pepton* und *Histamin* hatten nur Anodenwrkg. Als sichtbare Hautänderungen treten im einzelnen Einziehungen an der Anode und Erhebungen an der Kathode auf, die sich physikal. durch Flüssigkeitstransport (Kataphorese) erklären, und allerlei entzündliche Reizungen und Schädigungen (Capillarerweiterung, Schwellung, Ätzung, Nekrose), die elektrochemisch bedingt sind. Bei Unters. der elektr. Widerstandsänderungen wurde zuerst ein stärkerer Reizstrom mit gleichartigen Flüssigkeitselektroden durch die Haut geschickt und danach abwechselnd der Widerstand der früheren Anoden- und der früheren Kathodenstelle mit einem schwachen Meßstrom festgestellt. Sowohl die Kathode wie die Anode setzten den Hautwiderstand herab, die Kathode aber mehr als die Anode. Die Unterschiede zwischen Kathoden- und Anodenwiderstand werden durch KCl als Elektrodenfl. ausgeglichen, vergrößern sich dagegen mit  $CaCl_2$ , als Elektrodenfl. H Ionen in geringer Konz. verdichten, in größerer Konz. lockern die Zellmembran. Durch Verwendung von zwei Flüssigkeitselektroden verschiedener Säurekonz. läßt sich die Haut willkürlich in einen Gleichrichter für diese oder jene Richtung umwandeln. Auf die Haut gebrachte Alkalien führen auch schon ohne Strom zu einer Widerstandsherabsetzung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 300—23. 13/3. 1922. Göttingen, Physiol. Inst. der Univ.) BYK.

A. L. Salazar, *Zur Bestrahlung des Kaninchenovariums: Einige Bedenken gegenüber dem Gesetz der Radiosensibilität von Bergonié und Tribondeau*. Vf. macht geltend, daß viele von den genannten Autoren angegebene Veränderungen physiolog. Natur sind, z. B. die histolog. Veränderungen in den Follikeln und in der interstitiellen Drüse. (C. r. soc. de biologie 87. 703—5. 22/7. [7/7.\*] 1922. Univ. von Porto.) LEWIN.

P. Nolf, *Über den Ursprung und die Natur des Thrombins*. Vf. bespricht verschiedene, in früheren Veröffentlichungen beschriebene Erscheinungen und gelangt zu folgender Erklärung: Plasma ist ein Gemisch von Eiweißstoffen verschiedenen Ursprungs, *Thrombozyten*, aus den weißen Blutzellen und den Endothelzellen außerhalb der Leber stammend, und anderen (*Fibrinogen*, *Thrombogen*, *Antithrombosin*, *Antithrombolsin*), die aus der Leber sezerniert werden. In beiden Gruppen gibt es Albumine u. Globuline. Die Gerinnung ist die Vereinigung der Thrombozyme mit den Leberproteinen, die merkwürdigerweise nicht erfolgt, wenn das wenigst l. Thrombozym (Thrombozymglobulin) mit dem wenigst l. Leberprotein (Fibrinogen) zusammengebracht wird, sondern daneben die Ggw. eines leichter l. Leberproteins (Thrombogen) erfordert. Im Plasma besteht ein großer Überschuß von sl. Leberproteinen. Von den bei der Gerinnung entstehenden Komplexen enthält ein Teil (unl.) Fibrinogen und leichter l. Leberproteine (*Fibrin*), ein anderer, l. (*Thrombin*) wenig oder kein Fibrinogen. Das Thrombin n. Serums ist ein l. Fibrin, das sich mit Fibrinogen zu vereinigen vermag und dann unl. Fibrin gibt, aber auch (weit langsamer) mit leichter l. Leberkolloiden unter B. von *Metathrombin* ( $\beta$ -Proferment von MORAWITZ). (Archives néerland d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 348—51. September 1922.) SPIEGEL.



**B. Brinkman**, *Über die Oberflächenspannung des normalen menschlichen Blutes*. Wenn auch die Best. von  $\sigma$  an der Berührungsfläche Blut-Luft (vgl. BRINKMAN u. VAN DAM, Münch. med. Wchschr. 68. 550; C. 1922 II. 670) nicht viel über den Wert von  $\sigma$  an der Berührungsfläche Zelle-Milieu aussagt, läßt der Wert doch bei vorsichtiger Verwertung zahlreiche interessante Tatsachen erkennen. Er bewegt sich bei n. Menschenblut recht konstant von 55—57 Dynen pro cm (W. 75 Dynen), ist bei Frauen stets etwas höher als bei Männern. Die Erniedrigung durch Zusatz von Substanzen von starker Oberflächenaktivität (Äther, Phosphatide) wird schnell ausgeglichen, viel schneller als bei Plasma (Einfluß der Zellen). Zwischen stat. u. dynam.  $\sigma$  besteht ein deutlicher Unterschied. Durch Steigen des Wertes noch über den dynam. ließ sich beginnende B. einer Membran an der Oberfläche von frischem Oxalatplasma bei 1 std. Stehen nachweisen. (Archives néerland d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 258—62. September 1922. Groningen, Physiol. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

**Alfred Fleisch**, *Blutgasanalysen bei geschädigter Gewebeatmung; ein Beitrag zum Wesen der Vogelberiberi*. In Übereinstimmung mit der von HESS (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 284; C. 1922. I. 475) geäußerten Ansicht, wonach die Symptome der Vogelberiberi mit einer Oxydaseverarmung im Zusammenhang steht, ergab sich bei Avitaminose- u. KCN-vergifteten Tieren die gleiche Veränderung der Blutgase. Bei KCN-Vergiftung u. bei Avitaminosetauben besitzt das Blut eine anormal helle Farbe, indem die Differenz zwischen arteriellem und venösem Blut etwa ein halb mal so groß ist als unter n. Verhältnissen. Dabei ist das arterielle Blut fast vollständig u. besser als beim gesunden Tier mit Sauerstoff gesätt. Die gleichzeitig bestehende Verlangsamung von Herz und Atmung und die beobachtete Red. des Hämoglobingehaltes bei Avitaminose würden unter sonst n. Verhältnissen einen sehr geringen  $O_2$ -Gehalt des venösen Blutes bewirken. Bei der Avitaminose kommt es auch zu einer Herabsetzung der Gesamt- $CO_2$  und des arteriellen Blutes, allerdings nicht in dem Ausmaß wie bei der KCN-Vergiftung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 95. 17—35. 10/10. [9/4.] 1922. Zürich, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Félix Ramond und Pierre Zizine**, *Zur Autolyse bei Krebskranken*. Im Blut und im Harn fanden sich erhöhte Werte für Harnstoff, Gesamt-N u. Rest-N, dazu eine Vermehrung der Polypeptide im Blute. Es finden sich im Blute neben den Prodd. des Zerfalls der Albuminoide Körper von höherem Mol.-Gew., die aus dem intermediären Stoffwechsel stammen. (C. r. soc. de biologie 87. 657—58. 22/7.\* 1922) LEWIN.

**B. Siebeck**, *Über den Chloraustausch zwischen den roten Blutkörperchen und der umgebenden Lösung*. II. Mitteilung. *Die Beeinflussung des Chloraustausches durch Narkotica*. (I. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 214; C. 1920. I. 275.) Die in isoton.  $Na_2SO_4$ -Lsg. suspendierten Blutkörperchen geben unter dem Einfluß von Urethan weniger Cl ab. Die Grenzkonz. der Urethanwrkg. liegt etwa bei 0,1—0,2 Mol. pro l. Die Hemmung des Cl-Austritts ist ungefähr gleich groß wie die Verminderung der O-Atmung. (Vgl. WARBURG, Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 452; C. 1911 I. 336.) Die verminderte Cl-Ausscheidung ist auf eine Hemmung der Diffusion zurückzuführen. Die Wrkg. ist reversibel. Das Vol., das die Blutkörperchen in isoton. und hypoton. Kochsalzlsgg. einnehmen, wird durch Zusatz von Urethan nicht beeinflusst. Dies beweist, daß Urethan die Blutkörperchen nicht schädigt. Eine ähnliche Hemmung der Cl-Diffusion wird durch Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Amyl- und Butylalkohol, sowie durch Diäthyl- u. Phenylharnstoff hervorgerufen. Auch diese indifferenten Narkotica bewirken in den gleichen Konzz. eine Hemmung der Cl-Ausscheidung, in welchen sie die Oxydationsprozesse beeinflussen. Die Vorgänge sind wahrscheinlich auf eine durch Oberflächenwrkg. hervorgerufene



Verdichtung der Zellkolloide zurückzuführen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 93—103. 10. 10. [17/6.] 1922. Heidelberg, Med. Klin.) GUGGENHEIM.

**Th. Saragea**, *Über den Durchmesser der Blutkörperchen während der Entziehung von Wasser*. Bei Kaninchen u. Meerschweinchen fand Vf. nach Wasserentziehung eine Zunahme im Durchmesser der Erythrocyten und der Blutplättchen. Die Zahl der Erythrocyten stieg dabei an. Nach Zufuhr von W. erreicht der Durchmesser schnell seine n. Größe. Die Vergrößerung ist durch Abplattung bedingt. Die Einnahme von Purgantien bewirkt ebenfalls Zunahme. (C. r. soc. de biologie 87. 623—25. 22/7.\* 1922. Lab. d'histol. de l'Ecole des Hautes études.) LEWIN.

**Manuel Fernandès**, *Über die digestive Hämoklase durch Zufuhr von Proteinen beim Studium der Leberinsuffizienz*. Bei Patienten mit schweren Leberstörungen wurde Leukopenie festgestellt als Zeichen der durch Zufuhr von Proteinen hervorgerufenen hämoklast. Krise. Die Intensität der Leukopenie steht nicht in Zusammenhang mit der Schwere des Falles. Oft bedingt die Zufuhr von Proteinen eine Senkung des Blutdrucks bei den Leberkranken. Die Ursache der digestiven Hämoklase beruht nicht ausschließlich auf einer Störung in der proteopexen Funktion der Leber, wie WIDAL behauptet. Vf. bestätigt das Ergebnis von CIACCIO, wonach auch der HCl-Gehalt des Magensaftes, von Bedeutung ist. Nach Zufuhr von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  trat eine hämoklast. Krise ein. (C. r. soc. de biologie 87. 706—7. 22/7. [7/7.\*] 1922. Lissabon, Faculté de Méd.) LEWIN.

**J. Tudoran**, *Über den hämoklastischen Shock bei Epilepsie*. Nach Zufuhr von Milch erfolgte in vielen Fällen von Epilepsie ein Absinken der Leukocytenziffer und eine Erniedrigung des Blutdrucks. Bei einer Anzahl Patienten wurde Hyperleukocytose beobachtet. Hier waren die epilept. Anfälle seltener erfolgt. In 2 Fällen ging Leukopenie mit Steigerung des Blutdrucks einher. (C. r. soc. de biologie 87. 743—44. 22/7. [12/12.\*] 1922. Bukarest.) LEWIN.

**R. Olinescu**, *Der hämoklastische Shock bei Malaria*. In Malariafällen, die nicht ausreichend mit Chinin behandelt worden waren, fiel die digestive hämoklast. Krise in vielen Fällen positiv aus. (C. r. soc. de biologie 87. 751—52. 22/7. [12/12.\*] 1922. Bukarest.) LEWIN.

**S. Mazza und D. Iraeta**, *Über die Leukopenie nach dem Probefrühstück bei schwangeren Frauen*. Leukopenie fand sich in 36% der Fälle. (C. r. soc. de biologie 87. 691. 22/7. [1/6.\*] 1922. Buenos-Aires, Hôpital des Cliniques.) LEWIN.

**S. Mazza und D. Iraeta**, *Über den Brechungsindex des Serums schwangerer Frauen und dessen Schwankungen während der hämoklastischen Krise*. Der Brechungsindex schwankte zwischen 1,3536 und 1,34798 und zeigte vorwiegend n. Werte. Im Puerperium war der Index etwas erhöht. Zwischen der alimentären Leukopenie und der zuweilen beobachteten Senkung des Index fand sich keine Beziehung. (C. r. soc. de biologie 87. 690—91. 22/7. [1/6.\*] 1922. Buenos-Aires, Hôpital des Cliniques.) LEWIN.

**Georg Heuer**, *Der Einfluß der ultravioletten Strahlen auf Antikörper in vitro*. (Vgl. POTTHOFF u. HEUER, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 299; C. 1922. III. 975.) In Übereinstimmung mit anderen Autoren fand Vf. eine Wirkg. ultravioletter Strahlen auf Antikörper nur dann, wenn diese in Verdünnungen der Strahlung ausgesetzt wurden, dann in der Geschwindigkeit mit dem Verdünnungsgrade steigend. Cholera- u. Paratyphus B-Agglutinine sind weniger widerstandsfähig als Typhusagglutinine, Bakteriolyse bedeutend weniger als Agglutinine, was auf Verschiedenheiten in der Konst. hinsichtlich Lipoid- u. Eiweißgehalt hindeutet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 380—87. 30/6. 1922. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

**Wilhelm Spät**, *Zur Frage der Koktostabilität gebundener Immunkörper*. 2. Mitteilung. (1. vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 241; C. 1921.



III. 219.) Die entgegenstehenden Meinungen sind dadurch zu erklären, daß die Verss. gerade an Typhusbacillen angestellt wurden, die 2 Arten von Receptoren besitzen. Hier kommt der Verlust des Bindungsvermögens beim Erhitzen nur gegenüber den labilen, nicht aber gegenüber den stabilen Receptoren zum Vorschein. Bei Bakterien mit einfachen Receptoren geht das Bindungsvermögen überhaupt nicht verloren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 387—93. 30/6. 1922. Kladno, Werksspital der Prager Eisenindustrie-Gesellschaft.) SPIEGEL.

**E. Banchieri, Untersuchungen über das hämolytische Komplement des Menschen.** Wirkung von Temperatur, Schütteln, Elektrolyse auf die Komponenten des Komplements. Zur Inaktivierung genügen 56° während 5 Min., 52° in 10 Min.; hierbei wird zunächst nur die Albuminfraction unwirksam, bei 56° auch die Globulinfraction. Schütteln inaktiviert bei 10—18° in 6 Std., bei 37° in  $\frac{3}{4}$  Std. (Globulinfraction erst nach 2 Std. unwirksam). Durch Kataphorese kann man Albumin- u. Globulinfraction nicht trennen; letztere ist gegen Säuren u. Alkalien viel weniger empfindlich. (Pathologica 14. 503—13. 1922. Sampierdarena, Osp. civ.; Ber. ges. Physiol. 15. 538—39. 27/12. 1922. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Hans Davide, Darstellung und allgemeine Eigenschaften des antifibrinogenen Serums.** Durch intravenöse Injektion von Fibrinogen erhält man bei Meerschweinchen ein Antifibrinogeneserum. Injektion dieses Serums bewirkt eine zu Tode führende Hämolyse. Es handelt sich um ein spezif. Serum. (C. r. soc. de biologie 87. 765—67. 22/7. [13/7.\*] 1922. Stockholm, Bakteriolog. Lab. des Staates.) LEWIN.

**Hans Davide, Hämolytisches Vermögen des antifibrinogenen Serums.** (Vgl. vorst. Ref.) In Ggw. von Komplement wirkt das Serum nicht hämolytisch. Meerschweinchenblut wird leichter hämolytisch auf Zusatz von Kaninchen- als auf Zusatz von Meerschweinchenkomplement. Das antifibrinogene Meerschweincheneserum hämolytisch auch Hammelblut. Fibrinogen gehört demnach zu den FORSSMANSCHEN heterologen Antigenen. (C. r. soc. de biologie 87. 767—68. 22/7. [13/7.\*] 1922. Stockholm, Bakteriolog. Lab. des Staates.) LEWIN.

**Hans Davide, Untersuchungen über antifibrinogenes Serum: Rolle des Fibrinogen.** (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte, aus welchen Bestandteilen des Blutes sich ein hämolyt. Serum herstellen läßt, und fand, daß nur die morpholog. Bestandteile in Frage kommen, die bei der Bereitung des antifibrinogenen Serums keine Rolle spielen. Es handelt sich also um spezif. Antikörper gegen Fibrinogen. (C. r. soc. de biologie 87. 769—70. 22/7. [13/7.\*] 1922. Stockholm, Bakteriolog. Lab. des Staates.) LEW.

**N. A. Bolt und P. A. Heeres, Über den Einfluß der Milz auf die roten Blutkörperchen.** Vergleichende Unterss. zwischen den Erythrocyten aus dem allgemeinen Kreislauf und den unmittelbar der Milzarterie entnommenen ergaben eine Herabsetzung der osmotischen Resistenz bei letzteren, woraus Vf. schließen, daß die Milz einen vorbereitenden Einfluß auf die Zerstörung der Erythrocyten hat. Mit physiolog. NaCl Lsg. gewaschene Milzerythrocyten zeigen die Resistenzherabsetzung nicht. Der Angriffspunkt der hämolyt. Funktion der Milz liegt also an der Oberfläche der Erythrocyten u. betrifft eine Senkung des Verhältnisses Cholesterin: Phosphatid. Die Resistenz der Milzerythrocyten gegenüber Saponinen ist erhöht, also anscheinend auch der Cholesteringehalt an der Oberfläche. Damit eine Erniedrigung des Quotienten Cholesterin: Phosphatid eintritt, muß die Steigerung der Menge u. Wirksamkeit des Phosphatids die Vermehrung des Cholesterins noch übertreffen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. 2259—66. 18/11. [August] 1922. Groningen, Physiol. Lab.) LEWIN.

**M. Breton und V. Grysez, Über die durch intracutane Injektionen lebender oder durch Wärme getöteter Mikroben hervorgerufenen Abwehr- und Immunitätserscheinungen.** Bei Kaninchen genügte die intracutane Einverleibung von Staphylokokken, Streptokokken, Coli- und Proteusbacillen, um zur B. von Präcipitinen,



Agglutininen und spezif. Antikörpern zu führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1306—8. 15/5. 1922.)\*

LEWIN.

C. Monserrat, O. Schöbl und L. E. Guerrero, *Das Gift der Philippinen-Cobra (Alupong) Naja, Naja Philippinensis*. Das Gift ist eine sirupartige, farblose opaleszierende Fl., die bei Trocknung im Vakuum gelbliche Flocken liefert. Die Schlange lieferte auf einmal beim Auspressen 0,052 g Trockensubstanz. Die minimale letale Dosis beträgt für das Meerschweinchen 0,0002 g pro kg Körpergewicht, für Kaninchen 0,0003 g, für Affen 0,00008, für Frösche 0,0005 g bei subcutaner Injektion. Die Giftigkeit ist weit höher als bei anderen Cobraarten. Für den Menschen liegt die letale Dosis bei etwa 0,00019 g pro kg Körpergewicht. Das haemolyt. Vermögen des Giftes ist etwas niedriger als das der anderen Cobragifte. Nicht haemolysiert werden Schaf-, Ziegen- u. Rinderblut. Die defibrinierten und gewaschenen Erythrocyten von Affen werden haemolysiert. Vom Pferde wurde ein Anticobraserum gewonnen, das Kaninchen schützte; bei Menschen ist die Wrkg. noch nicht untersucht worden. (Philippine Journ. of Science 17. 59—64. Juli. 1920.)

LEWIN.

Harry G. Johnson, *Streptococcus haemolyticus; eine kasuistische Studie*. In einem Falle von Bakteriämie und Septicämie wurde der Mikroorganismus aus den Exsudaten isoliert. Die Wrkg. eines Serums gegen den *Streptococcus haemolyticus* steht nicht einwandfrei fest; die Autovaccine war schädlich. (Philippine Journ. of Science 17. 91—96. Juli 1920.)

LEWIN.

Pedro T. Lantin, *Über verschiedene Methoden der Serumanwendung bei Bacillenruhr*. Die rectale Anwendung ist begrenzt. Die intravenöse Injektion wirkt unmittelbar und besser als die intramuskuläre, birgt aber eine gewisse Gefahr der Embolie. Sicherer ist die Kombination von rectaler und intramuskulärer Anwendung. (Philippine Journ. of Science 19. 629—41. Dezember 1921. Manila, Philipp. Gen. Hosp.)

LEWIN.

Josef Vorschütz, *Die Bakterienagglutination im erkrankten Blute*. Vf. berichtet über Verss., die für die an anderer Stelle (Ztschr. f. klin. Med. 94. 459; C. 1923. I. 212) dargelegte Ansicht sprechen. Die Hämagglutination erwies sich als identisch mit der Bakterienagglutination, abhängig von der Globulinkonz., verschwindet bei Aufbewahrung des Serums auf Eis, wobei die Globuline ausfallen. Typhöses Blut ergibt sowohl WIDALSche Rk. als auch rasche Hämagglutination. WIDALSche Rk. auf Typhus u. Ruhr tritt auch mit Seren von anderen Krankheiten ein, ist also für sich kein sicheres Diagnosticum. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 88. 394—401. 30/6. 1922. Köln, Med. Klin. der Univ.) SPIEGEL.

Walter Stern und Max Reiss, *Über das Verhalten der Blutlipide bei der Anaphylaxie des Hundes*. Nach der sensibilisierenden Injektion steigt der Lipidgehalt, im anaphylaktischen Shock sinkt er nach 10 Minuten. So dürfte sich die Ungerinnbarkeit des Blutes erklären. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 388—400. 18/10. [3/7.] 1922. Prag, Inst. f. allg. u. exp. Pathol.)

MÜLLER.

Hans Behrendt, *Untersuchungen über die Oberflächenspannung der Milch*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 128. 450; C. 1922. III. 203.) Unterss. an Frauen- u. Kuhmilch zeigten keine in Betracht kommenden Unterschiede in der Tropfenzahl zwischen Voll- und Magermilch, dagegen sehr beträchtliche Abnahme nach vollkommenem Enteiweißen. Die Oberflächenaktivität der Eiweißkörper bedingt fast den ganzen Unterschied zwischen W. u. Milch, der Rest wird auf gewisse Lipidstoffe und vor allem auf organ. Säuren bezogen. Die Steigerung der Oberflächenaktivität beim Schütteln (l. c.) findet sich nur bei Vollmilch. (Ztschr. f. Kinderheilk. 33. 209—17. 1922. Dortmund, Städt. Krankenh. u. Säuglingsheim; Ber. ges. Physiol. 15. 454—55. 27/12. 1922. Ref. BEHRENDT.)

SPIEGEL.

R. Bieling und R. Weichbrodt, *Untersuchungen über die Austauschbeziehungen*



*zwischen Blut und Liquor cerebrospinalis.* Vom Liquor ins Blut gelangen *corpuseuläre Elemente* (ungiftige Keime ohne Eigenbewegung und Druckerhöhung) relativ leicht. Von ins Blut gebrachtem *Eucupin* war das Halogenion im Liquor relativ reichlich nachzuweisen, das Alkaloid chem. nicht, immerhin aber durch die stärker baktericide Eigenschaft. *Agglutinine* können auch bei chron. Entzündung der Gehirngefäße mit Eiweiß- und Zellvermehrung im Liquor (Paralyse) nicht in diesen vom Blut aus eindringen, wohl aber bei akuter Entzündung (künstlicher Recurrensinfektion). (Arch. f. Psychiatrie u. Nervenkrankh. 65. 552—71. 1922. Frankfurt a. M., Univ. Höchst a. M., Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING; Ber. ges. Physiol. 15. 523. 27/12. 1922. Ref. EWALD.) SPIEGEL.

## 6. Agrikulturchemie.

**Ernesto Monaco**, *Über die Verwendung einiger Silicatgesteine zur Kalidüngung.* Vf. hat zahlreiche  $K_2O$ -haltige Silicatgesteine Italiens auf ihre Geeignetheit zur direkten  $K_2O$ -Düngung geprüft. Er macht letztere abhängig von der Löslichkeit des  $K_2O$  in  $W.$ ,  $CO_2$ -gesätt.  $W.$ ,  $NH_4NO_3$ -Lsg. u.  $CaSO_4$ -Lsg. Nach dem Ausfall seiner Unterss. sind als  $K_2O$ -Dünger unbrauchbar Trachit, Nephelingsgesteine und Phonolit, direkt brauchbar Sienit, nach geeigneter Vorbehandlung brauchbar Trachituff, Leucit u. Leucituff; auch die Mutterlaugen der Salinen u. der Staub der Zementöfen kommen in Frage. (Staz. sperim. agrar. ital. 55. 434—45. [Sept.] 1922. Genua.) GRIMME.

**R. S. Cunliffe**, *Düngeversuche mit Zuckerrohr.* Es werden die Vorteile planmäßiger und sachgemäßer Düngung hinsichtlich der Güte des Zuckerrohres und des Ernteertrages zusammenfassend an Hand von Verss. und wirtschaftlichen Darlegungen erörtert. (Sugar 24. 556—58. Oktober 1922.) RÜHLE.

**J. F. Illingworth**, *Fadenkäfer (Linear Bug) auf Zuckerrohr.* Vf. hat dieses Insekt (*Phoenacantha australica*, Kirkaldy) in Australien auf Zuckerrohrpflanzungen entdeckt, wo es sich den Verhältnissen angepaßt hat und von Zuckerrohrsaft nährt und droht, ein gefährlicher Schädling zu werden. Vf. beschreibt es an Hand mehrerer Abbildungen nach Bau und Lebensgewohnheiten, die Schäden, die es anrichtet, seine natürlichen Feinde und die zur Verfügung stehenden Abwehrmittel, wie Abbrennen der an die Zuckerrohrfelder angrenzenden Graskoppeln so früh als möglich in der trockenen Jahreszeit und Spritzen mit Na-Arsenit; letztere Maßnahme ist allerdings noch nicht ausreichend erprobt. (Sugar 24. 547—50. Oktober 1922. Queensland [Australien], Sugar Exp. Stat.) RÜHLE.

## F. Bibliographie.

**Forschungsarbeiten zur Metallkunde**, herausgegeben von **W. Guertler**. Heft 2, 4 u. 5. Berlin 1922. gr. 8. Mit Abbildungen.

Inhalt: Heft 2: **FREY, A.**, Über die Diffusion der Begleitelemente des technischen Eisens in festes Eisen. 30 SS. Mark 45. — Heft 4: **MEISSNER, L.**, Studien über ternäre Gemische mit Kupfer. 46 SS. mit 29 Figg. Mark 72. — Heft 5: **KREMAN, R. u. a.**, Das elektromotorische Verhalten binärer Legierungen. 20 SS. mit 8 Abbildungen. Mark 60.

**Fritscho, W.**, Untersuchung der festen Brennstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer flüchtigen Bestandteile. Essen 1922. 8. 100 SS. mit 11 Figuren. Mark 20.

**Funke, G. L.**, Onderzoekingen over de vorming van diastase door *Aspergillus Niger* van Tiegh. s'Gravenhage 1922. 8. VIII en 78 pg. Fl. 2.