

Chemisches Zentralblatt.

1923 Band I.

Nr. 16.

18. April.

(Wiss. Tell.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Jean Breully, Béhal und Pasteur, *Der Chemiker Louis Pasteur. (1822—95.)* Kurzer Abriß seines Lebens u. seiner wissenschaftlichen Tätigkeit aus Anlaß der Jahrhundertfeier seiner Geburt zu Dôle, im Jura, 27/12. 1822. (Breully.) — *Pasteur und die Synthese der Zucker.* Würdigung der Bedeutung seiner Arbeiten über die Spaltung der Racemstoffe durch Krystallisation, z. B. von Racemensäure nach Überführung in Alkaloidsalze, u. die Darst. opt.-akt. Zucker aus inaktiven Racematen durch Einw. von Bakterien, die nur eine der beiden opt. entgegengesetzt akt. Formen zersetzen. (Béhal.) — *Die Laboratorien und Pasteur.* Sie werden gefeiert als diejenigen Arbeitsstätten, die den phys. Wissenschaften erst Leben u. Fruchtbarkeit ermöglichen, ohne die nur unfruchtbare wissenschaftliche Spekulationen möglich wären, die nur durch den Vers. u. die Beobachtung bestätigt werden können. (Pasteur.) (Ind. chimique 10. 2. 10—11. Januar.) RÜHLE.

Ernst Cohen, *Louis Pasteur.* (Chem. Weekblad 19. 502—10. 25/11. [27/12.] 1922. Rotterdam. — C. 1923. I. 561.) LEWIN.

F. M. Jaeger, *Pasteurs erste Untersuchungen und deren Bedeutung für die moderne Chemie.* (Chem. Weekblad 19. 510—14. 25/11. 1922. Amsterdam. — C. 1923. I. 561.) LEWIN.

A. J. J. Vandeveld, *Louis Pasteur.* Bibliograph. Notizen über das Lebenswerk des Forschers. (Chem. Weekblad 19. 514—17. 25/11. 1922.) LEWIN.

A. J. J. Vandeveld, *Über das Werk von Louis Pasteur; einige Bücher über ihn.* Bibliograph. Angaben. (Chem. Weekblad 19. 517—18. 25/11. 1922. Gent.) LE.

A. J. Kluyver, *Randbemerkungen zur Liste der auf Pasteur Bezug nehmenden Schriften.* Einige bibliograph. Bemerkungen. (Chem. Weekblad 19. 519—24. 25/11. 1922. Delft.) LEWIN.

M. W. Beijerinck, *Pasteur und die Ultramikrobiologie.* Die Darst. nimmt besonders Bezug auf die D'HERELLEsche Lehre vom Bakteriophagen. (Chem. Weekblad 19. 525—27. 25/11. 1922. Gorssel.) LEWIN.

C. H. H. Spronck, *Die Bedeutung von Louis Pasteur für die medizinische Wissenschaft.* (Chem. Weekblad. 19. 527—34. 25/11. 1922. — C. 1923. I. 561.) LE.

L. Guillet, *Ernest Solvay (1836—1922).* Kurze Beschreibung des Lebenslaufes SOLVAYS. (Rev. de Métallurgie 19. 696—97. Nov. 1922.) DITZ.

K. Försterling, *Über das Leuchten der Atome.* Die Annahme, daß das Elektron beim Übergang von einer Quantenbahn zur anderen zur Zeit t_0 die Energie $h\nu$ abgibt, die sich dann während der Zeit $t_1 - t_0$ im Äther als Wellenbewegung verteilt, daß also die Strahlung während der Emissionszeit mit dem Elektron nicht mehr gekoppelt ist, widerspricht den Verss. STARKS über die elektr. Zerlegung der Spektrallinien, bei denen dann auch die unzerlegte Linie sichtbar gewesen sein müßte. Durch diese Verss. ist also die kontinuierliche Energieabgabe des Elektrons an den Äther bewiesen. Für die Emission in Form einer Kugelwelle besteht jetzt jedoch die Schwierigkeit, daß nach den Annahmen der Quantentheorie $\nu \leq \omega$, beim BOHRschen Atommodell indessen zu Anfang $\nu > \omega$ ist. (Ztschr. f. Physik 10. 387—92. 13/9. [29/7.] 1922. Jena.) RICHTER.

Ernst Murmann, *Versuche zur Trennung von Elementen und Isotopen durch Diffusion*. Durch Verss. mit einem Gemische von Ni- u. Co-Chlorid, sowie je mit U, Cl u. Li wurde der prakt. Beweis erbracht, daß zwar verschiedene Elemente sich durch Diffusion leicht teilweise trennen lassen, daß aber Isotopen sich bei der Diffusion nicht verschieden verhalten. Die Erklärung dafür ist, daß die Atome verschiedener Elemente verschiedene Räume erfüllen, die der Isotopen aber gleiche, u. daß die Ionenbeweglichkeit nur abhängig ist vom Atomvolumen, nicht aber vom At.-Gew. (Österr. Chem.-Ztg. 26. 14—15. 1/2. Pilsen.) RÜHLE.

Thomas Blackadder, *Der Kolloidbegriff*. Erörterungen über den Begriff u. das Wesen des kolloiden Zustandes. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 54 bis 60. Febr.) LAUFFMANN.

Emile Mühlestein, *Über die Bahnen der α -Teilchen auf der photographischen Platte*. (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 44. 63. 46. 48. [5] 2. 240. 423.) Nach einer ausführlichen Übersicht über die photograph. Wrkg. der α -Strahlen wird ein Verf. zur Herst. guter Radiographien beschrieben, darin bestehend, daß man die mit radioaktiven Partikeln infizierte Platte während der Exposition unter Hg aufbewahrt. Man erhält dann kreisförmige „Halos“, deren Radius für RaC 50,0 μ , für Po 27,7 μ beträgt, entsprechend dem Verhältnis der Reichweiten in Luft. Bei Platten mit dicker Schicht entstehen halbkugelförmige Halos. Durch Verss. an sehr dünnen Schichten wird wahrscheinlich gemacht, daß jedes von den α -Strahlen getroffene AgBr-Korn entwickelbar wird. Es wird eine Methode zur photographischen Zählung der von einer Strahlenquelle ausgesandten α -Teilchen angegeben; genaue Resultate können jedoch nur mit ganz einwandfreiem Plattenmaterial erhalten werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 4. 38—64. Jan.-Febr. 1922. [Juni 1921.] Neuchâtel, Univ.) RICHTER.

E. Schlechter, *Einfluß der Entwicklungsweise und Wirkung des Verstärkerschirmes auf die photographische Platte bei Röntgenstrahlen*. Zum Unterschied von älteren Arbeiten wurden diese Verss. mit homogener Strahlung unternommen, welche sekundär erregt wurde. Als Entwickler wurden immer unter den gleichen Bedingungen Metol-Hydrochinon, Adural u. Glycin-Kurz verwendet. Bei vorgeschriebenem Entwicklungsgang hat die chem. Natur der Entwicklersubstanz auf den charakterist. Verlauf der Schwärzung nur unbedeutenden Einfluß. Eine Temperaturerhöhung steigert nur bei Glycin die Entwicklungsgeschwindigkeit. Für verschiedene Verstärkerfolien wurde der Folienfaktor $V = \frac{t_0}{t_m}$ (t_0 = Expositionszeit ohne, t_m = mit Verstärkerschirm) u. dessen Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt. Es zeigte sich mit zunehmender Wellenlänge ein linearer Abfall von V bis $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$ (Anregung des AgBr), dann ein sprunghafter Anstieg u. dann abermals ein weiteres lineares Abfallen von V . Eine Aufnahme einer Schwärzungskurve mit Verstärkerschirm zeigt im Vergleich zu einer Röntgenschwärzungskurve, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurde, daß sie im Gegensatz zu letzterer einen deutlichen Schwellenwert besitzt. Der Folienfaktor ist von der Intensität abhängig. Für kleine Intensitäten weist V niedrigere Werte auf als für hohe. Bei einer vier-, bzw. neunfachen Intensität ist z. B. die Verstärkerwrkg. um 14,6, bzw. 18,5% größer. Direkte Messungen der Fluoreszenz der Verstärkerschirme zeigten einen linearen Anstieg der Fluoreszenzintensität mit der Röntgenintensität. Aus dem BUNSENSchen u. SCHWARZSCHILDSchen Schwärzungsgesetz ergibt sich eine Beziehung, welche die Abhängigkeit der Verstärkerwrkg. von der Intensität ergibt. (Physikal. Ztschr. 24. 29—35. 15/1. 1923. [6/12. 1922].) BECKER.

William Arthur Bone und William Arthur Haward, *Verbrennung von Gasen unter hohem Druck*. Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit einer früheren

(vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 100. 67; C. 1922. I. 82) der Vff. (Gas Journ. 156. 619. Gas- u. Wasserfach 66. 39—41. 20/1.)

RASSFELD.

B. Anorganische Chemie.

A. Bouzat, *Über eine Klasse von wenig beständigen Hydraten, genannt Gashydrate*. Die Zahl der in ihnen enthaltenen Mol. H_2O ist gleich $(Q - q)/E$ Erstarrungswärme des W., wo Q die Bildungswärme aus fl. W., q die Bildungswärme aus Eis bedeutet. Die Rechnung ergibt für die Hydrate von Cl_2 , Br_2 u. SO_2 die schon von VILLARD (Ann. Chim. et Phys. [7] 11. 383; C. 97. II. 241) angenommenen Formeln mit $6H_2O$. Die Zus. dieser Hydrate scheint auf die Existenz von Molekülen $(H_2O)_6$ im W. hinzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 253—55. 22/1. [3/1.*].)

RICHTER.

H. S., *Über einige physikalische Eigenschaften des Schwefeltrioxyds*. Es werden die Ergebnisse neuerer Arbeiten besprochen, die neue Aufschlüsse über die physikal. Eigenschaften des SO_2 -u. besonders über die Existenz der beiden Formen α u. β geben. (Ind. chimique 10. 11—13. Januar.)

RÜHLE.

R. de Forcrand, *Über die Hydrate von Krypton und Argon*. Die Tension von *Kryptonhydrat* ergab sich bei 0° zu 14,50, beim krit. Punkt $+12^\circ$ zu 45,19 Atmosphären. Bildungswärme $+14,712$ Cal. Eine Tension von 760 mm wird bei $-24,8^\circ$ erreicht. Daraus berechnet sich die Zus. $Kr + 5H_2O$. Die Tension von *Argonhydrat* (vgl. VILLARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 377) beträgt bei $+0,2^\circ$ 98,5 Atmosphären, die Bildungswärme $+14,885$ Cal. Einer Tension von 760 mm entspricht eine Temp. von $-39,2^\circ$. Dies ergibt die Zus. $A + 5,5H_2O$. Die Genauigkeit der Messungen läßt eine Entscheidung zwischen 5 u. $6H_2O$ nicht zu. Die angegebenen Daten lassen vermuten, daß *Xenonhydrat* in seiner Beständigkeit den Hydraten von H_2S , Cl_2 u. SO_2 vergleichbar sein wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 355—58. 5/2. [29/1.*].)

RICHTER.

Hans Küstner und **H. Remy**, *Die Struktur des Siliciums*. (Vgl. KÜSTNEE, Physikal. Ztschr. 23. 257; C. 1923. I. 10.) Folgende Si-Präparate zeigen die gleiche, von DEBYE u. SCHERRER (Physikal. Ztschr. 17. 277; C. 1916. IV. 542) angegebene Diamantstruktur: 1. „graphitförmiges Si“, 97,3% Si, 2,7% SiO_2 , 2. braunes Si, 70% Si, 30% SiO_2 , 3. sog. „graublau Modifikation“, 89% Si, 11% SiO_2 , 4. graubraunes Si, 79% Si, 21% SiO_2 . Das nach GATTERMANN-WINKLER hergestellte „amorphe“ Si, 28% Si, 72% SiO_2 , zeigte Übereinstimmung mit dem Röntgenogramm des natürlichen gepulverten Quarzes. Anschließend wurde die genaue Gitterkonstante des Si zu $a = 5,4204 \pm 0,00016$ Å. bestimmt. Dieser Wert stimmt mit den Messungen GERLACHS (Physikal. Ztschr. 23. 114; C. 1922. I. 1090) gut überein. (Physikal. Ztschr. 24. 25—29. 15/1. 1923. [1/10. 1922.] Göttingen, Univ., Allgem. Chem. Inst. u. I. Physikal. Inst.)

BECKER.

Fritz Haber, *Über die Darstellung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff*. Nobelvortrag. Vf. gibt die Gesichtspunkte, welche bei seinen langjährigen Arbeiten über die NH_3 -Synthese maßgebend waren. (Naturwissenschaften 10. 1041 bis 1049. 8/12. 1922. Berlin-Dahlem.)

BECKER.

A. Guntz und **Benoit**, *Über die Verbrennungswärme der Erdalkalimetalle*. Durch Best. der Wärmetönung beim Lösen der reinen Metalle in verd. HCl wurden folgende Oxydationswärmen ermittelt: Ca $+152,7$ Cal., Sr $+141,80$ Cal., Ba $+134,04$ Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 219—20. 22/1.*)

RICHTER.

M. de Broglie und **J. Cabrera**, *Über das K-Absorptionsspektrum des Elements 72 (Keltium)*. In verschiedenen Zr-haltigen Materialien wurde eine schwache, aber deutliche Bande bei $0,1905$ Å. gefunden, die darauf hinweist, daß das neue Element in diesen Prodd. zu einigen % vorhanden war. Für Yb ($N = 70$) fällt die K-Grenze

auf 0,2024 Å., für Lu ($N = 71$) auf 0,1961 Å. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 433—34. 12/2.*)

RICHTER.

H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, Vorgänge bei der Dehnung von Zinkkrystallen. I. Mitteilung. Allgemeine Beschreibung der Erscheinung und Untersuchungsmethoden. Vff. haben nach der Methode von CZOCHRALSKI drahtförmige Einkristalle aus Zn, Sn, Bi, Cd, Al, Pb hergestellt u. das Verh. der Zn-Krystalle beim Dehnen näher untersucht. Die Herst. erfolgte durch langsames (0,1—0,2 mm/sec) Ziehen aus der etwa 8° über den F. erhitzten Schmelze. Man kann zweierlei Arten von Drähten erhalten: dehnbare u. undeuhbare. Erstere besitzen eine sehr niedrige Elastizitätsgrenze u. lassen sich bei n. Temp. auf das 6fache, bei 180° bis auf das 17fache dehnen; bei der Temp. der fl. Luft sind sie undeuhbar. Die undeuhbaren Zinkdrähte dehnen sich auch bei n. Temp. nur um wenige Prozent, u. zwar sprungweise unter Knacken. Dehnbare Drähte von kreiszylindr. Querschnitt wandeln sich beim Dehnen in flache Bänder um, die von charakterist. ellipsenförmigen Gleitlinien bedeckt sind. Diese Gleitlinien sind die Spuren derjenigen Krystallflächen in der Mantelfläche, welche sich beim Flachdehnungsvorgang als Gleitflächen betätigen. Die Gleitlinien ließen sich u. Mk. vermessen, wodurch die Lage der Gleitfläche im gedehnten Band bestimmbar wurde. Eine zweite Schar typ. Gleitlinien rührte von der Gleitung entlang einer anderen Krystallfläche her u. trat als schiefe Streifung auf den Bändern auf. Die Einkrystallnatur der verwendeten Drähte erwies sich am besten durch Reißen in fl. Luft, wobei man glatte glänzende Krystallflächen als Reißstellen erhält. Die Umorientierung des Krystallgitters in den Drähten bei der Dehnung wurde röntgenograph. verfolgt. Es wird eine Methode angegeben, wie man mit Hilfe monochromat. Drehdiagramme die Orientierung des Gitters relativ zur Drahtachse durchführen kann. Zum Schluß wird eine Zusammenstellung aller Indizien gegeben, welche die Einkrystallnatur der verwendeten Drähte sicherstellen, wobei auch metallograph. Methoden herangezogen wurden. (Ztschr. f. Physik 12. 58—77. 9/12. [18/7.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.)

MARK.

H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, Vorgänge bei der Dehnung von Zinkkrystallen. II. Mitteilung. Quantitative Festlegung des Dehnungsmechanismus. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird untersucht, auf welche Weise sich das Gitter bei der Dehnung umstellt u. wie aus den dabei maßgebenden geometr. kristallograph. Beziehungen die verschiedenen, den Dehnungsvorgang begleitenden Erscheinungen (Flachdehnung, Gleitlinien) verständlich werden. Man hat hierzu die Ausgangslage des Gitters im dehnbaren Draht, sowie seine Endlage im gedehnten Band festzustellen; das erstere gelingt durch Vermessung der Reißfläche, die man erhält, wenn man einen dehnbaren Draht in fl. Luft reißt; die Endlage erhält man durch Vermessung der Gleitellipsen am Bande. Beide Feststellungen ließen sich röntgenograph. kontrollieren. Es ergab sich, daß diese Reißfläche mit der Gleitfläche ident. u. die Basis des hexagonalen Zinkgitters ist. Die Ausgangslage unterscheidet sich von der Endlage dadurch, daß der Winkel, den die Basis mit der Drahtachse bildet, in der ersteren größer ist als in der letzteren: Beim Dehnen stellt sich die Gleitfläche längs der Drahtachse. Man gelangt auf Grund dieser Feststellungen zu folgender Auffassung des Dehnungsmechanismus: Unter dem Einfluß der angelegten Spannung bilden sich in dem Draht Gleitschichten aus, die von der Basisfläche gebildet werden. Entlang dieser Flächen erfolgt Abgleitung in einer kristallograph. bestimmten Richtung. Unter dem weiteren Einfluß der dehrenden Kraft biegen sich die abgeglittenen Gleitschichten um u. gelangen so in die für das gedehnte Band charakterist. Endlage. An der Photographie eines Holzmodells wird dieser Vorgang in schemat. Weise anschaulich gemacht. Aus ihm folgen eine Reihe geometr. Beziehungen, welche die für den Ausgangsdraht charakterist. Größen mit

den Dimensionen des Enddrahtes verknüpfen; sie werden alle quantitativ geprüft u. stützen durch ihre Übereinstimmung mit dem Experiment die Richtigkeit der vorgeschlagenen Anschauung. Als Richtung der Ableitung wurde die Richtung [1010]-Kante von Basis- u. Prismenfläche I. Art festgestellt. Es kann sich außer der Basisfläche auch noch die Prismenfläche I. Art als Gleitfläche betätigen. Diese Gleitung führt zu einer zweiten Art der Dehnung, zur „Nachdehnung“, welche nach vollendeter Flachdehnung häufig einsetzt. Hierbei ist die Gitterumorientierung dadurch charakterisiert, daß sich die Prismenfläche längs der Drehachse einstellt.

Die Längseinstellung beider als Gleitebenen auftretenden Flächen (Basis u. Prisma I. Art) ist nicht eine exakte, vielmehr ist der sich einstellende Endwinkel temperaturabhängig u. erreicht bei 200° etwa 2°; bei niedriger Temp. ist er größer. Das Vorhandensein einer kristallograph. bestimmten Gleitrichtung hat zur Folge, daß in der Gleitfläche sich auch eine ganz bestimmte Richtung längs der Drahtachse stellt. (Ztschr. f. Physik 12. 78—110. 9/12. [30/9.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) MARK.

H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, *Vorgänge bei der Dehnung von Zinkkristallen*. III. Mitteilung. *Beziehung zur Faserstruktur und Verfestigung*. (Vgl. vorst. Ref.) Daß der Flachdehnungsmechanismus keine singuläre Eigenschaft des Zinks ist, wird dadurch bewiesen, daß er auch bei Sn, Bi, Al und Pb beobachtet wurde. Überträgt man nun die an den Einkristallen gemachten Erfahrungen auf polykristallines Material, so gelangt man zu einer Erklärung des Entstehens der Faserstruktur, wenn man die Annahme macht, daß bei Dehnung des polykristallinen Materials die Einzelkristalle mitgedehnt werden. Beim Recken polykristalliner Drähte stellen sich nämlich kristallographisch wichtige Richtungen längs der Dehnungsrichtung ein, tun also dasselbe, was bei Einkristallen die Gleitrichtung tut: man wird also annehmen müssen, daß die „paratropen“ Richtungen gedehnter polykristalliner Drähte die Gleitrichtungen sind. Für die bei der Dehnung auftretende Verfestigung scheint die Umorientierung des Gitters keine allgemeine Rolle zu spielen, vielmehr haben Vf. beobachtet, daß durch Ablaufen des Dehnungsvorganges eine Verknüpfung der Gleitflächen eintritt, welche eine Störung des Mechanismus und damit eine Verfestigung zur Folge haben kann. (Ztschr. f. Physik 12. 111—116. 9/12. [30/9.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) MARK.

H. Mark, *Vorgänge bei der Dehnung von Zinkkristallen*. Nach einer Arbeit gemeinsam mit M. Polanyi u. E. Schmid. Auszug aus der in den 3 vorstehenden Referaten mitgeteilten Arbeit. (Physikal. Ztschr. 23. 523—526. 15/11. 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) MARK.

V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, *Die Kristallstruktur natürlicher und synthetischer Oxyde von Uran, Thorium und Cerium*. Es werden Uranpecherz, Brögerit, Cleveit, Thorianit sowie die reinen Oxyde UO_3 , U_3O_8 , UO_2 , ThO_2 u. CeO_2 nach der DEBYE-SCHERRER- u. LAUESchen Methode untersucht. Die Dioxyde sind isomorph. Die Metallatome sind in einem regulären flächenzentrierten Gitter, die O-Atome wahrscheinlich im $CaFe_2$ -Gitter angeordnet. Die Kantenlängen sind: UO_2 5,47, ThO_2 5,61, CeO_2 5,41 Å. Die Struktur des U_3O_8 ist vom UO_2 wesentlich verschieden u. nicht regulär. UO_3 konnte nur amorph erhalten werden. Die Mineralien zeigten sämtlich Kristallstruktur. Sie entsprechen isomorphen Mischungen von UO_2 , ThO_2 , CeO_2 u. eventuell PbO_2 (Uranblei). Sie gehören demnach nicht zur Spinelgruppe. Die Kantenlängen sind: Thorianit 5,57, Brögerit 5,47, Cleveit 5,47 Å. LAUESche Aufnahmen an Brögerit u. Thorianit zeigen, daß das Mineral die kristalline Substanz in einheitlicher Orientierung enthält. Es zeigt sich eine Verzerrung der einzelnen Punkte, als sei der Kristall aus subparallelen Teilen zusammengesetzt. Cleveit wird durch Glühen zu U_3O_8 umgesetzt, während Brögerit

auch nachher die Struktur des UO_2 besitzt. Uranpecherz enthält die kristalline Substanz in sehr fein verteilter Zustand (10^{-4} — 10^{-7} cm). Die U-Atome bilden flächenzentrierte Würfel (5,42—5,45 Å.). Da die Mineralien einen Überschub an UO_2 enthalten, UO_2 aber das Grundgitter bildet, nimmt Vf. an, daß der Überschub an O_2 über die Formel RO_2 als feste Lsg. im Mineral enthalten ist. Die Frage, wie sich diese überschüssigen O-Atome im Gitter einordnen, kann nicht beantwortet werden. Einen Analogiefall bildet die isomorphe Vertretung des CaF_2 durch YF_2 im *Yttriofluorit*. Hier wird jedes Ca-Atom durch ein Y-Atom ersetzt. Für das dritte F-Atom müssen aber neue, noch unbekannte Punktlagen geschaffen werden. ($\alpha = 5,49$ Å.) Bemerkenswert ist, daß Brögerit, wo infolge des Alters jedes achte U-Atom in Pb umgewandelt ist u. soviel He-Atome frei wurden, als das Gitter U-Atome enthält, noch die ursprüngliche Gitteranordnung zeigt. Als Anhang ist eine röntgenspektroskop. Analyse des CeO_2 nach HADDING (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 195; C. 1923. I. 148) wiedergegeben, indem es auf eine Cu-Antikathode gebracht u. mittels eines Spektrographen mit Steinsalzgitter das Spektrum aufgenommen wurde. Von den Metallen der Ce-Gruppe war nur Nd in Spuren vorhanden. (Videnskapsselskapets Skrifter. Mat. Naturv. Klasse 1923. 5—48. 19/1.* Sep. v. Vf.)

BECKER.

L. W. Mc Keehan, *Die Krystallstruktur des Wismuts*. Neue röntgenspektrometr. Unters. des metall. Bi. (Journ. Franklin Inst. 195. 59—66. Jan. Amerikan. Telephone- u. Telegraphen Ges. u. Western Electric Comp.)

BISTER.

A. Catalan, *Über die Struktur der Bogenspektren des Molybdäns, Selens und des Chroms*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 84; C. 1923. I. 887.) Mo zeigt ein äußerst kompliziertes Spektrum, für welches ein Schema gegeben wird. Bei Se u. Cr tritt analog den übrigen Elementen der VI. u. VII. Gruppe des period. Systems eine diffuse fünffache Form u. ein, aus 9 Linien bestehendes diffuses Triplet auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 247—48. 22/1.*)

BECKER.

St. Procopiu, *Die Bogenspektren der Metalle in verschiedener Umgebung und im Vakuum*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 217; C. 1923. I. 1007.) Analog dem Hg wurden auch die Bogenspektren von Cu, Au, Zn, Cd, Mg, Ca, Al in W.-Leuchtgas u. H_2 sehr verbreitert, während die Termen höherer Ordnung sehr geschwächt sind oder vollständig verschwinden. In N_2 ist das Spektrum beständig. Es treten eine größere Anzahl von Linien auf als in Luft. Dagegen ist das Funkenspektrum in N_2 geschwächt. Im Vakuum, besonders zwischen 1—15 mm, sind die Bogen aller Metalle sehr beständig. Die besten Terme sind intensiver als in Gasatmosphären. Desgleichen sind die Funkenspektren im Vakuum sehr intensiv. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 385—88. 5/12.* 1922.)

BECKER.

G. Gire, *Über die Dissoziation des Kaliumchloroiridats*. Die Dissoziationsdrucke wurden wie früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1700; C. 1923. I. 27) zwischen 574° u. 844° gemessen. Bei 774° schm. das entstandene KCl. Dementsprechend lassen sich die Resultate durch 2 Gleichungen für die Temperaturgebiete oberhalb u. unterhalb 774° wiedergeben. Die Differenz der aus den Gleichungen für 774° errechneten Reaktionswärmen $42,46 - 37,54 = 4,92$ Cal. muß gleich der Schmelzwärme des KCl sein. Der experimentell ermittelte Wert ist nach SHEMITSCHUSHNY u. RAMBACH (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 65. 424; C. 1910. I. 1108) 4,69 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 241—44. 22/1.*)

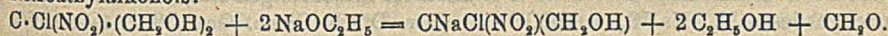
RICHTER.

D. Organische Chemie.

Raymond Delange, *Der Geruch und seine Beziehungen zur Molekularstruktur*. In einem Vortrage bespricht Vf. in eingehender Weise die allgemeinen Bedingungen, die den Geruch organ. Verbb. begünstigen, die verschiedenen Verss., die von HENNING, ZWARDEMAKER etc. unternommen worden sind, die Gerüche in ver-

schiedene Klassen einzuteilen, die Mengen, die zur Hervorbringung des Geruchsempfindens notwendig sind etc. Er geht dann über zu den Beziehungen, die zwischen den physikal. Eigenschaften einer Verb. festgestellt worden sind, u. schließlich behandelt er in ausführlicher Weise die *Beziehungen, die zwischen der chem. Konst. u. der Geruchswirkg.* organ. Verbb. ermittelt worden sind (odorophore Gruppen etc.). Er versucht es, allgemeine Regeln für diese Beziehungen aufzustellen, legt aber dar, wie alle diese Verss. von geringer Tragweite sind, weil, wie bekannt, alle aufgestellten Regeln in anderen Einzelfällen wieder Gegenteiliges ergeben, so daß es unmöglich ist, zu einer allgemeinen Formulierung auch nur in bestimmten Körperklassen zu gelangen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 589—630. Juli. [25/2.] 1922.) HESSE.

Rudolf Wilkendorf und **Max Trénel**, *Zur Kenntnis aliphatischer Nitroalkohole. Über den Abbau des Nitrotrimethylenglykols.* Aus der von SCHMIDT u. WILKENDORF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 393; C. 1919. III. 125) erhaltenen Na-Verb. des 2-Nitrotrimethylenglykols kann bei Ersatz des Na durch Cl oder Br mit Hilfe von C_2H_5ONa Formaldehyd abgespalten werden unter B. von Derivv. des Nitroäthylalkohols:



Um eine Wiedervereinigung des HCHO u. des beim Ansäuern entstehenden 2-Chlor-2-nitroäthanol zu verhindern, muß durch Zugabe von Nitromethan oder Chlornitromethan HCHO gebunden werden. Findet die Zugabe von Nitromethan in stark alkal. Lsg. statt, so entsteht aus ihm u. HCHO Natriumnitrotrimethylenglykol. Wird aber in äth. Lsg. ohne Alkali gearbeitet, so entsteht 2-Chlor-2-nitropropan diol-(1,3), also das Ausgangsmaterial, nach der Gleichung:

$CNaCl(NO_2)(CH_2ONa) + CH_2O + CH_3NO_2 = CCl(NO_2)(CH_2OH)_2 + CH_2NaNO_2$, u. aus CH_2NaNO_2 u. CH_2O daneben noch das Na-Salz des 2-Nitrotrimethylenglykols; beim Ansäuern erhält man hieraus also 2-Chlor-2-nitroäthanol u. 2-Nitrotrimethylenglykol, deren Trennung am besten durch Wasserdampfdest. geschieht, wobei ersteres übergeht. Aus den Mono- oder Dichlor- bezw. Bromverb. kann man Halogen katalyt. abspalten unter B. von 2-Nitroäthanol, das sich durch katalyt. Red. nicht in 2-Aminoäthanol, sondern in 2-Hydroxylaminoäthanol umwandelt. Aus 2,2-Dichlor-2-nitroäthanol auch das letzte HCHO abzuspalten gelang nicht.

Experimentelles. *Natrium-2-chlor-2-nitroäthanol*, $C_2H_4O_2NClNa$, + $2CH_3OH$, B. einer analysenreinen Verb. erfolgt am besten durch Abbau von 2-Chlor-2-nitropropan diol mit CH_3OH (bei 26°) u. Ausfällen des Prod. mit Ä., reagiert stark alkal., verpufft lebhaft in der Flamme, durch konz., bisweilen schon durch verd. H_2SO_4 Zers. unter Flammerscheinung u. Kohleabscheidung; verknistert beim Reiben im Mörser unter Braunfärbung, ist sehr hygroskop. u. färbt sich an Luft gelb bis braun; wss. Lsg. mit $FeCl_3$ rotbraun, in HCl-haltigen Ä. suspendierte Verb. färbt sich himmelblau; ll. in W., l. in CH_3OH , swl. in A., unl. in Ä. Wird statt $CH_3ONaC_2H_5ONa$ zur Zers. genommen, so erhält man die Na-Verb. stets HCHO-haltig; bei Anwendung von Nitromethan zum Binden des HCHO daneben 2-Chlor-2-nitropropan diol. — *2-Chlor-2-nitroäthanol*, $C_2H_4O_2NCl$, aus der Suspension des vorigen in Ä. durch Zers. mit 2 Mol. Oxalsäure, Kp_{15} 98—99° (Ölbad 120°), als Rückstand bei der Dest. hinterbleibt 2-Nitrotrimethylenglykol, $C_3H_7O_2N$, F, 56°. Das durch Dest. erhaltene Chlornitroäthanol wird zur Reinigung mit Wasserdampf dest., Kp_{15} 103°. Einfacher erhält man die Verb. nach folgendem Verf.: 31 g 2-Chlor-2-nitropropan diol-(1,3) in 120 ccm W. mit 60 g 50%ig. KOH versetzt u. 6 g Nitromethan zugefügt. In der Kälte mit Eg. neutralisieren u. 1 Stde. mit Ä. extrahieren, darauf Ätherlsg. fraktionieren. Das Chlornitroäthanol hat Kp_{15} 94—95°. Ausbeute 70—80%. Die Verb. wird auch erhalten aus HCHO-Lsg. u. Chlornitromethan in alkal. Lsg., wobei jedoch erhebliche Mengen 2-Chlor-2-nitropropan diol gebildet

werden. — *Acetylcster des 2-Chlor-2-nitroäthanol*, $C_4H_6O_4NCl$, Kp_{18} 101—102°, farbloses Öl, unl. in W., stechender, senfähnlicher Geruch. — *2,2-Dichlor-2-nitroäthanol*, $C_2H_3O_2NCl_2$, durch Chlorieren von Natriumchlornitroäthanol in Ä., wird durch Wasserdampfdest. gereinigt. Kp_{13} 88—89°, Öl. — *Acetylcster*, $C_4H_5O_4NCl_2$, Kp_{28} 105°. — *Natrium-2-brom-2-nitroäthanol* aus 2-Brom-2-nitropropandiol-(1,3) mit C_2H_5ONa unter Zufügen von Bromnitromethan. — *2-Brom-2-nitroäthanol*, $C_2H_4O_3NBr$, Kp_{15} 113°. *Acetylcster*, $C_4H_6O_4NBr$, Kp_{20} 110—111°. — *2,2-Dibrom-2-nitroäthanol*, B. aus der Na-Verb. von 2-Brom-2-nitroäthanol (analog der Cl-Verb.) u. Br. Kp_{16} 121°. — *Acetylcster des 2,2-Dibrom-2-nitroäthanol*, $C_4H_5O_4NBr_2$, Kp_{28} 105—106°. — *2-Nitroäthanol*, $C_2H_5O_3N$, durch Hydrierung von Mono- oder Dichlornitroäthanol sowie der Monobromverb. in W. + Pyridin mit palladiertem $BaSO_4$; Kp_{10} 102°. — *2-Hydroxylaminoäthanoloxalat*, $C_6H_{16}O_8N_2$, durch katalyt. Hydrierung des vorigen bei Ggw. von Oxalsäure, aus A. F. 121—123° (Zers.), Erweichen bei 119°, unl. in Ä. u. Chlf., ll. in W. Durch Zufügen von $Ba(OH)_2$ wird die freie Hydroxylaminoverb. erhalten, als alkal. reagierender Sirup, der FEHLINGSche Lsg. bereits in der Kälte reduziert, l. in A., swl. in Ä. — Abbau des 2,2-Dichlor-2-nitroäthanol mit CH_3ONa ergab einen sich stürm. unter B. von $NaCl$ u. CO zers. lachsfarbigen Nd., daneben wurden nachgewiesen N_2 , $NaNO_2$ u. $HCOONa$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 611—20. 7/3. [17/1.] Berlin-Dahlem, Pharmazeut. Inst. d. Univ.) HABERLAND.

Adolf Franke und Otto Liebermann, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere diprimäre Glykole. Nachdem FRANKE u. LIEBEN (Monatshefte f. Chemie 35. 1431; C. 1915. I. 303) den Übergang von diprimären 1,6-, 1,8- u. 1,10-Diolen in 1,5-Oxyde festgestellt haben, war die Unters. eines Glykols mit ungerader C-Atomzahl von Interesse. Durch Red. des Azelainsäureesters wurde das *Enneamethylglykol*, $HOH_2C \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_2OH$, u. aus diesem das *1,5-Oxidnonan* (I.) gewonnen, denn es wird durch Oxydation wie die früher untersuchten Oxyde (vgl. FRANKE u. LIEBEN, Monatshefte f. Chemie 43. 225; C. 1923. I. 815) an der durch | bezeichneten Stelle zu Bernsteinsäure u. n-Valeriansäure aufgespalten. — Um die erwähnte Gesetzmäßigkeit auch an einem Glykol mit möglichst langer C-Kette festzustellen, haben Vff. durch Elektrolyse von Kaliumäthylsebacinat, $C_2H_5O_2C \cdot (CH_2)_8 \cdot COOK$, *n-Hexadecandicarbonsäureester*, $C_2H_5O_2C \cdot (CH_2)_{16} \cdot CO_2C_2H_5$, u. aus diesem durch Red. das *1,18-Octodecandiol*, $HOH_2C \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_2OH$, dargestellt. Letzteres wurde in das *1,5-Oxidooctodecan* (II.) übergeführt, wie durch die Oxydation mit ziemlicher Sicherheit bewiesen werden konnte.



I.

O

II.

O

Versuche. *1,5-Oxidnonan*, $C_9H_{18}O$ (I.). Azelainsäure wird durch HCl in A. in den Diäthylester (Kp_{15} 175°) übergeführt. Ausbeute 80%. 20 g desselben werden nach BOUVEAULT u. BLANC (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1876. 137. 60; C. 1903. II. 418. 551) mit 40 g Na in 450 g sd. Amylalkohol reduziert. Ausbeute an Enneamethylglykol ca. 50%. Kp_{14} 169°, F. 46° (vgl. SCHEUBLE u. LÖBL, Monatshefte f. Chemie 25. 1085; C. 1904. II. 1697). Der dazu nötige absol. trockene Amylalkohol wird am besten durch sorgfältige Fraktionierung nach Entfernung der Hauptmenge W. mittels Pottasche unter Verwerfung der unter 128° sd. Anteile gewonnen. 6,5 g Glykol werden in 75 g konz. H_2SO_4 gel. u. nach einigen Stdn. 70 g Eis zugesetzt, dann mit Dampf dest., das Destillat ausgeäthert, der Ä.-Rückstand über Na dest. Ausbeute an 1,5-Oxidnonan ca. 3 g. $Kp.$ 175—177°. — Die Oxydation geschieht mit einem kleinen Überschuß $KMnO_4$. Nach einwöchigem Stehen wird einige Stdn. auf 40° erwärmt. Die rohen Säuren werden mit Dampf dest. Im nicht flüchtigen Anteil befindet sich neben wenig Oxalsäure hauptsächlich Bernsteinsäure, im flüchtigen Anteil etwas Essigsäure u. hauptsächlich n-Valeriansäure.

n-Hexadecandicarbonsäureester, $C_{24}H_{48}O_4$. Das Kaliumäthylsebacinat wird nach BROWN u. WALKER (LIEBIGS Ann. 261. 107. 274. 41) mit gewissen Abänderungen dargestellt u. elektrolysiert. 1,5 Teile Salz in 1 Teil W., anfangs 3, dann 5, zum Schluß wieder 3 Amp., Temp. nicht über 40°. Das Prod. wird in Ä. aufgenommen u. im Vakuum fraktioniert. Der unter 12 mm bei 240° übergelende Anteil ist das gesuchte Prod., F. 43° aus A., Ausbeute 18—25%. In den niedriger sd. Fraktionen wurden Sebacinsäureester, Kp. 309°, u. Nonensäureester, $CH_3 \cdot CH \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2 C_2 H_5$, Kp. 226—228°, festgestellt. — 1,18-Octodecandiol, $C_{18}H_{38}O_2$. Durch Red. der vorigen rohen Verb. wie oben. Ausbeute 8 g aus 40 g. Krystallin. M., Kp.₁₈ 238°, F. 92°. Wird mit $KMnO_4$ zu *n*-Hexadecandicarbonsäure, F. 118°, oxydiert (BROWN u. WALKER). — 1,5-Oxidooctodecan, $C_{18}H_{36}O$ (II). 5 g der vorigen Verb. werden in 70 g konz. H_2SO_4 gel., nach einigen Stdn. mit der gleichen Menge Eis versetzt u. mit überhitztem Dampf ca. 12 Stdn. dest. Das Prod. ist teilweise auskristallisiert, der Rest wird ausgeäthert. Zur weiteren Identifizierung war die bisher erhaltene Menge zu gering. — Das Oxyd wurde wie oben oxydiert. Bei der Dampfdest. der rohen Säuren ging mit den flüchtigen Anteilen langsam eine im Kühler erstarrende Säure über, die als *Myristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_2$, erkannt wurde. Dagegen konnte Bernsteinsäure nicht festgestellt werden. (Monatshefte f. Chemie 43. 589—99. 26/2. 1923. [6/7. 1922.] Wien, Univ.)

LINDENBAUM.

Burckhardt Helferich und Arno Russe, *Synthese des α, γ -Dioxypropionaldehyds und seiner Methylhalbacetale*. (Vgl. DAKIN, DUDLEY, Journ. Chem. Soc. London 105. 2453; C. 1915. I. 37.) Es wurde sicher festgestellt, daß die Ggw. von 2 Oxygruppen im Molekül eines Aldehyds, die eine in α -, die andere in γ -Stellung genügt zur B. von 2 isomeren Halbacetalen, die bisher unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen nicht beobachtet wurden.

I. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(OC_2H_5)_2$ II. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(OC_2H_5)_2$

III. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_3)_2$

IV. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overbrace{CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH)}^O \cdot CH \cdot OCH_3$

V. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot \overbrace{CH \cdot CH}^O \cdot OCH_3$

*Dioxo-*n*-capronaldehyddiäthylacetal*, $C_{16}H_{18}O_4$ (I), B. aus 1 Mol. Diäthoxyessigester mit 1 Mol. trockenem Natriumäthylat unter Eiskühlung u. 1 Mol. Methyläthylketon bei Zimmertemp.; Kp.₁₀ 110—116°; $n_D^{19,5} = 1,4505$; D_4^{19} 1,0102; leicht bewegliche, flüchtige Fl. von brenzlich äth. Geruch; wl. in W., ll. in Alkali, NH_3 , mischbar mit den gebräuchlichen organ. Lösungsm.; die Lsg. in A. gibt, mit alkoh. $FeCl_3$ vermischt, eine intensive rotviolette Färbung; reduziert FEHLINGSche Lsg. auch beim Kochen nicht; wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren gespalten; nach $\frac{1}{4}$ -std. Erhitzen auf dem Wasserbad mit 2-n. HCl tritt Gelbfärbung ein, u. nach dem Neutralisieren mit Dicarbonat reduziert die Fl. stark FEHLINGSche Lsg. Färbt sich beim Aufbewahren gelb bis orangerot; gibt bei der BEILSTEINSchen Probe intensive Grünfärbung unter B. eines *Cu-Salzes*, $C_{10}H_{14}O_6Cu$ (aus 2 Mol. Ketoacetal + 1 Mol. Kupferacetat-Monohydrat in W.); hellblaue Krystalle, aus h. A. + W., F. 115°; wl. in W., ll. in organ. Lösungsm., geringe Spuren färben eine Bunsenflamme intensiv grün. — (?) - *Oxy*-(?) - *oxo-n-capronaldehyddiäthylacetal*, $C_{16}H_{20}O_4$ (II.?), B. aus I. wie das unten beschriebene Dimethylacetal; Kp._{1,5} 110 bis 120°; schwach gelbe, zähflüssige, Fl. von harzigem Geruch u. öligem Geschmack; ll. in W., mischbar mit organ. Lösungsm.; wird durch Alkali aus der wss. Lsg. ausgesalzen; gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung; FEHLINGSche Lsg. reduziert sie erst nach der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren. — *Dimethoxyessigsäuremethylester*, $C_8H_{10}O_4$, B. aus 2,5 Mol. Na in absol. CH_3OH u. 1 Mol. dichloressigsäurem K unter

Einleiten eines H_2 -Stromes bei Siedetemp. u. Veresterung mit methylalkoh. HCl; Kp.₁₂ 61—65°; $n_D^{18,2}$ 1,4045; D.¹⁸ 1,0962; riecht arom.; ll. in W., mischbar mit organ. Lösungsm.; reduziert FEHLINGSche Lsg. auch beim Kochen nicht; wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren gespalten, ist etwas hygroskop., sonst aber haltbar. — α, γ -Dioxy-*n*-capronaldehyddimethylacetal, $C_8H_{14}O_4$, B. aus Dimethoxyessigester wie das Diäthylacetal, nur mit Na-Methylat als Kondensationsmittel; Kp.₁₁ 100—106°; n_D^{18} = 1,4574; D.¹⁷ 1,0660; etwas leichter l. in W. als das Diäthylacetal; Cu-Salz, $C_{16}H_{26}O_8Cu$, dunkelblaugrüne Krystalltäfelchen, F. 72°, gibt über P_2O_5 1 aq ab. Das wasserfreie Cu-Salz bildet dunkelgrüne Krystalltäfelchen, F. 78°; bildet mit wenig W. das Hydrat, l. in k. W.; die Lsg. trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines dunkelblauen Öls (Anhydrid); ll. in den meisten organ. Lösungsm.; färbt sich mit konz. H_2SO_4 dunkelbraun, mit konz. HCl dunkelgelb; färbt in Spuren eine BUNSEN-Flamme intensiv grün.

α, γ -Dioxy-*n*-capronaldehyddimethylacetal, $C_8H_{18}O_4$ (III), B. aus 1 Mol. Ketodimethylacetal in 1 Mol. n-NaOH unter Eiskühlung unter NH_4Cl u. 2,5%ig. Na-Amalgam; Kp.₁₃ 113—121°; n_D^{18} = 1,4460; D.²¹ 1,0407; viscose, schwach gelb gefärbte Fl. von angenehm harzigem Geruch; ll. in W., mischbar mit organ. Lösungsm.; wird aus seiner wss. Lsg. durch Alkalilauge ausgesalzen; ll. in NH_3 ; gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung; reduziert beim kurzen Kochen FEHLINGSche Lsg. nicht; bei längerem Kochen tritt eine schwache Grünfärbung ein; wird durch 2-n. H_2SO_4 bei 100° oder durch längeres Aufbewahren in $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 bei Zimmertemp. in den Aldehyd übergeführt; ist etwas hygroskop. u. färbt sich bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemp. allmählich gelb. — α, γ -Dioxy-*n*-capronaldehyd, $C_6H_{12}O_3$, B. aus Dioxymethylacetal mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 ; Kp._{0,8} 95—107,5°; $n_D^{18,8}$ = 1,4564; D.^{20,5} 1,0927; schwach gelb gefärbte Fl. von harzig-caramelartigem Geruch u. Geschmack; ll. in W., mischbar mit organ. Lösungsm.; seine wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. schnell schon in der Kälte u. TOLLENSsche Silberlsg. in starker Verdünnung momentan unter Spiegelbildung; fuchsin-schweifige S. rötet sie in etwa 1 Min.; ist etwas hygroskop. u. färbt sich beim Aufbewahren bald gelb. — Methylhalbacetal des α, γ -Dioxy-*n*-capronaldehyds A, $C_7H_{14}O_3$ (V.?), B. aus dem Dioxycacetal mit 1%ig., methylalkoh. HCl bei Zimmertemp.; Kp.₁₂ 103—109,5°; $n_D^{20,7}$ = 1,4375; D.^{22,5} 1,0510; riecht intensiv nach Pfefferminz, schmeckt schwach bitter; ll. in W., wird daraus durch Alkalilauge nicht ausgesalzen; mischbar mit organ. Lösungsm.; reduziert FEHLINGSche Lsg. auch beim Kochen nicht; wird durch $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 bei 100° in den Aldehyd übergeführt, der FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte reduziert; das Acetal ist etwas hygroskop., sonst aber haltbar. — Methylhalbacetal des α, γ -Dioxy-*n*-capronaldehyds B, $C_7H_{14}O_3$ (IV.?), B. aus dem Dioxycacetal mit 0,25%ig. methylalkoh. HCl bei 100° im Rohr; Kp.₁₃₋₁₅ 102—115°; $n_D^{20,6}$ = 1,4379; D.²⁰ 1,0246; Geruch an Pfefferminz erinnernd, schmeckt stark bitter; mäßig ll. in W., wird daraus durch Alkalilauge ausgesalzen; mischbar mit organ. Lösungsm.; beim Kochen mit FEHLINGScher Lsg. tritt schwache Grünfärbung ein; etwas hygroskop., färbt sich bei Zimmertemp. gelblich. Wird durch $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 bei 100° in den Aldehyd umgewandelt, der FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte etwas reduziert. Während V. durch $\frac{1}{100}$ -n. H_2SO_4 schon bei Zimmertemp. nach 1 Stde. hydrolysiert wird, war bei IV. erst nach 3 Stdn. eine geringe Hydrolyse nachweisbar. — Beide Methylhalbacetale werden weder durch α -Glucosidase aus Hefe, noch durch Emulsin aus Pflaumenkernen hydrolyt. gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 759—66. 7/3. [24/1.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ. Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.)

BUSCH.

Edmund O. von Lippmann, Bericht (Nr. 78) über die wichtigsten im 2. Halbjahre 1922 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie. (Vgl. Dtsch. Zuckerind. 47. 577; C. 1922. III. 1123.) Es werden neue Arbeiten über

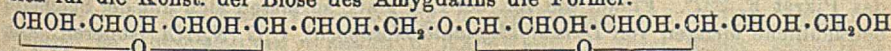
Monosaccharide besprochen. (Dtsch. Zuckerind. 48. 57. 26/1. 69. 2/2. 83 bis 84. 9/2.)

RÜHLE.

Arthur Robert Ling und Dinshaw Rattonji Nanji, *Krystallisiertes Glucoseammoniak und Isoglucosamin*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 41. 151; C. 1922. III. 825.) Das bei der Einw. von NH_3 auf eine methylalkoh. Suspension von *Glucose* entstehende krystallisierte Prod. vom F. 122—123° ist *Glucoseammoniak*, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N} = \text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CHOH})_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}_2$, das beim Umkrystallisieren aus CH_3OH unter Verlust von 1 Mol. W. in das bei 127—128° schm. *Isoglucosamin*, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ übergeht. Für die Konst. des niedriger schm. Körpers als Aldehydammoniak spricht die Tatsache, daß es durch Red. das *Glucamin*, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, (MAQUENNE u. ROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 980; C. 1901. I. 1196) u. bei der Behandlung mit *Formaldehydsulfid* ein Kondensationsprod. der Formel: $\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CHOH})_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ liefert. Verbesserte Darst. des *Glucoseammoniaks* durch Einleiten von trockenem NH_3 in eine Suspension von 25 g *Glucose* in 200 ccm CH_3OH (95%) bei 20—30°. Nach Auflösung weiterer Zusatz von 25 g Zucker, bis insgesamt 250 g umgesetzt sind. Krystalle, die über konz. H_2SO_4 , NH_3 u. W. verlieren. F. 123 bis 124°. Die Red. dieser Verb. wurde nach 3 Methoden ausgeführt: katalyt. mit elektr. red. Ni in absol. methylalkoh. Lsg., mit Al-Amalgam u. elektrolyt. Pb-Elektroden, Anodenfl. Na_2CO_3 , 0,2 Amp./qcm, 6—7 Volt, 40°, 4 Stdn. Liefert beste Ausbeuten. Die *Formaldehydsulfidverb.* entsteht in wss. Lsg. der Komponenten bei 40° in 2 Tagen; mit A. ausgefällt, amorph, sehr hygroskop. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1682—88. Sept. [19/7.] 1922. Birmingham, Univ.) OHLE.

Walter Norman Haworth und Grace Cumming Leitch, *Die Konstitution von Disacchariden*. VI. *Die Biase des Amygdalins*. (V. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 193; C. 1921. III. 29.) *Amygdalin* wurde mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. in den *Methylester der Heptamethylamygdalinsäure* übergeführt, der bei der Verseifung mit Säure in *dl-Mandelsäure*, eine Tetra- u. eine *Trimethylglucose* zerfällt. Das Tetramethylderiv. ist ident. mit der bekannten *2,3,5,6-Tetramethylglucose*, die Trimethylverb. wird leicht zur *Trimethylzuckersäure* oxydiert, muß also folgende Konst. besitzen: $\text{CHOH}\cdot\text{CHOCH}_2\cdot\text{CHOCH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CHOCH}_3\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Damit ergibt

sich für die Konst. der Biase des Amygdalins die Formel:



In Anbetracht der synthet. festgelegten Konst. des Sambunigrins (FISCHER u. BERGMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1051; C. 1917. II. 534) u. des Verh. des Amygdalins gegenüber Fermenten halten es Vf. für sehr wahrscheinlich, daß diese Biase ident. mit *Maltose* ist.

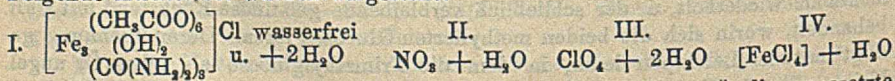
Experimentelles. Die in früher beschriebener Form ausgeführte Methylierung mit Methylsulfat ist beim Amygdalin nicht vollständig. Es ist daher notwendig, sie mit CH_3J u. Ag_2O zu Ende zu führen. Der Methylester der Heptamethylamygdalinsäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_{13}$, ist im Hochvakuum destillierbar, er geht unter 0,02 mm bei einer Badtemp. von 270° über, u. krystallisiert dann teilweise. Aus Leichtpetroleum feine Nadelchen, F. 91°. $[\alpha]_D^{16} = -49,3^\circ$ in CH_3OH ; $-51,7^\circ$ in A.; $-50,8^\circ$ in Aceton; $-55,7^\circ$ in 20%ig. A. — Die Hydrolyse dieses Esters wurde mit 5%ig. wss. HCl ausgeführt (+ etwas Aceton). Die Fl. wird mit BaCO_3 neutralisiert, im Vakuum bei 40° konz., mit A. versetzt (Abscheidung von BaCl_2), diese Operation mehrmals wiederholt, u. der schließlich verbleibende gelatinöse Rückstand mit Chlf. behandelt, worin sich die beiden methylierten Glucosen lösen. Deren Trennung gelingt mittels Leichtpetroleum, in dem die Trimethylglucose als zähes Öl ungel. bleibt. Tetramethylglucose bildet Krystalle vom F. 89° u. $[\alpha]_D + 88,3^\circ$; Enddrehung $[\alpha]_D = +83,2^\circ$ (W.). — Die Trimethylglucose hat den Kp._{0,5} 155—170°,

$n_D = 1,4678$, u. reduziert FEHLINGSche Lsg. Daraus in bekannter Weise *Trimethyl- β -methylglucosid*, $Kp_{0,06} 109^\circ$; aus Leichtpetroleum Nadeln vom F. $94,5^\circ$. (Vgl. IRVINE u. OLDHAM, Journ. Chem. Soc. London 119. 1758; C. 1922. I. 678.) Durch weitere Methylierung erhält man aus der Tri- die obige Tetramethylglucose. — Durch Oxydation mit HNO_3 (D. 1,2) bei 68° (6,5 Stdn.) entsteht das Monolacton der Trimethylzuckersure, $C_9H_{14}O_7$, hellgelber Sirup; $[\alpha]_D = +69,2^\circ$, Enddrehung + $51,2^\circ$ in 50%ig. A. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1921—29. Sept. [28/3.] 1922. Durham, Univ. Newcastle-upon-Tyne, ARMSTRONG College.) OHLE.

Kurt HeB und **Ernst MeBmer**, *Erwiderung an Herrn Wilhelm Traube zu seinen Bemerkungen über Cellulose-Kupferverbindungen*. (Vgl. TRAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 268; C. 1923. I. 740.) Vff. weisen darauf hin, daB sie keine Veranlassung hatten, TRAUBES 1. Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3220; C. 1922. I. 540) zu zitieren, da erst in der zweiten Arbeit von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1899; C. 1922. III. 762) die SchluBfolgerungen aus der ersten Arbeit auf die Cellulose angewandt werden. TRAUBE gibt den Leitfahigkeitsverss. der Verf. eine Auslegung, die nur möglich ist, wenn man diese Verss. auBerhalb des Zusammenhangs der übrigen Ergebnisse der Arbeit betrachtet. Die Deutung, die TRAUBE mit seinen auf anderem Wege gewonnenen Anschauungen den uberfuhungsverss. der Vff. jetzt geben will, ist genau die gleiche, die Vff. ausdrückten mit den Worten „das Alkali verdrängt kationogenes Kupfer in das Anion“. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 587—91. 7/3. [16/1.]) HABERLAND.

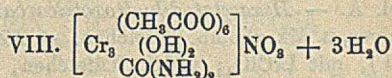
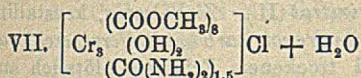
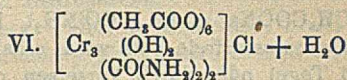
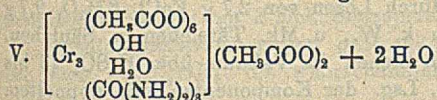
Emil Alphonse Werner und **James Bell**, *Die Darstellung von Methylguanidin und β, β -Dimethylguanidin durch Einwirkung von Dicyandiamid auf die Chloride von Methylammonium und Dimethylammonium*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 1133; C. 1921. I. 210.) Gegenüber der Auffassung von DAVIS (Amer. Chem. Journ. 43. 2234; C. 1922. III. 134) halten Vff. ihre früher vertretene Ansicht aufrecht, daB vor der Umsetzung des Dicyanamids mit den Ammoniumsalzen eine Depolymerisation des ersteren zu Cyanamid stattfindet. — Mit *Dimethylammoniumchlorid* liefert *Dicyanamid* nach 3-std. Erhitzen auf 180° in prakt. quantitativer Ausbeute *Dimethylguanidin*, $C_3H_9N_3 = NH_2 \cdot C(NH) \cdot N(CH_3)_2$. Das Chloroplatinat hat den F. 210 statt 225° (SCHENCK, Arch. der Pharm. 250. 306; C. 1912. II. 1201), das Pikrat F. 227° . Findet die Rk. bei 120° statt, so lassen sich aus der Schmelze beträchtliche Mengen von *Dimethyldiguanidchlorhydrat*, $C_4H_{11}N_5HCl$, isolieren. Aus W. Prismen vom F. 232° ; Pikrat F. 219° ; aus W. hellgelbe Nadeln. — *Methylguanidinchlorhydrat*, $C_2H_7N_3 \cdot HCl$; sehr hygroskop. krystallin. M. Chloroplatinat, orangerote Prismen F. 175° statt 194 — 195° (SCHENCK). Pikrat zers. sich bei 235° , ohne zu schm. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1790—94. Sept. [2/8.] 1922. Dublin, Univ.) OHLE.

B. Weinland und **Heinz Hachenburg**, *über die Einlagerung von Säureamiden in Ferri- und Chromacetate*. Ebenso wie die mehrkernigen Kationen der Ferri- u. Chromacetate NH_3 oder Pyridin in den komplexen Kern einlagern können (vgl. WEINLAND u. BÜTTNER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 75. 293; C. 1912. II. 583 u. WEINLAND u. BECK, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 80. 402; C. 1913. I. 2102), ist es auch möglich, Säureamide einzuführen. Bei den Chromverbb. können eintreten $CO(NH_2)_3$, $CS(NH_2)_2$ u. CH_3CONH_2 , wobei die Zahl der Moleküle meistens 1 u. 3, seltener 2 war. Bei den Fe-Verbb. gelang nur die Einfuhung von *Harnstoff*. Folgende *Eisenverbb.* wurden dargestellt:

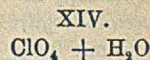
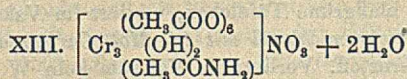
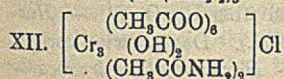
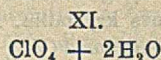
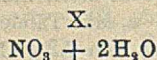
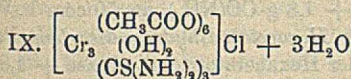


Es treten stets 3 Mol. $CO(NH_2)_2$ ein, gleichgültig wie groB die zugesetzte Menge Harnstoff auf 1 Mol. des Salzes ist. Alle Salze bilden ziegelrote krystallin.

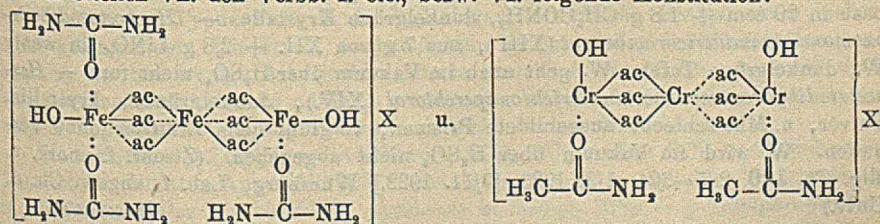
Pulver, zeigen bei trockenem Erhitzen Geruch nach $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ u. sind ll. in k. W. mit granatroter Farbe u. schwach saurer Rk. Die Lsgg. sind nicht beständig, nach einiger Zeit, besonders in der Wärme, findet Abscheidung bas. Acetate statt. In A. sind die Verbb. wl., beim Erhitzen der alkoh. Lsg. erhält man eine tiefrote Färbung, die Verbb. scheiden sich (mit Ausnahme von IV.) unverändert aus; längeres Erhitzen führt auch bei diesen Lsgg. zu hydrolyt. Zers. Einw. von Pyridin in A. auf die Verbb. führt zur Änderung des Complexes, indem Verbb. mit 4 Fe im Kern entstehen, die keinen Harnstoff mehr enthalten (vgl. WEINLAND u. BECK, l. c.). In alkoh. Lsg. kann man im Anion der Verbb. Substitutionen vornehmen, ohne den Komplex zu verändern, aus der wss. Lsg. fällt mit NH_4OH sofort $\text{Fe}(\text{OH})_3$. — Von *Chromverbb.* wurden dargestellt:



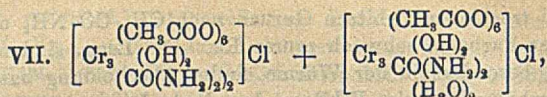
Die *Chromisalze* V.—VIII. lassen sich, im Gegensatz zu den Fe-Verbb., aus wss. Lsg. darstellen; alkoh. Lsgg. geben beim Verdunsten Lacke. Ferner wurden erhalten:



Die Chromverbb. IX.—XIV. sind tiefgrüne Krystalle oder hellgrüne krystallin. Pulver, ll. in k. W. mit neutraler Rk. u. lassen sich hieraus unverändert umkrystallisieren; längeres Erhitzen der wss. Lsg. führt zur Verfärbung in schmutzgrün, nicht aber zur Abscheidung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$; in A. ebenfalls l., woraus beim Verdunsten lackartige Rückstände hinterbleiben; wss. Lsg. gibt mit NH_4OH keine Fällung, beim Erwärmen Violettfärbung u. Abscheidung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Im Anschlusse an ähnliche, von WERNER u. KALKMANN in ihrer Konst. aufgeklärte Verbb. erteilen Vf. den Verbb. I. etc., bezw. VI. folgende Konstitution:



Es werden also durch vorher koordinativ ungesätt. Fe- oder Cr-Atome die Amidverbb. durch Sauerstoffnebenvalenzen eingelagert. Den räumlichen Aufbau dieser mehrkernigen Kationen kann man sich nach den Erörterungen von REIHLEN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 65; C. 1921. I. 550) gut vorstellen. Von den Verbb. VIII., XIII. u. XIV. geben die beiden letzteren kein W. im Vakuum ab, das W. befindet sich also im Kern, u. die Koordinationszahl (K.-Z.) dieser Verbb. beträgt 11 bezw. 10, da VIII. 1 W. verliert, gehören 2 zum Kern u. die K.-Z. beträgt hier ebenfalls 11. Die Verbb. VI. u. XII. besitzen K.-Z. 10, denn VI. verliert 1 Mol. W. Verb. VII. ist eine Doppelverb. zweier Salze:



aus der W. nicht fortgeht; da das Salz mit $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (VI.) wasserfrei ist, befinden sich 2 Mol. W. im Kation des anderen Teils, dem demgemäß die K.-Z. 11 zukommt.

Experimentelles. *Hexacetatodihydroxotricarbamidtriferrichlorid* (I.) + $2\text{H}_2\text{O}$. Durch Versetzen einer Lsg. von 7,2 g Hexacetatodihydroxotricarbamidtriferrichlorid (dargestellt nach unveröffentlichten Verss. von KESSLER aus 1 Mol. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. 2 Mol. CH_3COONa in W., Verdunstenlassen über H_2SO_4) in 20 ccm 96%ig. A. u. 1,2–2,4 g Harnstoff in A. oder Darst. in wss. Lsg. durch Lösen von 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,7 g CH_3COONa u. 1,8 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ in 15 ccm k. W., u. Mk. Täfelchen u. Säulchen. Das wasserfreie Salz wird erhalten durch Stehen im Vakuum über H_2SO_4 (3 bis 4 Tage) oder durch Versetzen der alkoh. Lsg. der Komponenten mit doppeltem Vol. Ä. — *Hexacetatodihydroxotricarbamidtriferrinitrat* (II.). Ziegelrotes, kristallin. Pulver, u. Mk. rhomb. Täfelchen. — *Hexacetatodihydroxotricarbamidtriferriperchlorat* (III.), mit LiClO_4 ; u. Mk. Täfelchen, glüht bei trockenem Erhitzen plötzlich auf unter schwachem Verpuffen. — *Hexacetatodihydroxotricarbamidtriferritetrachloroferrat* (IV.) aus 5,4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 40 g Eg. u. 4,8 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ in 40 g Eg., u. Mk. Säulen. — *Hexacetatohydroxoquoatricarbamidtrichromdiacetat* (V.), durch Auflösen von 6,8 g Diacetat der Hexacetatotrichromibase + 1,8 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ in 50 ccm h. W., grünes kristallin. Pulver, u. Mk. Täfelchen. — *Hexacetatodihydroxodicarbamidtrichromichlorid* (VI.), aus Lsg. von 7,2 g Chlorid der Hexacetatotrichromibase + 1,8 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ in W. blaßgrüne Täfelchen, verliert im Vakuum über H_2SO_4 W. — *Hexacetatodihydroxotrichromichlorid mit 15 Mol. Carbamid* (VII.). Darst. wie voriges nur mit 0,6 g Harnstoff. Verliert im Vakuum kein W. — *Hexacetatodihydroxocarbamidtrichrominitrat* (VIII.), aus VI. + 4 Mol. LiNO_3 , grüne Täfelchen. — *Hexacetatodihydroxotrichiocarbamidtrichromichlorid* (IX.), aus Lsg. von 7,2 g Chlorid der Hexacetatotrichromibase + 2,3 g $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ in wenig W., dunkelgrüne Prismen, an der Luft langsam verwitternd, verlieren im Vakuum 3 Mol. W. — *Hexacetatodihydroxotrichiocarbamidtrichrominitrat* (X.), mit LiNO_3 , dunkelgrüne oktaedr. Prismen, aus W. unkrySTALLISIERBAR, verlieren im Vakuum gesamtes W. — *Hexacetatodihydroxotrichiocarbamidtrichromiperchlorat* (XI.), Prismen oder Pyramiden. — *Hexacetatodihydroxodiacetamidtrichromichlorid* (XII.), aus 7,2 g Chlorid der Hexacetatotrichromibase in 20 ccm + 1,8 g CH_3CONH_2 , dunkelgrüne Krystalle. — *Hexacetatodihydroxomonoacetamidtrichrominitrat* (XIII.), aus 7 g von XII. + 2,8 g LiNO_3 in wenig W., dunkelgrüne Tafeln, W. geht auch im Vakuum über H_2SO_4 nicht fort. — *Hexacetatodihydroxomonoacetamidtrichromiperchlorat* (XIV.), dunkelgrünes, kristallin. Pulver, u. Mk. schlecht ausgebildete Prismen, verglüht beim Erhitzen ohne Verpuffen. W. wird im Vakuum über H_2SO_4 nicht abgegeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 285–304. 1/3. 1923. [7/11. 1922.] Würzburg, Lab. f. angew. Ch. d. Univ.)

HABERLAND.

C. W. A. Lely, *Ist die Benzoltheorie von Kekulé haltbar?* (Vgl. Chem. Weekblad 19. 593; C. 1923. I. 1906.) Nach dem in der 1. Mitteilung angegebenen Schema u. mit Hilfe seiner Theorie der „synchronen Rotation“ gibt Vf. die Strukturformeln von Pyridin, Pyrrol, Thiophen, der Azine, der Dicarbonsäuren der Trimethylenverb. u. der höheren Carbonsäuren des Bzl. wieder. (Chem. Weekblad 20. 90–96. 24/2. [Jan.] Worth-Rheden.)

BECKER.

F. W. Klingstedt, *Die ultravioletten Absorptionsspektren des Anilins und der Toluidine.* Anilin in einer Lsg. von Hexan besitzt 9 Banden zwischen 2991 u. 2704 Å. u. eine breite Bande bei 2340 Å. Dieses n. Spektrum ist dem des Anilin-

dampfes ähnlich. In W., A. u. CCl_4 laufen sämtliche Maxima zu einer einzigen breiten Bande zusammen. *o*- u. *p*-Toluidin sind verschieden, da *o*-Toluidin zwei breite Banden (2850, 2331), *p*-Toluidin 7 Banden zwischen 3043 u. 2838 Å. u. ein breites Maximum bei 2356 Å. aufweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 248—50. 22/1.*)

BECKER.

Max Bergmann, Reinhold Ulpts und Charlotte Witte, Über oxydative Spaltung der Hydrazone und über Derivate des Oxyhydrazins. Vff. haben versucht, durch Einw. von Benzopersäure aus Hydrazonen u. ähnlichen Körpern die stickstoffhaltige Komponente durch oxydative Zerstörung herauszuschaffen u. so das reduzierende Zuckerderiv. in reiner Form zurückzugewinnen. *Benzanil* gibt mit 2 Mol. Benzopersäure in Ä. Nitrosobenzol u. Benzaldehyd. — *Benzophenonphenylhydrazon* gibt mit 3 Mol. Benzopersäure in Ä. Benzophenon.

Benzaldehydphenylhydrazon gibt mit etwas über 1 Mol. Benzopersäure in Ä. eine Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, die wahrscheinlich das *Benzaldehydphenylhydrazonoxyd* (I.)



darstellt; gelblich gefärbte Nadeln oder Prismen, aus h. Pyridin + Ä., F. 201° (Korr., Zers.); fast unl. in W., A., Ä., Aceton, Bzl., PAe., l. in Chlf.; bleibt beim Kochen mit 5-n. H_2SO_4 oder konz. HCl unverändert u. ungelöst; l. in sd. Eg. u. Essigsäureanhydrid unter Zers.; l. in konz. H_2SO_4 + wenig wss. FeCl_3 -Lsg. u. etwas W. mit tief blaugrüner Farbe; mit wenig FeCl_3 ohne nachträglichen Zusatz von W. bleibt die Färbung aus. Das Oxyd gibt mit Eg. bei 150° Benzaldehyd, Phenylacetat u. β -Benzoylphenylhydrazin, mit Phenylhydrazin bei Wasserbadtemp. Benzonitril u. α , β -Dibenzoylphenylhydrazin, mit Anilin bei 130° *p*-Aminodiphenyl, mit *N*-Dimethylanilin bei 150° Benzamid. — *Furfurophenylhydrazonoxyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (II.), B. aus Furfurophenylhydrazon u. Benzopersäure in Ä., die außerdem viel Benzoesäure enthält; Drusen schwach gelber oder gelbbrauner Krystalle, aus Essigäther + PAe.; ist unbeständiger als I.; zers. sich vollständig in h. Pyridin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 679—82. 7/3. [25/1.] Dresden, Kaiser WILHELM-Inst. f. Lederforschung.)

BUSCH.

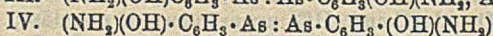
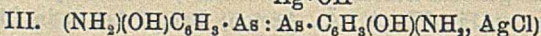
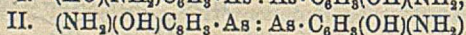
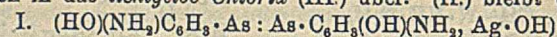
L. G. Radcliffe und W. H. Brindley, Über einen Versuch zur Spaltung quaritärer Phosphoniumverbindungen. In einem kurzen Überblick über die Entw. der Stereoisomerie u. derjenigen des P im besonderen zeigen Vff., daß eine Spaltung von Verbb. des Typus $\text{P} \cdot \text{R}_1 \cdot \text{R}_2 \cdot \text{R}_3 \cdot \text{R}_4$ -Halogen in opt.-akt. Komponenten bisher nicht gelungen ist. Die Darst. solcher Verbb. ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da nur wenige Alkyljodide sich an tertiäre Amine u. Phosphine mit drei verschiedenen Radikalen zu addieren vermögen. Vff. beschreiben einige Verbb. des obigen Typus, eine Spaltung konnte noch nicht durchgeführt werden.

Versuche. *p*-Tolylphosphindichlorid, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{PCl}_2$. Aus PCl_3 u. Toluol nach MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 212. 203). Reinigung durch mehrfaches Fraktionieren u. Ausfrieren unter Luftabschluß. Ausbeute höchstens 10%. — *p*-Tolylphenylchlorphosphin, $(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PCl}$. Aus dem vorigen mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ nach MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 315. 59; C. 1901. I. 734). Die harzige M. wird mehrmals mit trockenem Bzl. ausgekocht, die Lsg. durch Kieselgur filtriert u. in CO_2 dest. — *p*-Tolylphenylmethylphosphin, $(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{P}$. Aus dem vorigen mit 4 Mol. MgCH_3J . — *p*-Tolylphenylmethylallylphosphoniumjodid, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{PJ} = (\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PJ}$. Aus dem vorigen mit Allyljodid in Ä., Umfällen der öligen Substanz aus sehr wenig A. + Ä. u. Umkrystallisieren aus A. Ausbeute sehr gering. Nadeln, F. 175° (Zers.), am Licht gelb werdend. — *p*-Tolylphenylmethylallylphosphonium-d-bromcamphersulfonat. Aus dem vorigen mit d-bromcamphersulfonsaurem Ag in verd. A. Bei

langsamem Verdunsten des Filtrats im Vakuum resultiert eine gelatinöse oder harzige M. — *p*-Tolylphenyläthyl-*n*-butylphosphoniumjodid. Aus *p*-Tolylphenyläthylphosphin u. *n*-Butyljodid in w. Ä. Nicht krystallisierendes Öl. — Ebenso wenig krystallisiert die *n*-Propylverb. (Chemistry and Ind. 42. 64–66. 21/1. Manchester, Coll. of Technol.)

LINDENBAUM.

A. Binz und W. H. Ludwig, Über isomere Silbersalvarsane. 2. Mitteilung. Über Arsenometallverbindungen. (1. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 416; C. 1920. I. 753.) Vereinigt man äquimolare Lsgg. von *Salvarsan* u. AgNO_3 u. versetzt dieses Gemisch mit Na_2CO_3 -Lsg., so scheidet sich ein hellbraunes, in Na_2CO_3 -Lsg. unl. *Ag-Salvarsan* ab, das gegen unterphosphorige Säure sehr beständig ist. Vff. erteilen ihm die Formel (I). Die Substanz löst sich in NaOH unter Anlagerung, u. beim Einleiten von CO_2 scheidet sich das dunkelbraune Isomere aus, das in Na_2CO_3 -Lsg. l. ist u. von unterphosphoriger Säure reduziert wird unter Abscheidung metall. *Ag*. Diesem Isomeren schreiben Vff. die Formel (II) zu. Bei der Behandlung mit HCl geht (I.) rasch in das lichtgelbe Chlorid (III) über. (II.) bleibt dagegen unter



den gleichen Bedingungen viele Stdn. äußerlich unverändert. Augenscheinlich bildet sich Chlorid (IV.), das sich sehr langsam in das Chlorid (III.) umwandelt. Versetzt man die alkal. braune Lsg. von techn. Silbersalvarsan mit HCl , so bleibt auch hier die braune Farbe bestehen u. erst nach 48 Stdn. hat sich ein hellgelber Nd. vom Chlorid (III.) ausgeschieden. In der alkal. Lsg. liegt also die Base (II.) vor. *Salvarsan* ist im Gegensatz zu den Angaben von **EHRlich** u. **BERTHEIM** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 764; C. 1912. I. 1619) in Na_2CO_3 -Lsg. l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3826–31. 9/12. [21/10.] 1922. Berlin, Landw. Hochschule.) **OHLE.**

Moritz Kohn und Franz Wilhelm, Äthylen- und Trimethylenäther der Dioxybenzole. (1. Mitteilung.) Durch Einw. von $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ u. KOH auf Brenzcatechin erhielt **VORLÄNDER** (**LIEBIGS** Ann. 280. 201) den cycl. Brenzcatechinäthylen-

äther, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{matrix}$, ebenso vom Hydrochinon den *Bishydrochinonäthylenäther*,

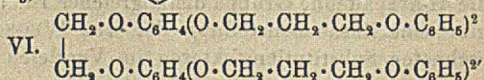
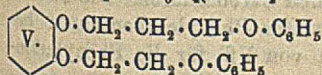
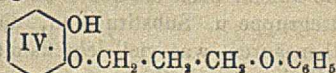
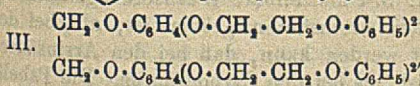
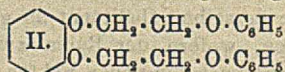
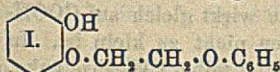
$(\text{OH})^2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^2$, vom Resorcin dagegen nur unerfreuliche Prodd.

Vff. waren auch beim Resorcin erfolgreich, als sie bei großem Überschuß desselben nur die den beiden Br -Atomen äquivalente Menge KOH anwandten. Der *Bisresorcinäthylenäther*, $(\text{OH})^2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_4(\text{OH})^2$ ist dadurch leicht zugänglich, u. das recht bequeme, in offenen Gefäßen ausführbare Verf. läßt sich auch auf die anderen Dioxybenzole übertragen, wobei die **VORLÄNDERSCHEN** Verb. resultieren. Ein Bisbrenzcatechinäthylenäther wurde nicht beobachtet, die wahrscheinlich primär gebildete Verb. $(\text{OH})^2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ neigt offenbar mehr zu intramolekularer HBr -Abspaltung als zur Rk. mit einem weiteren Mol. Brenzcatechin. — Mit Trimethylenbromid werden die analogen Äther erhalten, auch Brenzcatechin gibt damit das offene bimolekulare, kein cycl. Prod. — Die freien OH -Gruppen sämtlicher Verb. sind methylierbar, die gleichen Methyläther entstehen umgekehrt aus den Monomethyläthern der Dioxybenzole u. Äthylen- bzw. Trimethylenbromid mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.

Versuche. *Bisresorcinäthylenäther*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$. In das sd. Gemisch von 80 g Resorcin. 24 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, 10 g W. werden 10 g KOH in 10 g W. allmählich ein-

getragen. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. wird in 1 l W. gegossen u. mit H_2SO_4 angesäuert. Rohausbeute 14 g. Nadeln aus W., F. 163° . — *Dimethyläther*, $C_{16}H_{18}O_4$. 1. Aus dem vorigen mit $(CH_3)_2SO_4$ u. KOH. 2. Zu dem sd. Gemisch von 24 g Resorcinmonomethyläther, 20 g $C_2H_4Br_2$, 80 ccm A. werden 5 g Na in 80 ccm A. gesetzt. Nach 3 Stdn. wird in W. gegossen u. mit verd. KOH behandelt. F. 63° aus verd. A. oder PAe. — *Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{22}O_6$. Kryställchen aus A., F. $115-116^\circ$. — *Bisresorcintrimethylenäther*, $C_{15}H_{18}O_4 = (OH)^3C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(OH)^3$. Ebenso mit Trimethylenbromid. Rohausbeute 16 g. Krystalle aus W., F. 118° . — *Dimethyläther*, $C_{17}H_{20}O_4$. Nach beiden Methoden wie oben erhältlich. F. $40-41^\circ$. — *Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{24}O_6$. Nadeln aus A., F. $97-98^\circ$. — *Bishydrochinonäthylenäther*, $C_{14}H_{14}O_4$. Rohausbeute 28 g. F. $222-224^\circ$ aus A. (vgl. VORLÄNDER). — *Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{22}O_6$. F. 186° aus Bzl. + A. — *Dimethyläther*, $C_{18}H_{18}O_4$. F. $148-150^\circ$ aus A. — *Bishydrochinontrimethylenäther*, $C_{15}H_{18}O_4$. Rohausbeute 14 g. Blättchen aus W., F. $142-144^\circ$. — *Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{24}O_6$. Nadeln aus A., F. $138-139^\circ$. — *Dimethyläther*, $C_{17}H_{20}O_4$. Blättchen aus A., F. $84-85^\circ$. — *Cycl. Brenzcatechinäthylenäther*, $C_8H_8O_2$. Das durch Ausäthern erhaltene Rohprod. wird bis 235° überdest., mit W. u. verd. KOH gewaschen u. wieder dest. Öl, $K_p_{748} 209-211^\circ$ (vgl. VORLÄNDER). Ausbeute nur 7 g. — *Bisbrenzcatechintrimethylenäther*, $C_{15}H_{16}O_4$. Rohausbeute 15 g. Nadeln aus A., F. $123-125^\circ$. — *Dimethyläther*, $C_{17}H_{20}O_4$. F. 111° aus A. (vgl. GATTERMANN, LIEBIGS Ann. 357. 381 C. 1908. I. 353). — *Dibenzoylverb.*, $C_{18}H_{24}O_6$. F. $91-93^\circ$ aus A. — Die krystallograph. Best. hat Karl Hlawatsch ausgeführt. (Monatshefte f. Chemie 43. 545 bis 55. 262. 1923. [6/7. 1922.] Wien, Handelsakademie.) LINDENBAUM.

Moritz Kohn und Leopold Safrin, Äthylen- und Trimethylenäther der Dioxycenzole. (2. Mitt.) (1. vgl. vorst. Ref.) *Phenyl-o-oxyphenyläthylenäther*, $C_{14}H_{14}O_3$ (I). In ein sd. Gemisch von 40 g Brenzcatechin, 20 g β -Bromäthylphenyläther (dargestellt nach RINDFUSS, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 665; C. 1919. III. 1009), 10 ccm W. wird allmählich eine Lsg. von 7,5 g KOH in 10 ccm W. eingetragen. Nach 1 Stde. wird in 1 l W. gegossen u. mit H_2SO_4 gefällt. Reinigung durch Umfällen aus verd. KOH (Tierkohle). Kryställchen aus A., F. $86,5^\circ$. Ausbeute 15 g. — *Methyläther*, $C_{16}H_{18}O_3$. 1. Aus I. mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Alkali. 2. Aus einem sd. Gemisch von 12 g Guajacol, 20 g β -Bromäthylphenyläther, 1 g Na in 20 ccm A. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. wird in W. gegossen, das Prod. mit verd. KOH gereinigt. Nadeln



aus A., F. $86-87^\circ$ (vgl. DI BOSCOGRANDE, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 6. II. 33; C. 97. II. 481). — *Benzoylverb.*, $C_{21}H_{18}O_4$. Prismen aus A., F. $60-61^\circ$. — *Brenzcatechinbisäthylenbisphenyläther*, $C_{22}H_{22}O_4$ (II). Aus einem sd. Gemisch von 10 g I., 10 ccm A., 1 g Na in 20 ccm A., 8 g β -Bromäthylphenyläther, Eingießen in W., Ansäuern u. Reinigen des Prod. mit h. KOH. Blätter aus A., F. $116-117^\circ$. Ausbeute 6 g. — *Bisäthylenbisphenyläther des Bisbrenzcatechinäthylenäthers*, $C_{30}H_{30}O_6$ (III). Aus einem sd. Gemisch von 11 g I., 15 ccm A., 1 g Na in 20 ccm A., 4 g $C_2H_4Br_2$. Weiter wie beim vorigen Präparat. Nadeln aus A., F. $106-107^\circ$. Ausbeute 4 g. — *Bisäthylenbisphenyläther des Bisbrenzcatechintrimethylenäthers*, $C_{31}H_{32}O_6$. Ebenso mit 5 g Trimethylenbromid. Konst. analog III. unter Einfügung von CH_2 .

Kann auch aus Bisbrenzcatechintrimethylenäther (vgl. vorst. Ref.) u. β -Bromäthylphenyläther dargestellt werden. Nadeln aus A., F. 91°. — *Phenyl-o-oxyphenyltrimethylenäther*, $C_{15}H_{16}O_3$ (IV.). Wird wie I. dargestellt unter Verwendung von γ -Brompropylphenyläther (erhalten nach SOLONINA, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 826; C. 99. I. 248. Kp.₁₂ 134—136°). F. 56—57°. — *Methyläther*, $C_{16}H_{18}O_3$. Prismen aus A., F. 55—56°. — *Benzoylverb.*, $C_{23}H_{20}O_4$. Nadeln aus A., F. 60—61°. — *Brenzcatechinbistrimethylenbisphenyläther*, $C_{24}H_{16}O_4$. Aus IV. mit γ -Brompropylphenyläther, analog II. Nadeln aus A., F. 51°. Ausbeute 5 g. — *Brenzcatechinäthylphenyläthertrimethylenphenyläther*, $C_{23}H_{24}O_4$ (V.). Aus IV. mit γ -Bromäthylphenyläther (Ausbeute 5 g) oder aus I. mit γ -Brompropylphenyläther. Prismen aus verd. A., F. 66,5—67,5°. — *Bistrimethylenbisphenyläther des Bisbrenzcatechinäthyläthers*, $C_{33}H_{84}O_6$ (VI.). Aus IV. mit $C_2H_5Br_2$, analog III. Nadeln aus verd. A., F. 102—103°. Ausbeute 4 g. — *Bistrimethylenbisphenyläther des Bisbrenzcatechintrimethylenäthers*, $C_{32}H_{80}O_6$. Wird analog VI. mit Trimethylenbromid (Ausbeute 5 g) oder aus Bisbrenzcatechintrimethylenäther u. γ -Brompropylphenyläther dargestellt. Nadeln aus verd. A., F. 61—62°. — Die kristallograph. Bestst. hat **Karl Hlawatsch** ausgeführt. (Monatshefte f. Chemie 43. 557—66. 26/2. 1923. [6/7. 1922.] Wien, Handelsakademie.)

LINDENBAUM.

Richard Lorenz und Elisabeth Brehmer, *Substitutionsfaktoren der Affinitätskonstanten in der Gruppe der Arsinsäuren*. WEGSCHEIDER (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien II. 111. 67. [1902]) hat die Faktoren angegeben, mit denen die Affinitätskonstante K einer Carbonsäure zu multiplizieren ist, um K einer sich davon durch Substitution ableitenden Säure zu erhalten. Vff. geben in ihrer Arbeit eine entsprechende Tabelle für die früher von ihnen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 174; C. 1923. I. 650 u. LORENZ u. SCHMIDT, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 112. 209; C. 1920. III. 660) untersuchten Arsinsäuren. Es ergibt sich, daß die Übertragung der von WEGSCHEIDER für die COOH-Gruppe berechneten Faktoren bei m- u. p-substituierten Arsinsäuren sachgemäß richtig ist, daß aber bei O-Substitution bei Substituenten, die auf Carbonsäuren stark negativierend wirken, ein gleich starker Einfluß auf Arsinsäuren nicht bemerkbar war. Aus dem Vergleich von K der Phenylarsinsäuren u. Phenylcarbonsäuren ziehen Vff. folgende Schlüsse: Für die Leitfähigkeit der substituierten Säuren sind maßgebend: 1. die Leitfähigkeit der Grundsubstanz (d. h. der nicht substituierten Verb.). 2. Art u. Stellung des Substituenten; derselbe Substituent an gleicher Stelle wirkt gleich auf COOH- u. Arsinsäuregruppe, wofern der Raum zwischen beiden nicht zu klein ist. In letzterem Falle kommt noch ein neuer Faktor hinzu: 3. Unmittelbare Wechselwrg. zwischen Säuregruppe u. Substituenten, die bei den Arsinsäuren größer ist, als bei den Carbonsäuren, was vielleicht damit erklärt werden kann, daß bei den Arsinsäuren die H-absplattend Gruppe umfangreicher ist, als bei den Carbonsäuren. Die Tabelle gibt eine Zusammenstellung der von WEGSCHEIDER für Phenylcarbonsäuren berechneten Substitutionsfaktoren im Vergleich zu den von Vff. für die Phenylarsin-

Für Carbonsäuren

Für Arsinsäuren
(bezogen auf $C_6H_5AsO_3H_2K = 0,027$)

$(NO_2)_o$	103	1,41; 1,51*)
$(NO_2)_m$	5,75	5,0; 5,5
$(NO_2)_p$	6,6	5,3
$(OH)_o$	17,0	0,42
$(OH)_m$	1,45	ca. 1,45*)
$(OH)_p$	0,48	0,55
$(CH_3)_o$	2,00	2,4*)
$(CH_3)_m$	0,86	0,85*)

*) Faktoren aus Aminosäuren abgeleitet.

säuren gefundenen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 742—50. 7/3. [30/1.] Frankfurt a/M., Inst. f. physikal. Ch. d. Univ.) HABERLAND.

Harry Hepworth, *Die Synthese der Depside und der Tannine*. Zusammenfassende Betrachtung an Hand des Schrifttums. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. 41—43. 2/2. 1923. [20/10.* 1922.]) RÜHLE.

H. Pauly und **K. Wäscher**, *Synthese von Cumar- und Coniferaldehyden*. Die Darst. freier Phenolacroleine oder Oxyzimtaldehyde durch Kondensation von Phenolaldehyden mit CH_3CHO gelingt leicht, wenn man die OH-Gruppe des Aldehyds schützt durch Umwandlung in einen Alkoxy-methyläther. Die so entstehenden Verbb. der Formel $\text{Alk}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ar}$ lassen sich, wie HÖRING u. BAUM (D. R. P. 209 608; C. 1909. I. 1680) gezeigt haben, leicht durch Säuren in Alkohole, HCHO u. Phenole spalten. Nach dieser Methode stellten Vf. *Coniferaldehyd* sowie einige andere Phenolacroleine dar. Es zeigte sich auch hier, daß der Herantritt der Methoxymethylgruppe an eine zur CHO-Gruppe o-ständige Phenolhydroxylgruppe schwieriger ist, als bei den p-ständigen Verbb.; andererseits wurde gefunden, daß die Kondensation an der CHO-Gruppe leichter bei den o- als p-Verbb. stattfindet. Auch diese Befunde deuten darauf hin, daß sterische Behinderung durch OH-Gruppen nicht verursacht wird, sondern daß im Gegenteil die OH-Gruppen durch benachbarte Substituenten in ihrer Reaktionsfähigkeit beeinträchtigt werden.

Experimentelles. *Methoxymethylo-o-cumaraldehyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, durch Kondensation von Methoxymethylsalicylaldehyd, Kp., 128—129° (nach HÖRING u. BAUM l. c.) in verd. A. mit Acetaldehyd unter Zugabe von 5%ig. KOH bei 60°. Das Reaktionsprod. (Kp., 158—159°) aus PAe. umkrystallisiert bildet hellgelbe Krystalle, F. 55°, ll. in A. u. Bzl., wl. in Bzn., unl. in W. Ausbeute 37%. — *o-Cumaraldehyd* (*o-Oxyzimtaldehyd*), aus vorigem durch Kochen mit 50%ig. Essigsäure + 0,3% H_2SO_4 im CO_2 -Strom (5 Minuten). Aus Bzl. hellgelbe Krystalle, F. 133° (vgl. TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3482). — *Methoxymethylo-p-cumaraldehyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, aus Methoxymethylo-p-oxybenzaldehyd (Kp., 132—134°), Kp., 158—160°, ölig, leicht mischbar mit A. u. Bzl., wl. in Bzn. — *p-Cumaraldehyd*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, aus h. Bzl. blaßgelbe Nadeln, F. 134°, ll. in Ä. u. Essigester, l. in A., wl. in k. Bzl., swl. in Lg. u. W. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, Krystalle, aus Eg. F. 224°. — *Methoxymethylo-o-vanillin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, Kp., 128—130°, aus PAe. farblose Tafeln, F. 56°, ll. in Ä., Bzl. u. A., swl. in Lg. u. W. — *Methoxymethylo-o-coniferaldehyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Kp., 156—163°, aus Bzl. + Lg. hellgelbe Plättchen, F. 91°, ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl., swl. in Lg., unl. in W. — *o-Coniferaldehyd* (*o-Oxy-m-methoxyzimtaldehyd*), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus Bzl. blaßgelbe Blättchen, F. 131°, ll. in A., wl. in Bzl., unl. in W., mit FeCl_3 schmutzig-roter Nd. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$, aus Eg. farblose Krystalle, F. 198°, Sintern bei 195°. — *Methoxymethylo-p-vanillin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, Kp., 145—149°, Nadeln, F. 40°, ll. in Ä., A. u. Bzl., wl. in Lg., unl. in W. Zerfällt durch Säuren leicht in Vanillin, CH_3OH u. HCHO. — *Methoxymethylo-p-coniferaldehyd*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Kp., 165—167°, aus h. PAe. blaßgelbe Nadeln, F. 77—78°, l. ähnlich, aber etwas schwerer, als Methoxymethylovanillin. Ausbeute bei 42-std. Reaktionsdauer 17,7%, bei 17-std. 26%. — *p-Coniferaldehyd* (*Ferulaaldehyd*), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus Bzl. hellgelbe Nadeln, F. 82,5° (vgl. TIEMANN, l. c.). Bildet mit Bisulfit eine in überschüssigem Bisulfit unl. Verb., mit Anilin entstehen rotgelbe Krystalle. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$, aus Eg. blaßgelbe Krystalle, F. 218°, Schmelze rot; ist in Eg. schwerer l. als Vanillinsemicarbazon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 603—10. 7/3. [19/1.] Würzburg, Privatinst. von H. PAULY.) HABERLAND.

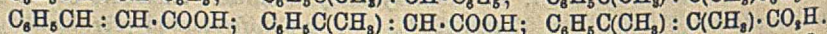
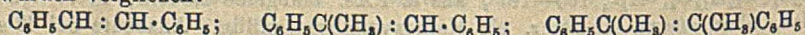
Hans Stobbe und **Fritz Zschoch**, *Die Destillationsprodukte der α -Truxillsäure*. — *Gewinnung einer vierten Truxillsäure*. Die trockene Dest. von α -Truxillsäure soll nach LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 124) neben *trans-Zimtsäure* noch „Distyryl“ liefern. Dieses letztere hat sich jetzt erwiesen als ein Gemenge

von *Stilben*, entstanden aus der gebildeten *trans*-Zimtsäure, von einem seiner Konst. nach noch nicht aufgeklärten Prod. mit F. 192—194°, γ -*Truxillsäureanhydrid* u. einer *Verb.* $C_{18}H_{14}O_8$, die als η -*Truxillsäureanhydrid* bezeichnet wird, dessen Säure wahrscheinlich die kürzlich von STOERMER u. BACHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1869; C. 1922. III. 668) aufgestellte Formel III. hat.

Experimentelles. Bei trockner Dest. von α -*Truxillsäure* wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. 90—190° farbloser, wss. Vorlauf. 2. 190—290° Zimtsäure. 3. 290—320° eine gelbe bis rotgelbe krystallin. M. bestehend aus *Stilben*, γ -*Truxillsäureanhydrid*, η -*Truxillsäureanhydrid* u. einer unbekanntem Substanz, F. 192—194°. 4. über 320° unter Zers. sd. rotgelbe, W. u. teerige Prodd. enthaltende Fl. Fraktion 3 wurde mit Na_2CO_3 -Lsg. u. Ä. extrahiert. Aus dem äth. Extrakt schied sich zunächst aus γ -*Truxillsäureanhydrid*, F. 189—190° aus A.; danach eine weiße Substanz, F. 192—194° (aus A.), neutral auf Lackmus reagierend, wl. in A., u. schließlich ein dunkelgelbes, zum größten Teil mit Wasserdampf flüchtiges Öl, bald erstarrend, das sich als *Stilben* erwies, aus Ä. F. 124—125°, während der nicht flüchtige Anteil aus der Substanz vom F. 192—194° bestand. — In Soda u. Ä. unl. Anteil stellt das η -*Truxillsäureanhydrid*, $C_{18}H_{14}O_8$, dar, F. 287° (aus Cumol, Xylol u. Eg.), entfärbt nicht alkal. $KMnO_4$ -Lsg. bei 0°, wl. in k., ll. in h. A., swl. in NaOH. Gibt mit Piperidin unter anfänglicher Lsg. einen Krystallbrei, l. in W., woraus beim Ansäuern wahrscheinlich η -*Truxillpiperididsäure* ausfällt, aus A. F. 240°, ll. in Eg. u. Bzl., neutral auf Lackmus reagierend. η -*Truxillsäure* selbst wird aus dem Anhydrid mit $Ba(OH)_2$ erhalten, ll. in Eg., unl. in Bzl. Aus A. Krystalle, getrocknet bei gewöhnlicher Temp. F. 260°, bei 159—160° getrocknet F. 278—280°. — Mit Fritz Bau trockne Dest. von *trans*-Zimtsäure: bis 280° Hauptanteil bestehend aus *Zimtsäure* (60%), F. 133°, *Styrol* u. *Stilben*, F. 124° (aus A.). Fraktion 280—310°: 2% harzige nicht definierbare M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 676—78. 7/3. [31.1.])

HABERLAND.

H. Ley und F. Rinke, *Zur Kenntnis des Äthylenchromophors*. Es wird über absorptiometr. Beobachtungen an Substitutionsprodd. des *Styrols* u. *Stilbens* berichtet. Im Vergleich zum *Stilben* zeigt α -*Methylstilben* Abnahme der selektiven Absorption u. gleichzeitig Verschiebung der anfänglich kontinuierlichen Absorption nach kürzeren Wellen. Bei α,β -*Dimethylstilben* ist von der selektiven Absorption nur noch eine Andeutung übrig geblieben. p -*Methylstilben* hat, entsprechend dem n. opt. Effekt des CH_3 im Benzolkern, eine beträchtlich nach längeren Wellen verschobene Schwingungskurve. Die gesätt. *Verb.* des α,β -*Dimethylstilbens* β,γ -*Diphenyl-n-butan* absorbiert wesentlich schwächer u. hat große Ähnlichkeit mit der Kurve des gleichfalls untersuchten *Acetophenonpinakons* (Kurven vgl. Original). — Die früher konstatierte spektrale Ähnlichkeit zwischen *Stilben* u. *Zimtsäure* (vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 18. 180; C. 1919. I. 946) zeigt sich auch analog in dem hypsochromen Einfluß substituierender CH_3 -Gruppen. Es wurden verglichen:



Einführung von 1 CH_3 -Gruppe verschiebt die kontinuierliche Absorption in großen Schichtdicken nach Ultraviolett; die selektive Absorption bleibt bestehen, ist aber schwächer als bei den nicht substituierten *Verbb.* Bei Einführung von 2 CH_3 bleibt von der selektiven Absorption nur eine Andeutung bestehen. — Beim *Styrol* zeigt Cl-Substitution in α -Stellung schwache hypsochrome Wrkg., in β -Stellung Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen; die Kurven der methylierten *Styrolverbb.* (vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 18. 178; C. 1919. I. 946) zeigen mit denen der Cl-Substitutionsprodd. große Ähnlichkeit; in α -Stellung wirken die Cl-, CH_3 - u. OC_2H_5 -Gruppe beim *Styrol* deutlich

hypochrom. — Einführung von Halogen in die p-Stellung des Benzolkerns zeigt deutlich deutlich bathochrome Wrkg. — Ein Vergleich der Absorptionskurven der phenylierten Verb.: $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$; $(C_6H_5)_2 \cdot C : CHC_6H_5$ u. $(C_6H_5)_2 \cdot C : C(C_6H_5)_2$ zeigt fortlaufende Verschiebung der Absorption nach Rot im Gebiet großer Schichtdicken bzw. hoher Konz.; im Gebiete geringster Durchlässigkeit nimmt die Absorption ab. Mit steigender C_6H_5 -Zahl werden hier die Extinktionskoeffizienten kleiner unter gleichzeitiger schwacher Verschiebung des Kopfs der Bande nach längeren Wellen. — Ein Vergleich der Komplexverb. von α, β -Dimethylstilben + 1,3,5-Trinitrobenzol mit der analogen des Monomethylstilbens zeigte bei ersterem eine wesentlich schwächere Farbintensität; ebenso nimmt in diesem Falle in der Reihe der phenylierten Stilbene mit Zunahme der Substituenten die Farbe beträchtlich ab.

Experimentelles. β, γ -Diphenylbutan, $C_6H_5CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)C_6H_5$ aus α -Bromäthylbenzol in absol. Ä. mit Mg-Spänen; aus A. F. 123–124°; nicht erstarrender Anteil des Reaktionsprod. hat Kp_{25} 162–164°, ob hier ein Isomeres des KW-stoffs vorliegt, steht noch nicht fest. — Tetraphenyläthan wurde erhalten durch Red. von Tetraphenyläthylen mit Na + Amylalkohol, aus Eg. F. 209°. — α -Chlorstyrol nach den Angaben von v. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2799; C. 1912. II. 1281) Kp_{23} 83°; $Kp_{22.5}$ 85–85,5°; Kp_{15} 73–74°; D_{20} 1,0975 u. 1,0916. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 771–76. 7/3. [19/1.] Münster, Chem. Inst. d. Univ.) HABERLAND.

H. Ley und W. Manecke, Konstitutionsbestimmungen auf spektroskopischem Wege. Über den sog. Triphenylvinylalkohol. — Über Enolsalze. Vff. bringen spektrochem. Beweise dafür, daß der genannte Alkohol kein Enol sein kann, sondern als Triphenyläthanon (C_6H_5)₂CH · CO · C₆H₅ aufzufassen ist, eine Ansicht, zu der auch MEYER u. GOTTLIEB-BILLROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 575; C. 1921. I. 898) auf chem. Wege gelangt sind. Ein Vergleich der Absorptionskurven des vermeintlichen Alkohols und von Triphenylvinylacetat mit Phenylstilben ergab große Ähnlichkeit der beiden letzteren (Kurven vgl. Original), dagegen eine vollständig abweichende Kurve bei der ersten Verb. Opt. stimmt aber Triphenyläthanon sehr gut überein mit den Kurven von Acetophenon, Desoxybenzoin und β -Benzpinakolin, wodurch seine Ketonnatur sichergestellt ist (Kurven im Original). Daß die Verb. kein Stilbenderiv. ist, geht auch daraus hervor, daß eine Farbe des 1,3,5-Trinitrobenzolkomplexes im Gegensatz zu den gelb gefärbten Stilbenkomplexen nicht erkennbar war. — Im Anschlusse hieran wurde auch das ähnlich konstituierte 9-Benzoylfuoren (C_6H_4)₂ > CH · CO · C₆H₅, sowie das Na-Salz seiner Enolform opt. untersucht. Der dem Enol zugrunde liegende KW-stoff zeigt ähnliche Absorptionsverhältnisse wie α -Phenylstilben; Triphenyläthanon und Benzoylfuoren zeigen diese Ähnlichkeit nicht ganz so deutlich, aber man kann trotzdem bei beiden 3 Absorptionsbande feststellen. Das Na-Salz des Enols besitzt ein charakterist. Band mit dem Kopf bei 2700 und wahrscheinlich noch ein Band bei etwa 3600. Auf Grund einer besonderen Methodik (vgl. darüber Original) war es Vff. möglich, die Schwingungskurve des freien Enols angenähert festzulegen und mit dem Enolsalz zu vergleichen; sie zeigt selektive Absorption zwischen 2900 und 3800 und erstreckt sich somit über einen geringeren Wellenlängenbereich als beim Na-Salz. — Die bathochrome Wrkg. der Salzb. bei diesen und ähnlich konstituierten Enolen bzw. Phenolen führen Vff. auf die in ihnen enthaltenen konjugierten Systeme zurück. Die bei Salzb. auftretenden feinen Veränderungen in der Absorptionskurve beruhen wahrscheinlich letzten Endes auf Veränderungen der im konjugierten System vorhandenen Elektronenanordnung und -bewegung, worüber sich einstweilen noch nichts Sicheres aussagen läßt.

Experimentelles. Triphenyläthanon wurde dargestellt nach dem Verf. von

BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 654; C. 99. I. 838) oder durch 24std. Erhitzen von 5 g Triphenylbromäthylen mit 15 g CH_3COOK (wasserfrei) + 40 ccm Eg. im Rohr auf 200° , aus Chlf. mit A. gefällt F. 137° . — Triphenylvinylacetat bildet mit 1,3,5-Trinitrobenzol eine Komplexverb., gelbe Würfel, nicht näher untersucht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 777—83. 7/3. [19/1.] Münster, Chem. Inst. d. Univ.) HA.

Burckhardt Helferich, Paul Elias Speidel und Walter Toeldte, *Über Äther des Triphenylcarbinols*. Bei der Einw. von Triphenylchlormethan auf die Lsg. eines Alkohols in absol. Pyridin erhält man nach der Gleichung:



die Triphenylcarbinoläther des entsprechenden Alkohols. Sie sind alle gegen Alkalien, auch beim Kochen in alkoh. Lsg., beständig, während sie schon durch ganz verd. methylalkoh. HCl bei Zimmertemp. unter B. von dem betreffenden Alkohol u. Triphenylcarbinolmethyläther wieder gespalten werden. Die Rk. eignet sich auch für säureempfindliche Substanzen, speziell für Glucoside, Disaccharide u. Polysaccharide. Bei Phenolen kann die Rk. auch anders verlaufen.

Isopropyltriphenylmethyläther, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CH.O.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, B. aus Isopropylalkohol bei Zimmertemp.; Nadeln, aus 8 Tln. A., F. 113° ; sll. in Bzl., ll. in Ä., Essigester, Aceton, Chlf., Lg., l. in A., Eg., PAe., swl. bis unl. in Methylalkohol, W. Gibt mit methylalkoh. HCl Isopropylalkohol u. den Triphenylmethyläther des CH_3OH . — *n-Propyltriphenylmethyläther*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O} = \text{n.C}_3\text{H}_7.\text{O.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; Tafeln oder Prismen, aus A., F. 55° ; sll. in Ä., Essigester, Aceton, Chlf., Bzl., ll. in Eg., PAe., l. in A., CH_3OH , swl. in W. — *Cetyltriphenylmethyläther*, $\text{C}_{55}\text{H}_{48}\text{O} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}.\text{O.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; Täfelchen oder Prismen, aus A., F. $40-41^\circ$; sll. in Ä., Essigester, Chlf., PAe., Lg., Bzl., ll. in Aceton, l. in A. u. Eg., swl. bis unl. in CH_3OH u. W. — *Allyltriphenylmethyläther*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O} = \text{CH}_2:\text{CH.CH}_2.\text{O.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Tafeln oder Prismen, aus A., F. 76° ; sll. in Essigester, Chlf., Ä., Bzl., ll. in Aceton, wl. in A., Eg., wl. bis unl. in CH_3OH , W. — *Cyclohexyltriphenylmethyläther*, $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{11}.\text{O.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Prismen, aus A., F. 103° ; sll. in Ä., Essigester, Aceton, Chlf., ll. in Eg., Bzl., wl. in A., Methylalkohol, PAe., Lg., fast unl. in W. — *Glykolmonotriphenylmethyläther*, $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{O.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, B. bei Wasserbadtemp.; Prismen oder Tafeln, aus A., F. $98-100^\circ$; sll. in Ä., Essigester, Aceton, Chlf., Bzl., l. in A., Eg., CH_3OH , swl. in W. — *Glykolbis-triphenylmethyläther*, $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.O.CH}_2.\text{CH}_2.\text{O.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Prismen oder Tafeln, aus A., F. 185 bis 186° ; sll. in Chlf., l. in Aceton, Essigester, Ä., Eg., A., CH_3OH , unl. in W. — *Glycerin- α -triphenylmethyläther*, $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{O.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, aus A., Bzl. u. Essigester, F. $92-94^\circ$; ll. in Eg., Essigester, Ä., Aceton, Chlf., l. in A., CH_3OH , fast unl. in W. — *Glycerin- α,α (?)bis-triphenylmethyläther*, $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{O}_2 = [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.O.CH}_2]_2\text{CH.OH}$ (?), B. bei Wasserbadtemp.; Prismen, aus CH_3OH , F. $170-171^\circ$; ll. in Aceton, Chlf., Bzl., l. in Ä., Essigäther, Eg., A., CH_3OH , unl. in W. Wird durch 1%ig. methylalkoh. HCl in Glycerin u. den Methyläther des Triphenylcarbinols gespalten. — *Brenzcatechin-bis-triphenylmethyläther*, $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4[\text{O.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, B. bei Wasserbadtemp. aus 1 g Brenzcatechin in 10 ccm Pyridin mit 5 g Triphenylchlormethan; Tafeln, aus Bzl., F. $206-208^\circ$; zwl. in den meisten organ. Lösungsm., unl. in W.; wird durch 1%ig. methylalkoh. HCl in Brenzcatechin u. den Methyläther des Triphenylcarbinols gespalten. — *Brenzcatechinmonotriphenylmethylverb.* (?), $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$, B. aus 4 g Brenzcatechin mit 5 g Triphenylchlormethan in 10 ccm Pyridin bei Wasserbadtemp.; Nadeln, aus Bzl., färbt sich gegen 245° dunkel, F. 258° ; zwl. in organ. Lösungsm., unl. in W.; ist zum Unterschied von den bisher beschriebenen Äthern gegen 1%ig. methylalkoh. HCl bei 1-std. Kochen oder gegen 10%ig. bei Zimmertemp. völlig beständig, kann also nicht die Zus. eines Äthers zwischen Brenzcatechin u. Triphenylcarbinol be-

sitzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 766—70. 7/3. [9/2.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) BUSCH.

John Edwin Mackenzie, *Die Wirkung von Natriummethylat und seiner Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzylidenchlorid*. III. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 85. 790; C. 1904. II. 529) *Diisomyloxydiphenylmethan*, $C_{23}H_{32}O_2 = (C_6H_5)_2C(OC_6H_{11})_2$, Öl, das in fl. Luft zu einer glasigen M. erstarrt; Kp_{15} 190—200°, D. 0,981; ll. in Chlf., Äthylacetat, PAe. u. Bzl. u. wl. in A. u. CH_3OH . Im Gegensatz zu den niederen Homologen zerfällt es über konz. H_2SO_4 nur sehr langsam in Benzophenon u. Amyläther. Als Nebenprod. bei der Synthese dieser Verb. als auch des *Diisopropoxydiphenylmethans* (F. 66—67°) bildet sich *Benzhydrol*. Die Darst. des *Ditertiäramyloxydiphenylmethans* gelang nicht. Das Benzophenonchlorid kondensiert sich dabei lediglich zum *Tetraphenyläthylen* (F. 220—221°); identifiziert als Bromadditionsprod., F. 242—243°. — Das früher beschriebene *Dibenzoxydiphenylmethan* zerfällt bei 220° in *Benzophenon* u. *Dibenzyläther*. — *Dioxytetraphenylmethan* erhält man in fast quantitativer Ausbeute beim 24-std. Erhitzen von *Phenol* u. *Benzophenonchlorid* auf 135—155°. — *Dioxy-m-tolyldiphenylmethan*, $C_{27}H_{34}O_2$. Die Umsetzung zwischen *m-Kresol* u. *Benzophenonchlorid* bei 120° erfolgt äußerst langsam; nach 6 Wochen noch nicht beendet. Nach Reinigung aus Leichtpetroleum Krystalle, F. 234°, meist ll. außer in Leichtpetroleum. — *Dioxy-p-tolyldiphenylmethan*, $C_{27}H_{34}O_2$, bildet sich viel leichter. Anfangs heftige Rk., die nach 3 Tagen beendet ist. Aus Leichtpetroleum u. Ä. Krystalle vom F. 126°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1695—99. Sept. [8/7.] 1922. Edinburgh, Univ.) OHLE.

Arthur Lapworth und John Alexander McRae, *Synthese von Alkylidencyanessigsäuren und substituierten Bernsteinsäuren*. I. Über Säuren mit aromatischen Resten. Die von LAPWORTH (Proceedings Chem. Soc. 20. 245; C. 1905. I. 221) aufgefundene Synthese von Alkylbernsteinsäuren durch Anlagerung von HCN an *Alkylidencyanessigsäuren* u. Verseifung der entstandenen Zwischenprodd. unter Abspaltung von CO_2 :

$$RCH(CN)CO_2H \rightarrow RCH(CN) \cdot CH(CN)CO_2H \rightarrow RCH(CO_2H) \cdot CH_2(CO_2H)$$

ist den Verf. von BREDT u. KALLEN (LIEBIGS Ann. 293. 350) sowie HIGSON u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 89. 1455; C. 1906. II, 1561), welche von Malonester bzw. Cyanessigestern ausgehen, wegen ihrer Billigkeit vorzuziehen, wenn sie auch nicht so allgemein anwendbar ist wie besonders das letztere. Vff. beschreiben einige von aromat. Aldehyden ausgehende mit guten Ausbeuten verlaufende Synthesen.

Versuche. Alkylidencyanessigsäuren. *α-Cyan-β-phenylacrylsäure*. 1. Eine aus 50 g Chloressigsäure nach PHELPS u. TILLOTSON (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 267; C. 1908. II. 1248) hergestellte neutrale Lsg. von Na-K-Cyanacetat (Vol. 200 ccm) wird mit 45 g Benzaldehyd u. 20 ccm 20%ig. NaOH versetzt u. geschüttelt. Nach 1 Stde. wird mit HCl angesäuert, der Nd. gewaschen, getrocknet, mit wenig Bzl. behandelt u. aus W., verd. A. oder Bzl. umkrystallisiert. Rohausbeute 80—90%. — 2. Zu der Cyanacetatlg. wird die Hälfte der berechneten Menge HCl, 18,6 g Anilinchlorhydrat, 25 ccm A., 48 g Benzaldehyd gesetzt u. kräftig geschüttelt. Nach Übersättigen mit HCl wird das Rohprod. wie oben gereinigt. Ausbeute 85—90%. Die Säure ist ident. mit der von FIQUET (Ann. de Chimie [6] 29. 433). Die CN-Gruppe wird von k. konz. H_2SO_4 oder rauchender HCl nicht verseift. Die mit Resorcin u. konz. H_2SO_4 bei 150—200° hergestellte Schmelze gibt in alkal. Lsg. starke grüne Fluorescenz, aber nicht so stark wie Phenylbernsteinsäure. Die Säure gibt eine ll. $NaHSO_3$ -Verb., wahrscheinlich $C_6H_5CH(SO_3Na) \cdot CH(CN)CO_2Na$, die aber mit überschüssigem NaOH unter Abscheidung von cyanphenylacrylsäurem Na zers. wird. Die Säure kann daher auch aus Benzaldehydbisulfit, Na-Cyanacetat u. der hinreichenden Menge NaOH dargestellt werden. Sie

gibt auch mit NH_3 ein Additionsprod., wahrscheinlich $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$, denn sie wird aus der ammoniakal. Lsg. mit Säure nicht gefällt; mit überschüssigem NaOH fällt das Na-Salz. — α -Cyan- β -piperonylacrylsäure. 1. Aus der Cyanacetatlsg. von 25 g $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (150 ccm), 20 ccm 20%ig. NaOH , 20 ccm A. u. 26,3 g Piperonal. Rohausbeute 95%. — 2. Aus der Cyanacetatlsg. von 50 g Chloressigsäure, 20 ccm HCl (D. 1,16), 18,9 g Anilinchlorhydrat, 67,5 g Piperonal, 50 ccm A. durch Erwärmen auf 35–40°. Rohausbeute 85–90%. F. 228° aus A. (vgl. BECHERT, Journ. f. prakt. Ch. [2] 50. 19). Reagiert mit NaHSO_3 weniger schnell als die vorige Säure, gibt auch ein NH_3 -Additionsprod. — α -Cyan- β -anisylacrylsäure. Darst. wie beim vorigen Präparat unter 1. mit 27,2 g Anisaldehyd. Rohausbeute 80–85%. F. 226° aus A. (BECHERT). — α -Cyan- β -styrylacrylsäure. Analog mit Zimtaldehyd. Kondensation mit Anilinchlorhydrat ist hier nicht empfehlenswert (vgl. FIQUET, l. c.).

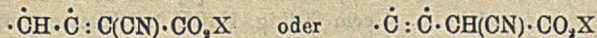
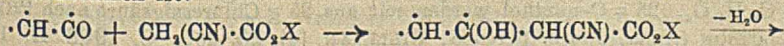
Substituierte Bernsteinsäuren. *Phenylbernsteinsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. 1. Zu einer Lsg. von 17,3 g Cyanphenylacrylsäure in 160 ccm W. u. der nötigen Menge 10%ig. NaOH wird eine aus 20,9 g KCN in 60 ccm W. u. 10,4 g Eg. in 20 ccm W. hergestellte Mischung gesetzt. Das erst ausfallende Na-Salz löst sich bald wieder. Nach 24 Stdn. wird mit HCl fast kongosauer gemacht, filtriert, stark angesäuert u. ca. 48 Stdn. lebhaft Luft durchgeblasen. Das HCN -Additionsprod. fällt erst ölig aus, wird aber bald fest. Rohausbeute 85%. Scheint ein Gemisch mehrerer Verb. zu sein, mit h. Amylalkohol konnte daraus ein in Nadeln, F. 189° (Zers.), krystallisierendes Prod. isoliert werden, vielleicht $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CONH}_2)\cdot\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$. Das Rohprod. wird mit dem 10fachen Gewicht bei 0° gesätt. HCl über Nacht in der Kälte stehen gelassen, auf dem Sandbad bis zur Beendigung der CO_2 -Entw. erhitzt, verd. u. mit Tierkohle gekocht. Ausbeute fast quantitativ. F. 167°. — 2. 10,6 g Benzaldehyd werden mit Na-Cyanacetatlsg. von 10 g $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (Vol. 280 ccm) kondensiert, die Lsg. mit Ä. extrahiert u. neutralisiert. Dann werden 9,8 g KCN in 40 ccm W. u. 10,3 g Phenol zugefügt. Letzteres dient gleichsam als Puffer, da es einerseits das KCN kaum zers., andererseits freies Alkali bindet. Nach 24 Stdn. wird schwach angesäuert (Lackmus) u. das Phenol mit Ä. extrahiert, dann kongosauer gemacht, filtriert, mit Tierkohle geschüttelt, schließlich stark angesäuert u. das ausgeschiedene Prod. wie oben hydrolysiert. Ausbeute 11,6 g. — Als nach der Kondensation von Benzaldehyd mit Na-Cyanacetat neutralisiert u. eine etwas HCN enthaltende KCN -Lsg. zugefügt wurde, konnte aus dem durch Säure ausgefüllten öligen Prod. einmal eine in Prismen, F. 167°, krystallisierende Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ erhalten werden, ll. in A., CH_3OH , zl. in Aceton, wl. in Ä., Bzl., PAe. NaOH macht aus ihr NH_3 frei — *Piperonylbernsteinsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Die Anlagerung von HCN an Cyanpiperonylacrylsäure verläuft mit nur $\frac{1}{8}$ der Geschwindigkeit wie an Cyanphenylacrylsäure (vgl. JONES, Journ. Chem. Soc. London 105. 1547; C. 1914. II. 708). 21,7 g der Säure werden in 700 ccm W. mit der nötigen Menge n.- NaOH bei 40° vorsichtig gel., eine Mischung von 10,5 g KCN in 40 ccm W. u. 20 g Eg. in 10 ccm W. zugefügt u. ca. 8 Tage auf 40° gehalten, bis das ausgeschiedene Salz gel. ist. Dann wird kongosauer u. nach Beseitigung einer teerigen Verunreinigung völlig sauer gemacht u. bis zur Krystallisation eingedampft. Ausbeute 75%. (Vff. fanden neuerdings, daß bei Verwendung von NH_3 statt NaOH konzentrierter gearbeitet u. die Ausbeute verbessert werden kann.) Das Prod. wird mit 20%ig. NaOH verseift, mit Säure gefällt u. mit Tierkohle gekocht. Die beim Erkalten ausfallende Säure enthält noch unzers. Carboxylderv. u. wird daher auf 210–220° erhitzt, dann aus NaOH umgefällt. Ausbeute 80–85%. Nadeln aus W. (Tierkohle), F. 211°, ll. in A., CH_3OH , Aceton, Eg., wl. in Bzl., fast unl. in PAe. Mit konz. H_2SO_4 färbt sie sich sofort dunkel, infolge Angriffs der Methylendioxygruppe. — Die HCN -Addition an die Cyanstyrylacrylsäure ver-

lief negativ, gemäß den Erfahrungen von THIELE u. MEISENHEIMER (LIEBIGS Ann. 306. 247; C. 99. II. 54) mit dem Cinnamylidenmalonester u. von HINRICHSSEN (LIEBIGS Ann. 336. 323; C. 1905. I. 88). Eine Verb. mit konjugierten Doppelbindungen, deren eine sich in α , β befindet, scheint sehr schwer HCN zu addieren.

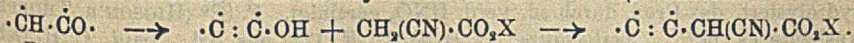
Verbesserte Darst. der s. Diphenylbernsteinsäure. s. *Diphenylbernsteinsäurenitril*. 20,5 g α -Phenylzimtsäurenitril (dargestellt nach WALTHER, Journ. prakt. Ch. [2] 53. 454) werden in 600 ccm 90%ig. A. gel. u. bei 40–50° mit 27,4 g KCN in 80 ccm W. versetzt. Nach 1 Stde. werden 12 g Eg. in 50 ccm W. auf den Grund der Fl. eingeführt. Nach 24 Stdn. wird der Nd. abgepreßt u. mit Ä. gewaschen. Ausbeute 21,3 g. F. 225° aus Eg., ist demnach ein Gemisch der α - u. β -Form (vgl. CHALANAY u. KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 289, sowie LAPWORTH, Journ. Chem. Soc. London 83. 995; C. 1903. II. 666). — s. *Diphenylbernsteinsäurediamid*. Eine Lsg. der vorigen rohen Verb. in der 15- bis 20-fachen Menge 90%ig. H₂SO₄ wird auf dem Wasserbad erwärmt u. nach mehrstd. Stehen vorsichtig mit W. ausgefällt, der Nd. mit verd. Soda gewaschen. Ausbeute 85%. Mkr. hexagonale Prismen aus Eg., F. 310°, wahrscheinlich die meso-Form. — s. *Diphenylbernsteinsäure*. Die vorige rohe Verb. wird mit der 15- bis 20-fachen Menge 90%ig. H₂SO₄ auf dem Dampfbad erwärmt, vorsichtig W. zugefügt, so daß noch keine bleibende Fällung entsteht, u. auf 120–125° erhitzt, bis eine Probe sich in verd. Alkali klar l. Dann wird verd. u. der Nd. aus verd. Alkali umgefällt. Ausbeute fast quantitativ. Zur Reinigung wird mit Eg. ausgekocht. F. 229° aus A., ist also die meso-Form. — Das Anhydrid gibt mit Resorcin u. ZnCl₂ bei 150–175° eine Schmelze, die sich in verd. NaOH mit orangefarbener Farbe u. intensiver grüner Fluorescenz löst. Mit m-Diäthylaminophenol entsteht ein Rhodamin, l. in A. mit roter Farbe u. brauner Fluorescenz. — s. *Diphenylsuccinimid*, C₁₆H₁₃O₂N. Durch Erhitzen des trocknen NH₄-Salzes unter vermindertem Druck. Es geht unter 13 mm bei 170–230° über. Nadeln aus Bzl., F. 198°, ll. in A., Ä., Eg., Aceton, wl. in Bzl., swl. in PAe. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1699–1712. Sept. [18/7.] 1922. Manchester, Univ.)

LINDENBAUM.

Arthur Lapworth und John Alexander Mc Rae, *Synthese von Alkylidencyanessigsäuren und substituierten Bernsteinsäuren*. II. Über die Darstellung von Säuren mit gesättigten aliphatischen Resten und die Konstitution der aliphatischen Alkylidencyanessigester. (I. vgl. vorst. Ref.). Während die Konst. der aus aromat. Aldehyden u. Cyanessigsäure oder deren Ester gebildeten Arylidencyanessigsäuren (ester) als α , β -ungesätt. Verbb. der Formel Ar·CH:C(CN)·CO₂X ohne weiteres feststeht, können aus aliphat. Aldehyden u. Ketonen mit der Gruppierung ·CH·CO· sowohl α , β - als β , γ -ungesätt. Verbb. entstehen, wobei ein „Aldol“ als Zwischenprod. anzunehmen ist:

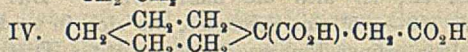
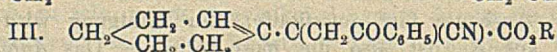


Bis dahin hat man sie allgemein als β , γ -ungesätt. Verbb. aufgefaßt, indem man ihre B. aus der Enolform des Aldehyds oder Ketons wie folgt erklärte:



Diese Auffassung fand eine Stütze darin, daß durch völlige Hydrolyse u. Abspaltung von CO₂ Monocarbonsäuren erhalten wurden, die unzweifelhaft dem β , γ -ungesätt. Typus ·C:C·CH₂·CO₂H angehören. Vf. erbringen den Beweis, daß die Alkylidencyanessigester trotzdem α , β -ungesätt. Verbb. sind. Wenn die Äthylen-Gruppe unmittelbar mit ·C=O oder ·C:N verbunden ist, so büßt sie ihren Charakter weitgehend ein, sie nimmt dann eine Mittelstellung zwischen einer echten Äthylen- u. einer CO-Gruppe ein, addiert z. B. nur noch sehr träge Halogen oder Ozon, da-

gegen lebhaft HCN, bezw. KCN oder Bisulfit. Das Verh. der Alkylidencyanessigeste zwingt nun zu der Annahme, daß sie eine solche Äthylenbindung enthalten, denn sie reagieren träge mit Br oder Ozon, lösen sich dagegen leicht in Bisulfit; sie addieren ferner Alkalicyanide zu Na-Verbb. der Formel: $\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\dot{\text{C}}(\text{CN})\cdot\text{CNa}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{X}$, ident. mit den auf andere Weise von HIGSON u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 89. 1455; C. 1906. II. 1561) erhaltenen, welche durch Hydrolyse unter Abspaltung von CO_2 substituierte Bernsteinsäuren liefern. Weiter gibt Heptylidencyanessigeste bei der Oxydation mit Ozon, mit dem es übrigens sehr langsam reagiert, Heptaldehyd entsprechend der Formel $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{R}$, u. nicht Hexaldehyd, der sich nach der Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{R}$ bilden müßte. Schließlich hat das Kondensationsprod. von Cyclohexanon u. Cyanessigeste, welches von HARDING, HAWORTH u. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 93. 1958; C. 1909. I. 286) als α -Cyan- Δ^1 -cyclohexenessigeste (I.) bezeichnet wurde, alle Eigenschaften der α,β -ungesätt. Ester u. gibt, mit Ozon oxydiert, Cyclohexanon zurück, wenn auch in sehr kleinem Umfang; es ist also zweifellos Cyclohexylidencyanessigeste (II.). Von großem Interesse ist es nun, daß das Phenacylderiv. dieses Esters das n. Verh. einer ungesätt. Verb. zeigt, so daß ihm zweifellos die Konst. III. zukommt, die sich von der β,γ -ungesätt. Form I. herleitet. — Daß die Alkylidencyanessigeste bei

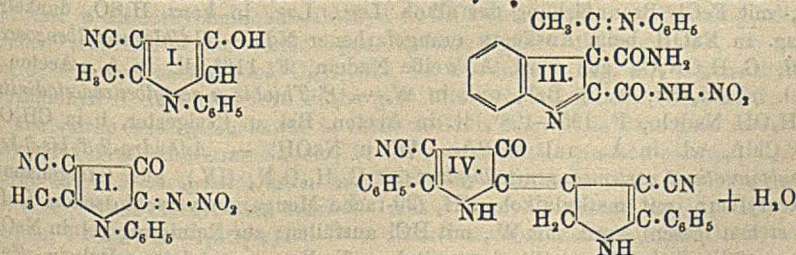


der Hydrolyse β,γ -ungesätt. Monocarbonsäuren liefern, ist nach den Erfahrungen von RIIBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2743; C. 1905. II. 1178) wohl verständlich, der gezeigt hat, daß bei der CO_2 -Abspaltung aus α,β -ungesätt. Malonsäuren oft die Doppelbindung nach β,γ wandert. Daß diese Monocarbonsäuren beständiger sind als ihre Cyanderiv., ist dem Einfluß der stark elektronegativen CN-Gruppe auf die Beweglichkeit des H-Atoms zuzuschreiben. — Die Konst. der Na-Verbb. der Alkylidencyanessigeste ist dagegen noch ganz unaufgeklärt. Vff. erörtern die verschiedenen Möglichkeiten u. sind der Ansicht, daß in den Na-Verbb. hauptsächlich β,γ -ungesätt. Formen vorliegen.

Versuche. Heptylaldehyd reagiert mit Cyanessigsäure in alkal. Lsg. oder bei Ggw. von Piperidin sichtlich, doch gelang es nicht, ein definiertes Prod. zu isolieren. Dasselbe ist mit Acetaldehyd der Fall, hier ließ sich auch feststellen, daß ca. 45% des Reaktionsprod. mit Bisulfit reagiert. Die entsprechenden Alkylbernsteinsäuren ließen sich jedoch in beiden Fällen erhalten. *n*-Hexylbernsteinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$. 25 g Oenanthol werden mit aus 25 g Chloressigsäure nach PHELPS u. TILLOTSON (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 267; C. 1908. II. 1248) dargestellter Cyanessigsäure u. 4 ccm 20%ig. NaOH bei Zimmertemp. kondensiert, dann wird eine Lsg. von 18,9 g KCN u. ferner 14,6 g Eg. in W. zugesetzt. Nach 5 Tagen wird HCl zugefügt u. ausgeäthert, der Ä.-Rückstand mit konz. HCl hydrolysiert, das Prod. durch sd. verd. HNO_3 gereinigt. F. 82° (HIGSON u. THORPE). Ausbeute ca. 60%. Anilidsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$, F. 121° aus Bzl. Imid, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Durch Dest. des NH_4 -Salzes unter 12 mm, das Prod. geht bei 160–190° über. Seidige Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 91°. — Methylbernsteinsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Ebenso mit Acetaldehyd, die Mischung wird 10 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, angesäuert, eingedampft u. hydrolysiert. Das Prod. wird mit Aceton extrahiert u. mit sd. verd. HNO_3 gereinigt. Ausbeute 42–53%, F. 110°. — Die Kondensationen von cyanessigsäurem Na mit Aceton u. Cyclohexanon verliefen negativ. — Heptylidencyanessigsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Aus Cyanessigeste u. Heptaldehyd in

molekularen Mengen + Piperidin. Ausbeute 32%, Kp.₁₃ 144—145° (Nebenprod. Kp.₁₃ 190°). Reagiert sehr langsam mit Br. Vollständig l. in Bisulfit. — Wird von KCN-Lsg. zu dem K-Salz des *Esters* C₆H₁₃·CH(CN)·CH(CN)·CO₂C₂H₅ gel., der mit Säure als Öl gefällt u. mit HCl zu *Hexylbernsteinsäure* hydrolysiert wird. — Mit C₂H₅ONa entsteht eine goldgelbe Lsg. (Isomerisation zum β,γ-Ester), die beim Kochen mit Benzylchlorid ein Öl liefert, in dem Vff. ein Gemisch von α-Cyan-α-benzyl-Δ^β-nonensäureäthylester, C₆H₁₁·CH:CH·C(CH₂C₆H₅)₂(CN)·CO₂C₂H₅, u. α-Benzyl-Δ^β-nonensäurenitril, C₆H₁₁·CH:CH·CH(CH₂C₆H₅)·CN, erblicken. — Der Ester wurde 16 Stdn. mit ozonisiertem O behandelt, dann mit Dampf dest. Aus den ersten Anteilen konnte sehr wenig Heptaldehyd als *Heptaldehydsemioxomazon*, C₆H₁₇O₂N₂ = C₆H₁₃·CH:N₂H·CO·CO·NH₂, F. 224—227° aus 85% ig. A., isoliert werden, jedoch keine Spur *Hexaldehyd*. — *Hexylidencyanessigsäureäthylester*, C₁₁H₁₅O₂N (II.), dargestellt nach HARDING, HAWORTH u. PERKIN (l. c.), Kp.₁₅ 160—163°, ist ll. in KCN- u. Bisulfitlsg., addiert Br sehr langsam. Nach 4-tägiger Ozonisierung konnte etwas *Cyclohexanon* als p-Nitrophenylhydraxon, F. 144°, erhalten werden. — *1-Carboxycyclohexyl-1-essigsäure*, C₆H₁₁O₄ (IV.), 10 g II. in A. werden mit 7 g KCN in W. vermischt, der A. nach 2 Tagen abdest., angesäuert, das erst ölige, dann krystallin. Prod. wird mit rauchender HCl hydrolysiert. Ausbeute 88%. Platten aus h. W., F. 132°. Schmelze mit Resorcin u. ZnCl₂ gibt grüne Fluorescenz. — Die *Phenacylverb.* III. reagiert mit Ozon in Chlf. sehr energ., ebenso mit Br, jedoch nicht mit KCN- oder Bisulfitlsg. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2741—55. Dez. [3/11.] 1922. Manchester, Univ.) LINDENBAUM.

Erich Benary und Wilhelm Lau, *Über Oxypyrrolderivate*. III. Mitteilung. (II. vgl. BENARY u. KONRAD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 44; C. 1923. I. 665.) Der Vers. der Synthese von Oxypyrrolderiv. wurde auf Aminocrotonsäurenitrile (Dinitrile) ausgedehnt. Aus *Diacetonitril* wurde mit Chloracetylchlorid ein C-Chloracetylderiv. erhalten, aus dem sich bisher das Oxypyrrrol nicht rein isolieren ließ. Das Oxypyrrrol I. ist dagegen leicht zu erhalten aus N-Phenyldiacetonitril, CH₂·C(NHC₆H₅):CHCN. I. liefert eine Isonitrosoverb. u. ein Nitrin (II.), das durch starke NaOH unter Aufnahme von 2 Mol. W. gespalten wird in *3-Carbamido-3-phenylimidoacetoxalsäurenitrinamid*, CH₂·C(N:C₆H₅)·C(ONH₂):C(OH)·CONHNO₂. Auf dieses Enol wirkt Phenylhydrazin unter Abspaltung von W. u. NH₃ ein unter B. eines Indoleninderiv., dem wahrscheinlich Formel III. zukommt. Auch aus Benzoacetodinitril wurde eine Chloracetylverb. erhalten, die wie die entsprechende Diacetonitrilverb. zwar mit KSH unter B. eines Sulfids reagierte, aber gleich dieser kein Thiophenderiv. zu bilden vermochte. Bei dem Vers., aus dieser Chloracetylverb. das Oxypyrrrol zu erhalten, entstand ein dunkelroter Farbstoff, dessen Analysenzahlen zwar auf das Oxypyrrrol stimmten, dessen Farbe jedoch Vff. annehmen läßt, daß dieses bimolekulare Prod. vielleicht das Hydrat einer Verb. der Konst. IV. ist.

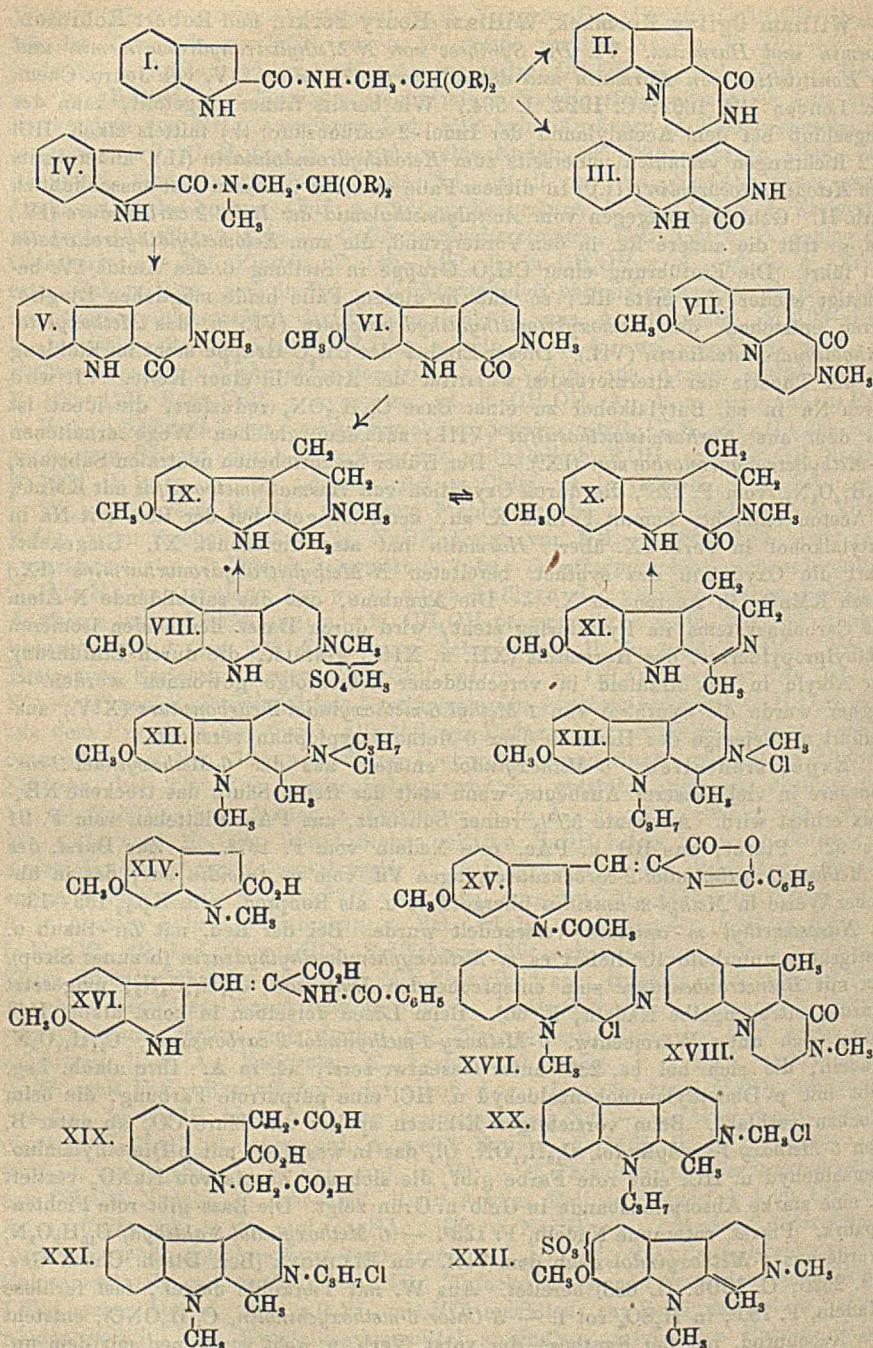


Experimentelles. *C-Chloracetyldiacetonitril*, C₆H₇ON₂Cl, aus Diacetonitril in Pyridin + Ä. u. ClCH₂COCl in Ä. (Eiskühlung), aus A. Nadeln, F. 155°, ll. in Essigester, CH₃OH, Aceton, mäßig l. in A., wl. in Ä., Bzl., Chlf. u. PAe., unl. in

W. — β' -Thiobis- α -acetyldiacetonitril, $C_{12}H_{14}N_4O_4S = [CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CN)CO \cdot CH_3]_2S$, aus der Chlorverb. mit KHS, aus h. W. weiße verfilzte Nadeln, F. 178—179°, ll. in h. W. u. Aceton, wl. in k. W., Ä., Essigester, CH_3OH , A., Bzl., Chlf. u. PAe.; unl. in Alkalien. Bei längerem Stehen mit n. NaOH erfolgt allmählich Lsg. unter Entweichen von NH_3 , aus dieser Lsg. fällt beim Ansäuern β' -Thiobis- α -acetyldiacetonitril, $C_{12}H_{14}O_4N_4S$, aus A. weiße Nadeln, F. 130°, gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ einen roten eisenhaltigen Nd., ist ll. in verd. Na_2CO_3 , sauer gegen Lackmus, ll. in Aceton, Chlf. u. 50%ig. Essigsäure, l. in CH_3OH u. Essigester, wl. in Ä., A., Bzl. u. PAe. — C-Bromacetyldiacetonitril, $C_8H_7N_2OBr$, B. analog der Chlorverb., aus Bzl. Platten, F. 146—148°, ll. in CH_3OH u. A., wl. in Ä., Essigester, Bzl. u. PAe., swl. in W. — C-Chloracetyl-N-phenyldiacetonitril, $C_{12}H_{11}N_2OCl$, aus N-Phenyldiacetonitril + Chloracetylchlorid, aus A. Blättchen, F. 103—104°, ll. in Chlf., Bzl., Aceton, CH_3OH , wl. in Ä. u. A., unl. in PAe. u. W. — β' -Thiobis- α -acetyl-N-phenyldiacetonitril, $C_{24}H_{22}N_4O_4S$, aus Aceton weiße Nadeln, F. 170—172°, ll. in Chlf., l. in Aceton, wl. in CH_3OH , A., Ä. u. Bzl., unl. in PAe. u. W. — 1-Phenyl-3-oxy-5-methylpyrrol-4-carbonsäurenitril, $C_{12}H_{10}ON_2$ (I.) aus letztgenanntem Chlorid durch Verreiben mit methylalkoh. KOH, aus CH_3OH Nadeln, F. 167°, ll. in w. A., Eg., Aceton, Bzl. u. Chlf., wl. in CH_3OH , Ä. u. PAe., unl. in W., l. in verd. NaOH. Gibt rote Fichtenspanrk. u. rote Färbung mit alkoh. $FeCl_3$, beim Kochen mit 5%ig. NaOH Entw. von NH_3 , größter Teil bleibt aber unverändert. — 1-Phenyl-2-isonitroso-3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäurenitril, $C_{12}H_9O_4N_3$, aus vorigem in w. A. durch Zufügen der gleichen Menge $NaNO_2$ u. Ansäuern unter Eiskühlung; aus h. CH_3OH orangegelbe Nadeln, bei 160° dunkelbraun werdend, bei 178° Zers. unter Schwärzung, ll. in verd. Na_2CO_3 , 50%ig. Essigsäure, Essigester, Aceton, Bzl., Chlf., wl. in Ä. u. CH_3OH , swl. in PAe., unl. in W. — 1-Phenyl-2-nitrimino-3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäurenitril, $C_{12}H_9O_4N_4$ (II.), aus dem Pyrrol in Eg. durch allmähliches Zufügen der doppelten Menge $NaNO_2$, orangefarbener Nd., dessen F. durch Umkrystallisieren sinkt; verpufft leicht beim Erhitzen, bei 225° Zers. unter Schwarzwerden; entsteht auch aus vorigem mit Eg. + $NaNO_2$; ll. in Aceton u. Essigester, l. in Ä., A., Bzl., Chlf. u. Eg., wl. in W., ll. in verd. Na_2CO_3 . 24-std. Stehen mit 5-n. NaOH bildet hieraus 3-Carbamido-4-phenylimidoacetonoalsäurenitramid, $C_{12}H_{12}O_5N_4$, aus 50%ig. Essigsäure oder A. hellgelbe Platten, die sich bei 237° verändern, Zers. bei 240—241° unter Schwärzung, ll. in Aceton, l. in A., Essigsäure u. Bzl., wl. in Ä., Essigester, Chlf. u. PAe., ll. in Na_2CO_3 , alkoh. Lsg., mit HCl, Rotfärbung, läßt sich annähernd scharf als einbas. Säure (Phenolphthalein) titrieren. Mit Phenylhydrazin entsteht Anil des 3-Acetyl-3-carbamidoindolenin-2-carbonsäurenitramids, $C_{18}H_{15}O_4N_5$ (III.), braungelbe Nadeln oder Prismen, färben sich dunkel bei 205°, sintern, Zers. bei 225° unter Aufschäumen, ll. in Ä., Essigester, A., Aceton, Bzl. u. Eg., l. in Chlf., swl. in PAe. u. W., mit $FeCl_3$ Braunfärbung der alkoh. Lsg., Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkelrot, aus Lsg. in NaOH beim Ansäuern orangefarbener Nd. — C-Chloracetylbenzoacetonitril, $C_{11}H_9ON_2Cl$, aus verd. A. weiße Nadeln, F. 116°, ll. in A., Aceton u. Chlf., l. in CH_3OH , Ä. u. Bzl., unl. in W. — β' -Thiobis- α -acetylbenzoacetonitril, aus CH_3OH Nadeln, F. 195—198°, ll. in Aceton, Bzl. u. Essigester, l. in CH_3OH , A. u. Chlf., wl. in Ä., unl. in PAe., W. u. NaOH. — Anhydro-2,3'-bis-3-keto-5-phenylpyrrolin-4-carbonsäurenitrilhydrat (?), $C_{12}H_{10}O_2N_4$ (IV.), aus letztgenannter Chloracetylverb. mit methylalkoh. NH_3 (20-fache Menge, in verschlossenem Gefäß 1 Tag stehen lassen), verd. mit W., mit HCl ausfällen; zur Reinigung gel. in NaOH, wieder gefällt, kein Krystallisationsmittel auffindbar, rotviolettes Pulver, Zers. gegen 250°, ll. in A., Essigester, Aceton, l. in Bzl. u. Chlf., wl. in Ä. u. Toluol, unl. in PAe. u. W. In verd. NaOH u. NH_4OH l. mit dunkelroter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 591—97. 7/3. [17/1.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) HABERL.

William Ogilvy Kermack, William Henry Perkin und Robert Robinson, *Harmin und Harmalin*. VI. Die Synthese von *N-Methyltetrahydronorharmin* und die Konstitution von *Harmalin* und der alkylierten *Harmine*. (V. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1602; C. 1922. I. 564.) Wie bereits früher mitgeteilt, kann der Ringschluß bei dem Acetalamid der Indol-2-carbonsäure (I.) mittels alkoh. HCl in 2 Richtungen verlaufen, einerseits zum *Ketodihydroindoldiazin* (II.), andererseits zum *Ketodihydrocarbolin* (III.). In diesem Falle entsteht indessen fast ausschließlich Verb. II. Geht man dagegen vom *Acetyl-methylamid der Indol-2-carbonsäure* (IV.) aus, so tritt die andere Rk. in den Vordergrund, die zum *Ketomethyl-dihydrocarbolin* (V.) führt. Die Einführung einer CH_3O -Gruppe in Stellung 6 des Amids IV. begünstigt wieder die erste Rk., so daß in diesem Falle beide möglichen Ringisomeren entstehen, das *Methoxyketomethyl-dihydrocarbolin* (VI.) u. das *Methoxyketomethyl-dihydroindoldiazin* (VII.). Dieser Einfluß der CH_3O -Gruppe steht im Einklang mit der Theorie der alternierenden Polarität der Atome in einer Kette. VI. wird durch Na in sd. Butylalkohol zu einer Base $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}$, reduziert, die ident. ist mit dem aus *Norharminmethosulfat* (VIII.) auf dem gleichen Wege erhaltenen *N-Methyltetrahydronorharmin* (IX.). — Der früher beschriebenen neutralen Substanz, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$, vom F. 228°, die durch Oxydation von *Harmalinmethosulfat* mit KMnO_4 in Aceton entsteht, kommt Formel X. zu, denn sie geht bei der Red. mit Na in Butylalkohol in Verb. IX. über. *Harmalin* hat also die Konst. XI. Umgekehrt führt die Oxydation des synthet. bereiteten *N-Methyltetrahydronorharmins* (IX.) durch KMnO_4 in Aceton zu X. — Die Annahme, daß das salzbildende N-Atom des Carbolinsystems im Pyridinring steht, wird durch Darst. der beiden isomeren Methylpropylderiv. des Harmalins (XII. u. XIII.) gestützt, die durch Einführung der Alkyle in das Alkaloid in verschiedener Reihenfolge gewonnen werden. — Ferner wurde die Synthese von *1-Methyl-6-methoxyindol-2-carbonsäure* (XIV.) ausgeführt u. diejenige des Harmins über 6-Methoxytryptophan versucht.

Experimentelles. *6-Methoxyindol* entsteht aus der *6-Methoxyindol-2-carbonsäure* in viel besserer Ausbeute, wenn statt der freien Säure das trockene NH_4 -Salz erhitzt wird. Ausbeute 55% reiner Substanz, aus PAe. Plättchen vom F. 91 bis 92°. Pikrat, aus Bzl. u. PAe. rote Nadeln vom F. 137°. — Zur Darst. des *6-Methoxy-1-methylindol-2-carbonsäure* gingen Vf. vom *m-Anisidin* aus, das in üblicher Weise in *Methyl-m-anisidin* übergeführt u. als Rohprod. vom Kp. 133–135° in *Nitrosomethyl-m-anisidin* verwandelt wurde. Bei der Red. mit Zn-Staub u. Essigsäure unterhalb 10° liefert es *m-Methoxyphenylmethylhydrazin* (brauner Sirup), der mit *Brenntraubensäure* zum entsprechenden *Hydrazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, umgesetzt wurde; citronengelbe Nadeln, F. 66°. Beim Lösen derselben in konz. alkoh. HCl bildet sich unter Wärmeentw. *6-Methoxy-1-methylindol-2-carbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln, die sich bei ca. 235° unter Gasentw. zers., wl. in A. Ihre alkoh. Lsg. gibt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. HCl eine purpurrote Färbung, die beim Kochen verblaßt. Beim vorsichtigen Erhitzen spaltet die Säure CO_2 ab unter B. von *6-Methoxy-1-methylindol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$, Öl, das in wss. Lsg. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. HCl eine rote Farbe gibt, die sich auf Zusatz von NaNO_2 vertieft u. eine starke Absorptionsbande in Gelb u. Grün zeigt. Die Base gibt rote Fichten-sparnk. Pikrat, rotbraune Nadeln, F. 123°. — *6-Methoxyindol-3-aldehyd*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, wurde aus *6-Methoxyindol* nach dem Verf. von ELLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2520; C. 1906. II. 883) bereitet. Aus W. mit Tierkohle umgel., fast farblose Nadeln, F. 185°, in H_2SO_4 rot l. — *3-Chlor-6-methoxychinolin*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONCl}$, entsteht als Nebenprod. bei der Synthese der vorst. Verb. u. geht zusammen mit dem unveränderten Ausgangsmaterial mit den Wasserdämpfen über. Die Trennung der beiden Substanzen geschieht durch Ausschütteln ihrer äth. Lsg. mit 20% ig. HCl, wobei nur das Chinolinderiv. dem Ä. entzogen wird. Aus viel W. in Nadeln,



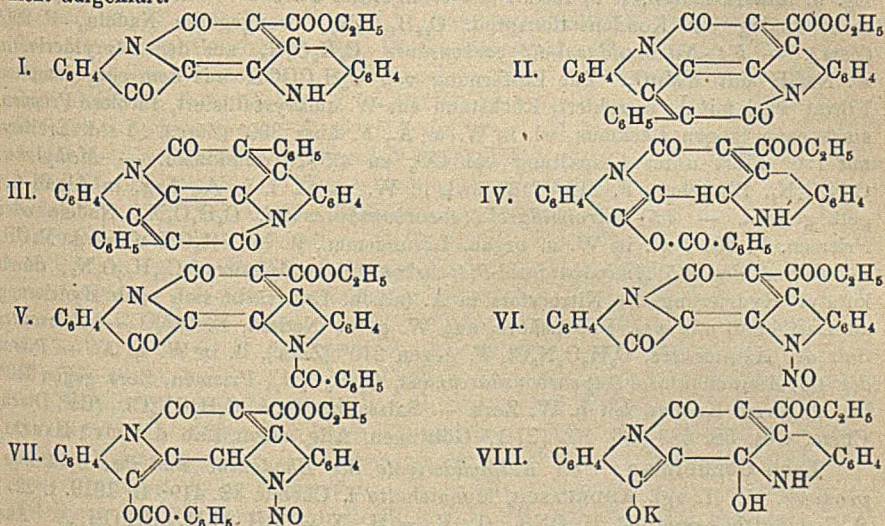
F. 91°, riecht ähnlich wie Anethol; Lsg. in H_2SO_4 , nicht aber in HCl , zeigt blaue Fluorescenz. Durch Erhitzen mit konz. NH_3 auf 100° (5 Stdn.) wird kein Cl abgespalten. — 6-Methoxyindol-3-aldehyd liefert bei der Kondensation mit Hippur-

säure zunächst das Az-Lacton (XV.) (Sirup), das durch Kochen mit 1%ig. NaOH zur α -Benzoylamino- β -(6-methoxyindyl-3-)acrylsäure, $C_{19}H_{16}O_4N_2$ (XVI.), verseift wird. Braungelbe Nadeln, Erweichen bei 215°, F. 230° (Zers.), unl. in W., ll. in A. Die Lsg. in Acetanhydrid färbt sich beim Kochen rot, augenscheinlich infolge Regenerierung des Lactons. Durch katalyt. Red. mit PdCl₂ u. Gummi arabicum in Eg., Behandlung des Reaktionsprod. mit Acetaldehyd u. darauffolgender Oxydation mit CrO₃ wurde in geringer Menge eine Base vom F. 220—230° erhalten, die wahrscheinlich unreines *Harmin* ist. Die Red. des Acrylsäurederiv. mit Na-Amalgam führte zu keinem Ergebnis. — 3-Chlor-1-methyl-4-carbolin, $C_{13}H_{12}N_2Cl$ (XVII.), entsteht durch Einw. von PCl₅ u. POCl₃ auf 3-Keto-1-methyl-3,4-dihydro-4-carbolin (sorgfältig gereinigte Reagenzien!). Aus Leichtpetroleum u. Bzl. Nadeln, F. 110°. Chlorhydrat, gelb; dissoziiert in W. Pikrat, gelb, F. 213°. Bei der Einw. von CH₃MgJ auf diese Base in sd. Isoamyläther entsteht Keto-1-methyldihydro-4-carbolin (F. 242°), das gewünschte *Methylharmin* indessen nur in Spuren. — Methylaminomethylacetal, CH₃·NH·CH₂·CH(OCH₃)₂, aus Bromdimethylacetal u. CH₃NH₂ in CH₃OH bei 140° (12 Stdn.), Öl, Kp. 140°. Als Nebenprod. entsteht dabei Methylaminobisdimethylacetal, C₆H₁₂O₄N, Kp.₁₀ 100—105°. — Indol-2-carboxydimethylacetyl-methylamid, C₁₄H₁₈O₄N₂ (IV.), aus dem Chlorid der Indol-2-carbonsäure u. Methylaminodimethylacetal. Aus Bzl. + PAc. Nadeln, F. 104°. Mit kalt gesätt. HCl geht diese Verb. bei 40° in 3-Keto-4-methyl-3,4-dihydro-4-carbolin, C₁₄H₁₈O₂N₂ (V.) (die früher irrtümlicherweise als 2-Keto-1-methyl-... carbolin bezeichnete Verb. ist richtig als 3-Keto-... zu klassifizieren) über. Aus A. Nadeln, F. 263°, die in reinem Zustande mit EHRLICHS Reagens keine Grünfärbung mehr geben. Das bei der Zn-Staubdest. entstehende Sublimationsprod. löst sich in verd. HCl mit blauer Fluorescenz, typ. für Carbolinderivv. Die gleiche Substanz bildet sich bei der Oxydation von *Norharmanmethosulfat* mit K₂FeC₆ in alkal. Lsg. bei 100°. Bei der Zinkstaubdest. liefert sie große Mengen Indol, daneben aber *Norharman*, identifiziert als Pikrat (F. 260°, Zers.). — 3-Methylindol-2-carboxydimethylacetyl-methylamid, C₁₅H₁₀O₂N₂. Aus Leichtpetroleum Blättchen vom F. 87—88°, durchweg ll. — Daraus 5-Keto-4,7-dimethyl-4,5-dihydroindoldiazin, C₁₃H₁₂ON₂ (XVIII.), aus A. Nadeln, F. 159°. Die neutralen oder alkal. Lsgg. der Base zeigen eine schwach blaue Fluorescenz, das Chlorhydrat bildet gelbe Krystalle. Bei der Zn-Staubdest. bildet sich neben Indol eine gelbe Base, die bisher nicht untersucht wurde. Mit EHRLICHS Reagens entsteht in der Wärme eine bläulich grüne Farbe, die beim Abkühlen fast verschwindet. Mit Vanillin u. konz. HCl in der Wärme tief purpurrote Färbung. — 6-Methoxyindol-2-carboxydimethylacetyl-methylamid, C₁₅H₁₀O₄N₂, aus Leichtpetroleum Nadeln, F. 129°. Bei der Einw. von alkoh. HCl entsteht daraus 11-Methoxy-3-keto-4-methyl-3,4-dihydro-4-carbolin (VI.) u. 11-Methoxy-5-keto-4-methyl-4,5-dihydroindoldiazin, C₁₅H₁₂O₂N₂ (VII.), die durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit Aceton u. fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt werden können. Das Carbolin bildet rhomb. Blättchen, F. 245—246°. Die Lsg. des Chlorhydrats fluoresciert schwach blau u. gibt mit EHRLICHS Reagens keine Färbung. Das Zn-Staubdestillat löst sich in verd. HCl mit lebhafter Fluorescenz. — Das Diazin ist das leichter l. Prod. u. bleibt daher in den Mutterlaugen. Gelbe Nadeln, F. 205°. Beim Erwärmen mit EHRLICHS Reagens grünlich blaue Farbe. Mit Vanillin u. HCl tiefrote Färbung, blau im reflektierten Licht. Die neutralen oder alkal. Lsgg. der Base zeigen blaue, die gelben Lsgg. in Aceton oder Bzl. sehr lebhaft grüne Fluorescenz. Das Chlorhydrat ist gelb. — N-Methyltetrahydronorharmin, C₁₃H₁₆ON₂ (IX.) entsteht sowohl bei der Red. des oben beschriebenen Carbolins als auch des Keto-N-methyltetrahydronorharmins (X.) mit Na in n-Butylalkohol. Aus CH₃OH prismat. Nadeln, F. 182°, wl. in Ä., swl. in Bzl., ll. in A. Beim Stehen an der Luft wird es bräunlich gelb. Auch aus *Norharmin* entsteht es nach demselben

Verf., aber in schlechter Ausbeute. — Die Darst. des *Indol-2-carboxydimethylacetylamid*s, $C_{19}H_{16}O_2N_2$, gelingt besser in Bzl. als in Chlf. Die Substanz scheidet sich dabei als Sirup aus. Ausbeute 80%. Aus Bzl. Nadeln, F. 130–131°. Auch diese Substanz liefert bei Behandlung mit alkoh. HCl das früher beschriebene *5-Keto-4,5-dihydroindoldiazin(1,4)* (II.) vom F. 247°. — Der *Diäthylester der Carboxyindol-1,3-diessigsäure* ($C_{17}H_{19}O_6N$) wurde durch Kondensation von *Phenylhydrazinoessigsäure* mit α -*Ketoglutar säure* mit alkoh. HCl gewonnen. Aus A. Nadeln, F. 200–202°. Beim Erwärmen mit Na_2CO_3 -Lsg. Indolgeruch. Mit EHRICH'S Reagens glänzendes Rot, das auf Zusatz von Nitrit in Blau übergeht, bei der Verd. rot, dann grün. Bei Verseifung mit methylalkoh. KOH wird die *2-Carboxyindol-1,3-diessigsäure*, $C_{15}H_{11}O_6N$ (XIX), erhalten, Nadeln, F. 261–263°. — *2-Carboxyindol-1-essigsäure*, aus Phenylhydrazinoessigsäure u. Brenztraubensäure analog wie oben. Nadeln, F. 232°. Mit EHRICH'S Reagens Rotfärbung in der Wärme. — *4-Methyl-1-propylharminchlorid*, $C_{17}H_{21}ON_2Cl \cdot 4,5H_2O$ (XX). Methylharmin wird erst mit Propyljodid in Nitrobenzol + Toluol in das Methylpropylharminjodid übergeführt, das sich in wss. Lsg. mit AgCl leicht zum Chlorid umsetzt. F. 130°. Die wiedererstarre Schmelze verflüssigt sich dann erst bei 240° unter Zers. Aus der wss. Lsg. fällt KOH gelbe Nadelchen, l. im Überschuß von W. — *4-Propylharminjodid*, prismat. Nadeln, F. 240° (Zers.). Ein Zusatz von NaOH zur alkoh. Lsg. ruft eine lebhaft grüne Fluorescenz hervor. *Chlorid*, aus NaCl-Lsg. hellgelbe Nadeln, woraus die freie Base gewonnen u. mit Dimethylsulfat umgesetzt wird. Das *1-Methyl-4-propylharminchlorid*, $C_{17}H_{21}ON_2Cl \cdot 5H_2O$ (XXI), aus W., F. 100°, auch nach dem Wiedererstarren der Schmelze. Aus seiner wss. Lsg. fällt NaOH ein gelbes Öl. Die beiden isomeren Methylpropylharminchloride ähneln sich in ihrem sonstigen Verh. sehr. Ihre wss. Lsgg. zeigen blaue Fluorescenz. Mit HCl, HNO_3 , H_2SO_4 u. Oxalsäure gelbe krystallin. Ndd. Beide Salze lösen sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz. Beim Erwärmen wird die Lsg. farblos, die Fluorescenzfarbe blau. Beim Verdünnen dieser Lsg. mit W. liefert das hochschm. Isomere sofort einen Nd. einer Sulfonsäure, während bei dem andern erst nach mehreren Tagen Krystalle auftreten. Mit $K_2Cr_2O_7$ u. FeCl₃ gelbe flockige Ndd. Doppelsalze mit Mercurichlorid wl. hellgelbe Nadeln. — *Dimethylharminsulfonsäure*, $C_{15}H_{16}O_4N_2S \cdot 1,5H_2O$ (XXII). Aus viel W. mkr. Nadeln, unl. in Na_2CO_3 . Die SO_3H -Gruppe haftet am Benzolkern. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1872–96. Sept. [1/8] 1922. Oxford. Edinburgh.) OHLE.

Theodor Posner und Gottfried Pyl, *Beiträge zur Kenntnis der Indigogruppe*. II. *Über einen neuen, aus Indigo und Malonester entstehenden Küpenfarbstoff*. (I. vgl. POSNER u. ASCHERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1925; C. 1920. III. 835.) Indigo löst sich in sd. Malonester unter B. eines rotvioletten *Küpenfarbstoffes* $C_{21}H_{14}O_4N_2$, der kurz als *Indigomalonester* bezeichnet u. zweckmäßiger unter Verwendung eines geeigneten Lösungsm. ($C_6H_5 \cdot NO_2$ bei Ggw. von wenig festem NaOH) dargestellt wird (POSNER, D.R.P. 281998; C. 1915. I. 409). Das Verh. des Indigomalonesters entspricht der Formel I. Er läßt sich zwar nicht mit einem 2. Mol. Malonester, wohl aber noch mit einem Mol. Phenylessigsäurechlorid zu einer Verb. $C_{29}H_{18}O_4N_2$ (II.) kondensieren, die ebenso wie das „Lackrot Ciba B“ (III.) intensiv rot, aber nicht mehr verküppbar ist. Bei Benzoylierung in der Küpe entsteht ein farbloses Monobenzoyldihydroprod. (IV.), mit Benzoylchlorid in Pyridin dagegen ein orangefarbiges Monobenzoylprod. (V.) u. mit Acetylchlorid in Pyridin ein analog konstituiertes rotes Monoacetylprod. Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf die alkoh. Suspension des Farbstoffs entsteht offenbar eine N-Nitrosoverb. (VI.), die sich aber merkwürdigerweise in sd. Pyridin noch benzoylieren läßt. Man muß also wohl annehmen, daß, wie bei gleichartiger Behandlung des Indigos, Red. eintritt. Allerdings stimmt die ziemlich intensiv orangefarbene Färbung des Prod. mit

der angenommenen Formel VII. nicht recht überein. Indigomalonester addiert, ebenso wie Indigo, 1 Mol. KOH unter B. eines smaragdgrünen K-Salzes VIII. Bei langer Einw. von sd. alkoh. KOH scheint Rückb. von Indigo stattzufinden. Bei der Darst. von Indigomalonester ohne fremdes Lösungsm. entsteht als Nebenprod. eine farblose *Carbonsäure* $C_{16}H_{18}O_{10}$ u. bei Einw. von nitrosen Gasen auf Indigomalonester eine farblose saure *Verb.* $C_{21}H_{17}O_7N_3$. Diese beiden Verbb. wurden nicht aufgeklärt.



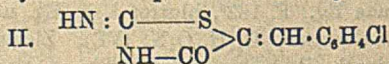
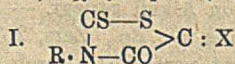
Versuche. *Verb.* $C_{16}H_{18}O_{10}$. Krystalle aus A., F. 129°, ll. in Alkali u. Soda. — *Indigomalonester*, $C_{21}H_{14}O_4N_2$ (I.). Kupferglänzende, rotviolette Krystalle aus Eg., F. 296–297°. L. in sd. Eg. zu ca. 2,85%, ll. in h. $C_6H_5 \cdot NO_2$, Xylol, Pyridin, wl. in A., Bzl., Aceton, unl. in W. u. Ä. Konz. H_2SO_4 löst braunrot, h. wss. alkoh. Alkali smaragdgrün. — *K-Salz*, $C_{21}H_{14}O_4N_2 \cdot KOH$ (VIII.), grünes Pulver. — *Anhydrophenylsessigsäureindigomalonester*, $C_{20}H_{18}O_4N_2$ (II.). Grünschillernde, beim Zerreiben ziegelrote Krystalle aus Xylol, F. über 310°, die Lsg. in Xylol fluoresciert grün, swl. in A. u. Ä., wl. in Eg. u. Bzl., nicht verküppbar, konz. H_2SO_4 löst braunrot. — *Benzoyldihydroindigomalonester*, $C_{28}H_{20}O_5N_2$ (IV.). Farblose Blättchen aus Xylol oder verd. Pyridin, 192° Rotfärbung, dann Zers. ohne Schmelzen, zll. in Chlf., Bzl., Eg., wl. in A. u. Ä. Die Lsg. in Eg. gibt mit HNO_3 oder Br vergängliche Rotfärbung. — *Benzoylindigomalonester*, $C_{23}H_{18}O_5N_2$ (V.). Orangefarbige Blättchen aus Toluol, F. 240°, zll. in Bzl. u. Eg., wl. in A. u. Ä. Alkoh. Alkali gibt Indigomalonester zurück. — *Acetylindigomalonester*, $C_{23}H_{18}O_5N_2$ (analog V.). Rote Krystalle aus Eg., F. 182°, blutrot l. in Eg. u. Pyridin, von Alkali zerlegt. — *Nitrosoindigomalonester*, $C_{21}H_{15}O_5N_3$ (VI.). Ziegelrote Krystalle aus Eg., Zers. 267–270°, wird durch Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid nicht verändert, durch Red. in Indigomalonester zurückverwandelt. Liefert mit Benzoylchlorid in sd. Pyridin *Benzoylnitrosodihydroindigomalonester* (?), $C_{28}H_{20}O_5N_3$ (VII.?). Orangegelbe Krystalle aus Xylol, sublimiert über 236°, Zers. ca. 245–250°, zwl. in Eg. u. Bzl., die rote Lsg. in Xylol fluoresciert grün, alkoh. Alkali liefert Nitrosoindigomalonester zurück. *Verb.* $C_{21}H_{17}O_7N_3$. Fast farblose Nadelchen aus verd. Eg., 210° Rotfärbung, beim Liegen an Luft Gelbfärbung, braun l. in Alkali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 31 bis 44. 10/1. 1923. [23/10. 1922] Greifswald, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Windaus und W. Langenbeck, *Über die 4(5)-Nitroimidazol-5(4)-carbonsäure*. Die Darst. genannter Säure gelingt leicht, indem man 5(4)-Nitro 4(5)-methylimidazol

mit C_6H_5CHO kondensiert zu *5(4)-Nitro-4(5)-styrylimidazol* u. dieses mit $KMnO_4$ oxydiert zur *4(5)-Nitroimidazol-5(4)-carbonsäure*.

Experimentelles. *4(5)-Nitro-5(4)-styrylimidazol*, $C_{11}H_9O_2N_3$, aus *4(5)-Nitro-5(4)-methylimidazol* + C_6H_5CHO bei Ggw. von etwas Piperidin (1 Stde. auf 150 bis 160° erhitzt unter zeitweiligem Zusatz kleiner Mengen Piperidin) aus Eg. goldgelbe Blättchen, Zers. von 220° an, fast unl. in W. u. organ. Lösungsm., l. in Eg. u. Mineralsäuren, l. in Alkali mit orangeroter Farbe. — Mit Anisaldehyd entsteht analog ein Kondensationsprod. $C_{19}H_{11}O_5N_3$, orangegelbe Nadeln, F. 296° (Zers.). — *5(4)-Nitroimidazol-4(5)-carbonsäure*, $C_6H_5O_4N_3$, aus dem Styrylderiv. in w. NaOH mit $KMnO_4$. Zur Entfernung von C_6H_5COOH aus dem eingedampften Filtrat wird mit Ä. extrahiert, Rückstand aus W. umkristallisiert, farblose Prismen, stark sauer gegen Lackmus, wl. in W. u. Ä., F. über 300° (Zers.). 1-std. Erhitzen auf 150° führt unter Abspaltung von CO_2 zu *4(5)-Nitroimidazol*. — *Methylester*, $C_6H_5O_4N_3$, Blättchen, F. 212–213°, swl. in W. u. Ä., l. in A., Lsg. in Alkali tief gelb gefärbt. — *4(5)-Nitroimidazol-5(4)-carbonsäureamid*, $C_6H_7O_4N_4$, Nadeln oder Prismen, F. 291°, wl. in W. u. organ. Lösungsm., ll. in NH_4OH u. verd. NaOH. — *Pikrat des 4(5)-Aminoimidazol-5(4)-carbonsäuremethylesters*, $C_{11}H_{10}O_6N_6$, durch katalyt. Hydrierung des Nitroesters in A. (alkoh. Lsg. färbt sich nach Hydrierung an Luft blau) mit wss. Pikrinsäure, aus W. gelbe Nadeln, F. 235°. — *Salzsaures Salz des Aminoesters*, $C_6H_8O_3N_3Cl$, F. gegen 210° (Zers.), ll. in W. u. A. — *Pikrat des 4(5)-Aminoimidazol-5(4)-carbonsäureamids*, $C_{10}H_9O_6N_7$, Prismen, Zers. gegen 240°, bei längerem Kochen mit h. W. Zers. — *Salzsaures Salz*, $C_6H_7ON_4Cl$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 683–86. 7/3. [27/1.] Göttingen, Allg. chem. Lab. d. Univ.) HABERL.

Leon Gendelman, *Über Aldehydderivate der Rhodanine und ihre Spaltungsprodukte*. II. (I. vgl. ANDREASCH, Monatshefte f. Chemie 39. 419; C. 1919. I. 225.) *β-Cuminalrhodanin*, $C_{18}H_{18}ONS_2$ (I, R = H, X = $CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$). Aus Rhodanin u. Cuminaldehyd in sd. Eg. (vgl. auch BARGELLINI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. I. 181; C. 1906. I. 1438). Orangegelbe Nadeln, F. 157°. — *Sulphydrylisopropylzimsäure*, $C_{12}H_{14}O_2S$ = $(CH_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$. Aus dem vorigen mit 3 Atomen Na in sd. Amylalkohol, Verd. mit W. u. Ausfüllen mit HCl. Gelbliche Nadeln aus A. Gibt mit $FeCl_3$ u. NH_3 dunkelgrüne Thioglykolsäurerk. *Disulfid*, $C_{24}H_{28}O_4S_2$. Mit Jod in alkoh. Lsg. Gelbe Nadeln aus A., F. 190°, ll. in h. A., Aceton, Chlf., Bzl., wl. in Ä. — *β-p-Chlorbenzal-N-phenylrhodanin*, $C_{16}H_{10}ONClS_2$ (I, R = C_6H_5 , X = $CH \cdot C_6H_4Cl$). Aus Phenylrhodanin u. p-Chlorbenzaldehyd. Gelbe Nadelchen aus A., F. 148°, unl. in W., wl. in Ä., l. in A., Eg., Chlf., Bzl., Aceton. — *Sulphydryl-p-chlorzimsäure*, $C_9H_7O_2ClS$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$. Durch Spaltung des vorigen mit $Ba(OH)_2$ u. Ausfüllen mit HCl. Gelblichweiße Nadeln aus A., F. 157°, unl. in W., wl. in Chlf., ll. in A., Ä., Eg., Bzl., Aceton. Mit $FeCl_3$ u. NH_3 grüne Rk. — *β-p-Chlorbenzalthiohydantoin*, $C_{10}H_7ON_2ClS$ (II). Aus Thiohydantoin u. p-Chlorbenzaldehyd in sd. Eg.

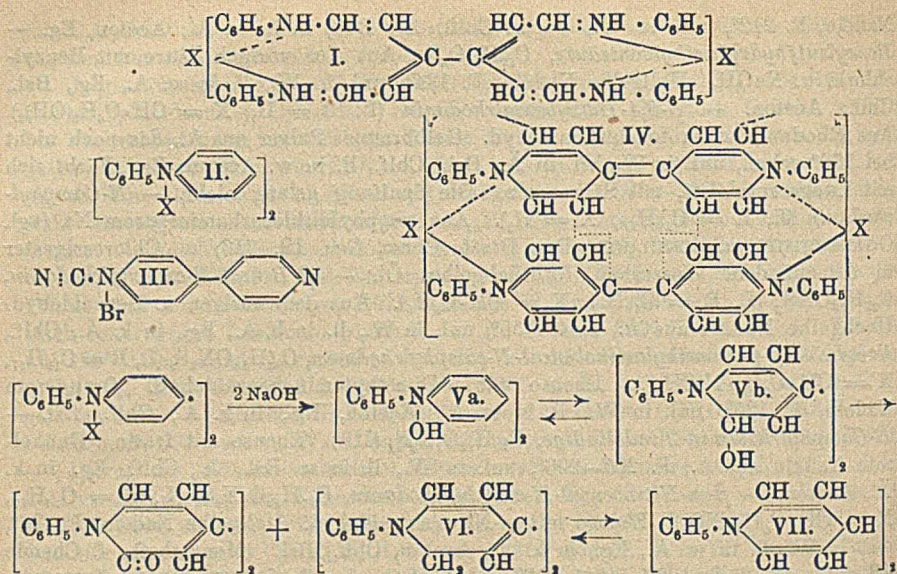


III. $\begin{array}{c} CS-S \\ | \quad | \\ H_{17}C_{10}-N-CO \end{array} > C : C < \begin{array}{c} CO \\ | \\ NH \end{array} > C_6H_4$ Hochgelbe Nadeln aus A., die sich von 230° ab schwärzen, wl. in Ä., Chlf., Bzl., l. in w. A., Eg., Aceton. — *β-p-Toluyden-N-phenylrhodanin*, $C_{17}H_{18}ONS_2$ (I, R = C_6H_5 , X = $CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus Phenylrhodanin u. p-Toluylaldehyd. Gelbe Nadeln aus A., F. 136°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in h. A. u. Eg., in k. Aceton, Chlf., Bzl. — *Sulphydryl-p-methylzimsäure*, $C_{10}H_{10}O_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$. Durch Spaltung des vorigen mit $Ba(OH)_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 159°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in w. A., Aceton, Bzl., Chlf., Eg. Mit $FeCl_3$ u. NH_3 dunkelgrüne Rk. *Disulfid*, $C_{20}H_{18}O_4S_2$. Gelbe

Nadeln, F. 212°, unl. in W., wl. in Chlf., Ä., Bzl., ll. in w. A., Aceton, Eg. — *Benzylsulfhydrilmethylsimsäure*, $C_{17}H_{16}O_2S$. Aus der vorigen Säure mit Benzylchlorid u. NaOH. Hellgelbe Nadeln, F. 134°, unl. in W., ll. in w. A., Eg., Bzl., Chlf., Aceton. — β -3,4-Dioxybenzylrhodanin (I., R = H, X = $CH \cdot C_6H_4(OH)_2$). Aus Rhodanin u. Protocatechualdehyd. Gelbbraunes Pulver aus A., das noch nicht bei 270° schm., unl. in W., wl. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in w. Aceton, Eg. Färbt sich mit Lauge rotviolett, mit Säure gelb. Die Spaltung gelang nicht. — *N-Camphylrhodanin* (I., R = $C_{10}H_{17}$, X = H_2). Aus camphyläthiocarbaminsäurem Na (vgl. GOLDSCHMIDT u. SCHULHOF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 713) u. Chloressigester in A. auf dem Wasserbad. Rötlichgelbes Öl. — β -Benzal-N-camphylrhodanin, $C_{20}H_{28}ONS_2$ (I., R = $C_{10}H_{17}$, X = $CH \cdot C_6H_5$). Aus dem vorigen u. Benzaldehyd. Hochgelbe Nadeln aus A., F. 49–50°, unl. in W., ll. in h. A., Eg., in k. Ä., Chlf., Aceton. — β -p-Dimethylaminobenzal-N-camphylrhodanin, $C_{22}H_{28}ON_2S_2$ (I., R = $C_{10}H_{17}$, X = $CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$). Ebenso mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Orangerote Nadeln, F. 129°, unl. in W., ll. in w. A., Aceton, Eg., in k. Ä., Chlf., Bzl. — *N-Camphylrhodanin-2-indolindigo*, $C_{21}H_{22}O_5N_2S_2$ (III.). Ebenso mit Isatin. Dunkelrote Nadeln aus A., F. 205–206°, unl. in W., ll. in w. Bzl., A., Chlf., Eg., in k. Ä., Aceton. — β -m-Nitrobenzal-N-camphylrhodanin, $C_{20}H_{22}O_5N_2S_2$ (I., R = $C_{10}H_{17}$, X = $CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$). Ebenso mit m-Nitrobenzaldehyd. Hellgelbe Nadeln, F. 126°, unl. in W., ll. in w. A., Eg., in k. Ä., Aceton, Chlf., Bzl. (Monatshefte f. Chemie 43. 537–43. 26/2. 1923. [13/7. 1922.] Graz, Lab. des Prof. ANDREASCH.) LINDENB.

W. König (unter Mitarbeit von G. Ebert und K. Centner), *Über die Aufspaltung des γ, γ' -Dipyridyls durch Halogencyan*. Einw. sekundärer arom. Amine auf das Umsetzungsprod. von Bromcyan mit γ, γ' -Dipyridyl führt unter Aufspaltung beider Pyridinringe zu Farbstoffen, die als Bispentamethinderivv. anzusehen sind. Bei Einw. von überschüssigem BrCN u. $C_6H_5NH_2$ auf Dipyridyl tritt eine violettrote Farbe auf, die ebenfalls auf einen Bispentamethinfarbstoff (I.) zurückzuführen ist, der aber bald übergeht in *N, N'*-Diphenyldipyridiniumsalz (II.). Einw. von BrCN auf γ, γ' -Dipyridyl führt zu *Mono-N-cyandipyridyliummonobromid* (III.), einer im Vergleich mit N-Cyanpyridiniumbromid ziemlich beständigen Verb., in der jedoch BrCN auch noch ziemlich locker gebunden ist. — Die von anderen Autoren bei Ggw. von Reduktionsmitteln mit Lsgg. von *N, N'*-Diaryl- γ, γ' -dipyridyliumsalzen beschriebenen Farbenrkk. haben Vff. ebenfalls erhalten; mit Eg. + Zn erwärmt geben diese Salze eine bläulichgrüne Färbung, die beim Durchschütteln mit Luft wieder verschwindet, beim Erwärmen jedoch, solange noch Zn-Staub vorhanden ist, wieder auftritt. Die Farbe zeigt sich auch in wss.-alkal. Lsg. bei Ggw. von $Na_2S_2O_4$, Zn-Staub oder $FeSO_4$, in wss. Lsg. auch mit NH_2OH oder beim Erwärmen mit Alkalien allein. Diesem grünen Körper erteilen Vff. in Übereinstimmung mit der Ansicht von EMMERT u. VARENKAMP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2322; C. 1922. III. 1298) eine merichinoide Konst. (IV.). Für das Auftreten der Färbung beim bloßen Erwärmen mit Alkali wird angenommen, daß die gebildete Pseudobase (Vb) nach der CANNIZZAROSCHEN Rk. sich spaltet in *N, N'*-Diphenyl- α, α' -dipyridon u. *N, N'*-Diphenyl α, α' -tetrahydro- γ, γ' -dipyridyl (VI.), das sich zur γ, γ' -Tetrahydroverb. (VII.) tautomerisiert, wodurch ein Reduktionsmittel für die im Gleichgewicht mit der Pseudobase befindliche echte Ammoniumbase (Va.) gegeben ist. Ein Teil der echten Base lagert sich dann mit der gebildeten Dihydroverb. zur grünen, chinhydronartigen Substanz um.

Experimentelles. *N-Monobromcyan- γ, γ' -dipyridyl* (*N-Cyan- γ, γ' -pyridylpyridiniumbromid*), $C_{11}H_8N_3Br$ (III.), durch Zutropfenlassen von 1 oder 2 Mol. BrCN in absol. Ä. zu einer Lsg. von entwässertem γ, γ' -Dipyridyl in absol. A. unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit (über den App. vgl. Original), wl. in Ä., ll. in A. u. W., Zers. bei 140°, beim Erhitzen gelb werdend, es sublimiert Dipyridyl, BrCN

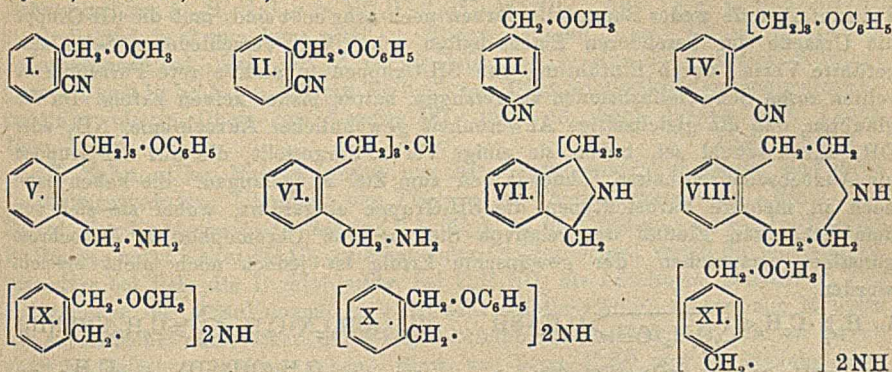


wird abgespalten: mit NaOH ebenfalls Zers. in Dipyridyl; [mit Pikrinsäure u. NaClO₄ entstehen gelbe Fällungen. Mit C₆H₅NH₂ entsteht kirschrote Farbe, bald nach Braun umschlagend, wobei *Dipyridyl* entsteht, isoliert als Hydrojodid, C₁₀H₉N₂J + H₂O, braungelbe Blättchen, bei 65° unter Rotfärbung sublimierend. — Bei gleichzeitiger Einw. von BrCN + C₆H₅NH₂ auf *Dipyridyl* verwandelt sich die anfängliche kirschrote Färbung in Violetrot unter Erwärmen bis zum Kp. des Ä., aus der bald schmutzigbraunen Lsg. scheidet sich *N,N'*-*Diphenyl-γ,γ'*-*dipyridylium-bromid* (II.) ab. Hieraus sind folgende Salze darstellbar: Dipchlorat, C₂₂H₁₈O₆N₂Cl₂, aus W. grüngelbe Nadelchen, F. 299° (Zers.). — Dipikrat, C₂₄H₂₂O₁₄N₂, aus W. + A. gelbe Nadelchen, F. 170°. — Eisenchloriddoppelsalz des Dichlorids, C₂₂H₁₈N₂Cl₂Fe₂, aus Eg. gelbe Nadelchen, F. 210–215°. — Dijodid, C₂₂H₁₈N₂J₂ + 1/2 H₂O, auf Zusatz von KJ zur eingeeengten Bromidlg. anfangs krystallin. gelber Nd. (instabiles Polyhydrat), bald zinnoberrot werdend, aus W. tiefrote Prismen, bei 70° dunkelrot werdend, bei höherer Temp. Zers. ohne F., ll. in h. W. u. Eg. Wasserfreies Salz ist l. in W., swl. in Essigsäureanhydrid u. organ. Lösungsm. — Die mit *Dipyridylium*salzen bei Anwesenheit von reduzierenden Substanzen etc. auftretende erwähnte Grünfärbung zeigt bei spektroskop. Unters. eine Absorptionsbande mit dem Maximum bei ca. 666 μμ, jenseits 700 μμ zeigen sich Anzeichen einer zweiten Bande. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 751–58. 7/3. 1923. [29/11. 1922.] Dresden, Techn. Hochsch., Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik.) HABERLAND.

Julius v. Braun und Friedrich Zobel, *Synthese des asymmetrischen Homotetrahydroisochinolins*. Nachdem Vf. an den Verbb. I., II. u. III. festgestellt haben, daß sie bei genügendem Überdruck in Ggw. von Ni-Verbb. leicht H₂ aufnehmen unter B. von Verbb. vom Typus V. u. IX.–XI., konnten sie, von Verbb. IV. ausgehend, über V. u. VI. von den möglichen isomeren Homotetrahydroisochinolin, dem a. VII. u. dem s. VIII., ersteres herstellen (vgl. v. BRAUN u. BARTSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3376; C. 1913. I. 302).

o-Methoxy-*o*-tolunitril, C₉H₉ON (I.) (nach Veress. von A. Nelken), B. aus *o*-Cyanbenzylchlorid mit Natriummethylat in CH₃OH; Fl., Kp.₁₄ 114°, riecht schwach. Gibt in Tetra- oder Dekahydronaphthalin mit H₂ bei 100° (vgl. SCHROETER, LIEBIGS Ann. 426. 1; C. 1922. I. 556) die primäre Base C₉H₁₁ON = C₆H₄(CH₂·OCH₃)(CH₂·

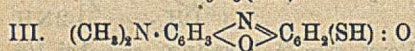
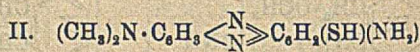
NH_2), Kp._{18} 127—128°, *Chlorhydrat*, F. 113°, ll. in W. , *Pikrat*, F. 164°, sl. in A. , *Benzoylverb.*, F. 71°, u. die sekundäre Base $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (IX.), Kp._{18} 200—205°, *Chlorhydrat*, ll. in W. , *Pikrat*, F. 156°.



ω -Phenoxy-*o*-tolunitril (II.) nimmt (nach Verss. von G. Blessing) erst bei 10° H_2 auf unter B. von *o*-Phenoxyethylbenzylamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)$, Kp._{13} 195—200°, F. 26—27°, *Chlorhydrat*, Schuppen, aus A. , F. 200°, l. in W. , *Pikrat*, F. 190°, wl. in A. , u. der sekundären Base X., *Chlorhydrat*, $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{NCl}$, swl. in k. W. , Blättchen, F. 158°, die Base selbst zers. sich etwas beim Dest., erstarrt nach wochenlangem Abkühlen, F. 53°. — ω -Methoxy-*p*-tolunitril, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}$ (III.), B. aus *p*-Cyanbenzylbromid, wie I.; Kp._{12} 125—127°. Gibt bei der Red. *p*-Methoxyethylbenzylamin, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)$, Kp._{12} 125—130°, riecht stark bas., zieht rasch CO_2 an, *Chlorhydrat*, ll. in W. , Nadeln, aus W. , F. 205°, *Pikrat*, F. 179°, *Acetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus h. W. , F. 86—87°; gibt mit Phenylsenföl den Phenylthioharnstoff, aus A. , F. 102—103°; daneben entsteht das sekundäre Amin $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ (XI.), Kp._{11} 195—200°, unempfindlich gegen CO_2 der Luft, *Chlorhydrat*, wl. in h. W. u. A. , ll. in k. F. 215°, *Nitrosoverb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$, aus A. , F. 210°. Ferner bildet sich in kleiner Menge eine noch höher sd. Verb., vermutlich das tertiäre Amin mit den drei Resten $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ — am N.

o- γ -Phenoxypropylbenzylamin. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}$ (V.), B. aus *o*- γ -Phenoxypropylbenzotrinitril (IV.) in Dekalinlsg. mit H_2 bei 115°; Kp._{18} 230°, Nadeln, F. 55°, riecht schwach ammoniakalisch, zieht an der Luft CO_2 an, kaum l. in W. ; *Chlorhydrat*, ll. in A. , W. , F. 154°, *Pikrat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_4$, hellgelbe Nadeln, aus A. , F. 171°. — Daneben entsteht anscheinend das sekundäre Amin $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$. — *o*- γ -Chlorpropylbenzylamin (VI.), B. aus *o*- γ -Phenoxypropylbenzylamin mit der 5-fachen Menge HCl bei 130° im Rohr; *Chlorhydrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NCl}_2$, ll. in W. , A. , aus $\text{A.} + \text{Ä.}$, F. 172°. — *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl}$, wl. in k. A. , Nadeln, aus A. , F. 175° (vorher geringes Sintern). — *Asymm. Homotetrahydroisochinolin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ (VII.), B. aus salzsaurem Chlorpropylbenzylamin in W. mit überschüssiger verd. Lauge auf dem Wasserbade; Kp._{17} 120°; riecht ähnlich wie Tetrahydroisochinolin, zll. in W. , bedeckt sich an der Luft allmählich mit einer Kruste von Carbonat; ist gegen eiskaltes Permanganat in schwefelsaurer Lsg. einige Augenblicke beständig. — *Pt.-Salz*, F. 192°. — Gibt mit NaNO_2 *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, aus Holzgeist, F. 73—74°. Gibt mit 1 Mol. wss. Alkali u. etwas mehr als 2 Mol. CH_3J beim Erwärmen das quartäre Jodid $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NJ}$, ll. in W. , A. , aus A. , F. 182°. — Neben Verb. VII., in der das Vorhandensein einer unverzweigten Trimethylenkette noch durch Abbau exakt bewiesen werden muß, entsteht in geringer Menge vermutlich das Prod. extramolekularer Alkylierung von Chlorpropylbenzylamin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 690—96. 7/3. [19/1.] Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) Bu.

Edwin Roy Watson und Sikhibhushan Dutt, *Versuche zur Darstellung roter Schwefelfarbstoffe*. I. Man vermutet in den blauen u. schwarzen Schwefelfarbstoffen Thiazinderivv. mit SH-Gruppen als Auxochromen, u. da gewöhnliche Thiazinfarbstoffe weder Baumwolle färben noch sehr echt sind, muß die SH-Gruppe die Ursache der besonderen Eigenschaften sein. Von verschiedener Seite eingeführte Verss., durch Einführung von SH-Gruppen in andere rote Farbstoffe zu echten roten Schwefelfarbstoffen zu gelangen, hatten bisher keinen Erfolg. Da Vf. glaubten, daß die gleichzeitige Anwesenheit gewöhnlicher Auxochrome, NH₂ oder OH, daran schuld sei, haben sie einige Verbb. dargestellt, die nur SH-Gruppen als Auxochrome enthalten, ohne jedoch zum Ziel zu gelangen. Sie haben dann noch in mehrere Farbstofftypen die SH-Gruppe eingeführt, wobei sie sich von dem bekannten Einfluß der relativen Stellung von Chromophor u. Auxochrom günstiges versprochen, der gewünschte Erfolg ist jedoch noch nicht erreicht worden.

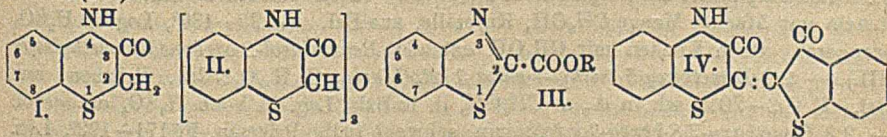


Versuche. *4-Benzolazo-1-naphthyläthylxanthogenat*, C₁₅H₁₆ON₂S₂ = C₆H₅ · N₂ · C₁₀H₆ · S · CS · OC₂H₅. Die filtrierte, fast neutrale Diazoniumchloridlsg. aus 2,8 g Benzolazonnaphthylaminchlorhydrat wird zu einer 70° w. Lsg. von 1,6 g äthylxanthogensaurem K gesetzt u. 1 Stde. auf 100° erhitzt. — *4-Benzolazo-1-naphthylmercaptan*, C₁₆H₁₂N₂S. Die vorige Verb. wird mit 500 ccm A. u. 5 ccm 20%ig. NaOH ½ Stde. gekocht, der A. entfernt, mit Essigsäure gefällt. Rotbraunes, unter 100° schm. Prod. Färbt Baumwolle aus Na₂S-Lsg. rot, die Färbung wird an der Luft hellgelbbraun. — *p,p',p''-Trimercaptotriphenylcarbinol*. C₁₉H₁₆OS₃. Aus der Diazolsg. von 3,5 g Pararosanilin mit 5 g äthylxanthogensaurem K (70°, 1 Stde.). Die Rk. ist schwach explosionsartig. Das Prod. wird in Ä. aufgenommen u. nacheinander mit verd. NaOH u. H₂SO₄ gereinigt, dann mit 1,5 g KOH in 25 ccm A. gekocht, nach Entfernung des A. mit Säure gefällt. Fast weißes Prod., unl. in A., Bzl., Eg., l. in Na₂S. — *2-Amino-8-mercapto-10-phenylphenazoniumhydroxyd*, C₁₈H₁₅ON₂S (I.). Aus der Diazolsg. von 0,7 g Phenosafranin mit 0,64 g äthylxanthogensaurem K u. Zers. des Prod. mit 1,5 g NaOH in sd. A. Schwarzviolette Prod., färbt Baumwolle aus Na₂S-Lsg. trübe violett. — *3-Amino-7-dimethylamino-4-mercaptophenazin*, C₁₄H₁₄N₄S_{1,25} (II.). Das für die Darst. nötige Di-m-phenylen-diamindisulfid wurde nach D. R. P. 86096 gewonnen; gelbe Nadeln, F. 65—73°, gemischt mit höheren Sulfiden, von der durchschnittlichen Zus. C₆H₇N₂S_{1,15}. Zu einer Lsg. von 0,7 g in 15 ccm 3,3%ig. HCl wird eine solche von 0,94 g Nitrosodimethylanilin in 10 ccm W. u. 20 Tropfen konz. HCl gesetzt u. gekocht. Dunkel gefärbtes Prod., l. in Na₂S, färbt Baumwolle. Die Färbung wird mit Säure violett, mit Soda rotbraun. Gibt durch Diazotieren u. Verkothen einen Farbstoff, dessen Färbungen trüber u. auch gegen Säure u. Alkali empfindlich sind (vielleicht 7-Dimethylamino-3-oxy-4-mercaptophenazin?). — *9-Dimethylamino-2-mercapto-3-phenoxazon*, C₁₄H₁₃O₂N₂S_{1,13} (III.). Das dafür nötige Mercaptoresorcin wurde nach D. R. P. 41514 dargestellt u. von der durchschnittlichen Zus. C₆H₃(OH)₃(S_{1,13}H) befunden. 0,92 g werden mit 2 g Nitrosodimethylanilin in 50 ccm A. gekocht. Das Prod. wird nacheinander mit CS₂ u. saurer ZnCl₂-Lsg. ausgekocht. Schwarzgrüne Substanz, l. in Na₂S mit rötlich schwarzer Farbe, färbt Baumwolle hell indigoblau. — *Dimercaptofluorescein*, C₂₀H₁₃O₅S_{2,18} (IV.). Aus 2,2 g Mercaptoresorcin, 1 g Phthalsäureanhydrid, 0,46 g ZnCl₂ (150—190°, 1 Stde.). In NaOH gel. u. mit Säure gefällt. Rotbraunes Prod., die rote Lsg. in NaOH fluoresciert stark grün. Aus der roten Na₂S-Lsg. wird Baumwolle kaum gefärbt. — *Dinitrosomercaptoresorcin*,

$C_6H_4O_4N_2S_{1,13} = C_6HO_2(N.OH)_2(SH)$. Zu einer Lsg. von 3,4 g Mercaptoresorcin, 3 g $NaNO_2$ u. wenig $NaOH$ wird unter Eiskühlung HCl gefügt. Braunes Prod., l. in $NaOH$ u. Na_2S , färbt Baumwolle nicht. — 2,2',4,4'-Tetraamino-5,5'-dimercaptodiphenylmethan, $C_{18}H_{16}N_4S_{2,5} = CH_2[C_6H_3(NH_2)_2(SH)]_2$. Aus 1,4 g Di-m-phenylen-diamindisulfid in 2 ccm konz. HCl u. 20 ccm W. mit 3 ccm 40%ig. CH_2O -Lsg. Lederfarbiges Prod. Geht mit sd. saurer $FeCl_3$ -Lsg. in eine dunkelbraune Substanz über, die sich in Na_2S l. u. Baumwolle hellbraun färbt (vielleicht Diaminodimercaptocacidin?). (Journ. Chem. Soc. London 121. 1939—43. Sept. [24/4.] 1922. Leeds, Univ. Dacca, Univ.)

LINDENBAUM.

K. Zahn, Über Halogenderivate von Ketodihydrobenzo-1,4-thiazinen und deren Umsetzungsprodukte. Übergang von Thiazin- in Thiazolverbindungen. Einw. von Br auf Ketodihydrobenzo-1,4-thiazine (I.) führt zu in 2-Stellung monosubstituierten Br -Derivv., mit Cl oder SO_2Cl_2 zu Mono- oder Dichlorderivv., wobei die Monoderivv. besonders bei $Bz.$, die Dichlorderivv. bei $C_6H_5NO_2$ als Lösungsm. entstehen. Das Halogenatom der Monohalogenderivv. ist sehr reaktionsfähig; schon beim Erhitzen mit A. entstehen Alkyläther der 2-Oxy-3-ketodihydrobenzothiazine, die in Alkali unter Enolisierung in Lsg. gehen. Einw. von konz. H_2SO_4 auf die Monohalogenderivv. führt zur Abspaltung von HCl , u. die dabei entstehende Oxyverb. wird in ihr Anhydrid, einen dimolekularen inneren Äther (II.) verwandelt. Ganz besonders reaktionsfähig sind die Dichlorthiazine. Bei kurzer Einw. von CH_3OH bilden sie Acetale, bei längerer Einw., besonders leicht durch A., entstehen unter Ringverengung die Ester der Benzthiazol-2-carbonsäuren (III.). Mit konz. H_2SO_4 , worin die Dichlorketothiazine unter Halochromieerscheinung l. sind, entstehen 2,3-Diketodihydrobenzo-1,4-thiazine, die bei kurzer Einw. von verd. Alkali gespalten werden, in o-Mercaptoarylozaminsäuren, $C_6H_4(SH)(NHCOCOOH)_2$, bei längerer Einw. in o-Aminoarylmercaptane u. $(COOH)_2$. Anilin u. Phenylhydrazin spalten den Ring unter B. von Derivv. der Benzthiazolcarbonsäure. — Auch mit Aminen, Hydrazin u. Phenylhydrazin reagieren die Dichlorderivv. leicht unter B. von Monanilen etc. Die Anile gehen beim Kochen mit A. oder CH_3COOH in Anilide der Benzthiazol-2-carbonsäuren über. Einw. von Verb. mit reaktionsfähigen Methylengruppen (Indoxyl, Oxythionaphthen) auf Dichlorketothiazine führt zu Verb. von indigoide Konst. (IV.).



Experimentelles. Monohalogenketodihydrobenzo-1,4-thiazine werden erhalten durch Auflösen des entsprechenden Thiazins in sd. $Bz.$ u. Zufügen von 1 Mol. Br bzw. SO_2Cl_2 zur h. Lsg. oder durch Einleiten von Cl ; sie sind wl. in indifferenten Lösungsm. u. spalten, besonders beim Umkrystallisieren aus hochsd. Mitteln, H -Halogen ab. — 2-Brom-3-keto-2,3-dihydrobenzo-1,4-thiazin, C_8H_6ONBrS , aus Nitrobenzol farblose Krystalle, Zers. gegen 200° unter vorheriger Dunkelfärbung, Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbrot, beim Erwärmen violett. — 2-Chlor-3-ketothiazin, C_8H_6ONClS , aus Xylol Zers. bei 215° (Schwarzfärbung), l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, nach einigem Stehen violett werdend. — 2,7-Dichlor-5-methyl-3-ketothiazin, $C_9H_7ONCl_2S$, bei 200° dunkel werdend, Zers. gegen 245° , Lsg. in konz. H_2SO_4 grün mit rotem Dichroismus. — 2-Chlor-7,8-benzo-3-ketothiazin, $C_{12}H_8ONClS$, über 200° Schwarzfärbung u. Zers., Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkelblau. — 2-Methoxy-3-keto-2,3-dihydrobenzo-1,4-thiazin, $C_9H_8O_2NS$, durch kurzes Kochen von 2-Chlor- (oder Brom) 3-ketothiazin mit CH_3OH , blättrige Krystalle, aus $Bz.$ F. $188-189^\circ$ ll. in organ. Lösungsm., Lsg. in konz. H_2SO_4 braunrot, auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ in

Dunkelblau übergehend; l. in w. n. NaOH, in k. alkoh. Alkali, woraus durch konz. Lauge glänzende Blättchen des Alkalisalzes gefällt werden; Zusatz von Säuren gibt unveränderte Methoxyverb. — *2-Äthoxy-3-ketothiazin*, $C_{10}H_{11}O_2NS$, Krystalle, F. 168 bis 169°, farblos l. in verd. NaOH, Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. — *2-Methoxy-5-methyl-7-chlor-3-ketothiazin*, bräunliche Prismen, F. 189—190°, l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. — *2-Äthoxy-5-methyl-7-chlor-3-ketothiazin*, $C_{11}H_{13}O_2NClS$, Nadeln, F. 197°. — *2-Methoxy-7,8-benzo-3-ketothiazin*, Prismen, F. 223—224°, Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkelblau. — *2-Äthoxy-7,8-benzo-3-ketothiazin*, Blättchen, F. 208—209°. — *2-Methyl-2-methoxy-3-keto-2,3-dihydrobenzo-1,4-thiazin*, $C_{10}H_{11}O_2NS$, B. aus dem 2-Methoxyketothiazin in verd. NaOH + CH_3OH unter abwechselnder Zugabe von $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH durch Schütteln in der Wärme, aus A. Nadeln, aus PAe. Prismen, F. 80 bis 81°, ll. in organ. Lösungsm., wl. in Lg., Lsg. in konz. H_2SO_4 braunrot. — *2-Acetoxy-3-keto-2,3-dihydrobenzo-1,4-thiazin*, $C_{10}H_9O_3NS$, aus Chlorketothiazin + geschmolzenem CH_3COONa in w. Eg., aus Bzl. prismat. Krystalle, F. 172—173°, l. in n. NaOH, woraus beim Erwärmen sich ein braungelber Körper abscheidet. Lsg. der Acetylverb. in A. mit wenig konz. H_2SO_4 gibt beim Erwärmen Geruch nach Essigester u. 2-Äthoxy-3-ketothiazin. — *Innerer Äther des Oxyketodihydrothiazins*, $C_{16}H_{13}O_2N_2S_2$ (II), aus voriger Acetoxyverb. oder aus Chlorketothiazin durch konz. H_2SO_4 (50°), farbloses, unl. Pulver, Zers. über 300°, l. in w. verd. NaOH gelb, in konz. H_2SO_4 violett, durch $K_2Cr_2O_7$ dunkelblau.

Dichlorketodihydrobenzothiazine. B. aus den Ketothiazinen in $C_6H_5NO_2$ u. SO_2Cl_2 (zutropfen lassen), zum Schluß auf etwa 60° erwärmen. Sie sind farblos oder schwach gelb gefärbt, wl. in Ä. u. Bzl., l. in Chlf. u. Aceton, ll. in h. Xylol $C_8H_9NO_2$, geben bei längerem Aufbewahren etwas Cl ab. — *2,2-Dichlor-3-keto-2,3-dihydrobenzo-1,4-thiazin*, $C_8H_6ONCl_2S$, aus Bzl. Nadeln, F. 195—196°. l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe, wobei sofort HCl entweicht u. die Farbe in Gelb übergeht, Lsg. in Phenol violettblau. — *2,2,7-Trichlor-5-methyl-3-ketothiazin*, $C_9H_6ONCl_3S$, aus Xylol F. 205—206°, Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkelgrün, nach Gelb umschlagend, in Phenol dunkelbau. — *2,2-Dichlor-7,8-benzo-3-ketothiazin*, $C_{12}H_7ONCl_2S$, hellgelbes Krystallpulver, swl., Zers. bei 240° unter vorherigem Dunkelwerden, Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkelblau, bald braun werdend, in Phenol grünblau. *2,2-Dimethoxy-3-keto-2,3-dihydrobenzo-1,4-thiazin* durch Verreiben von Dichlorketothiazin mit 5facher Menge CH_3OH , Krystalle, aus Bzl. F. 129—130°, Lsg. in H_2SO_4 orangerot. Beim Kochen mit CH_3OH entsteht *Benzthiazol-2-carbonsäuremethylester* (III). — *2,2-Dimethoxy-5-methyl-7-chlor-3-ketothiazin*, $C_{11}H_{11}O_2NClS$, Prismen, aus Bzl. F. 203—204°, wl. in A. u. CH_3OH , ll. in Bzl., Lsg. in konz. H_2SO_4 orangerot. — *2,2-Dimethoxy-7,8-benzo-3-ketothiazin*, schwach gelbe Prismen, F. 171—172°, Lsg. in H_2SO_4 violett. — *6,7-Benzobenzthiazol-2-carbonsäuremethylester*, Nadeln, F. 119°. *Benzthiazol-2-carbonsäureäthylester* (III). B. analog der Methylverb., Nadeln, F. 70 bis 71°, ll. in allen Lösungsm. u. starker HCl; durch Verseifen u. Ansäuern entsteht *Benzthiazolcarbonsäure*, Nadeln, F. 108°, die beim trocknen Erhitzen übergehen in *Benzthiazol*, Kp. 230°. *Säureamid* aus Eg., F. 222—224°. — *4-Methyl-6-chlorbenzthiazol-2-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{10}O_2NClS$, Nadeln, F. 97—98°. *Säureamid*, $C_9H_7ON_2ClS$, Blättchen, F. 250—251°. — *Freie Säure*, F. 140° unter Übergang in *4-Methyl-6-chlorbenzthiazol*, aus PAe. F. 60—61°, Kp. 273°. — *6,7-Benzobenzthiazol-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{11}O_2NS$, gelbliche Nadeln, F. 129—130°, ll. *Säureamid*, F. 253—254°, *freie Säure*, F. 140°, beim Erhitzen übergehend in *6,7-Benzobenzthiazol* (*Methenyl-2-aminonaphthyl-1-mercaptan*), F. 62—63°. — *2,3-Diketodihydrobenzo-1,4-thiazin*, $C_8H_5O_2NS$, aus dem Dichlorketothiazin durch Eintragen in konz. H_2SO_4 oder durch kurzes Kochen mit 5facher Menge Eg., schwach gefärbte Prismen, F. 250° (Zers.), wl. Längeres Kochen mit Eg. oder W. führt zu Zers. unter B. von Benzthiazol u. CO_2 . L. in w. verd. NaOH mit gelblicher Farbe. In Lsg. befindet

sich *o*-mercaptooxanilsaures Na; beim Ansäuern fällt Benzthiazolcarbonsäure (F. 108°) aus. Alkal. Lsg. des Diketons zeigt nach Zusatz von NaNO₂ u. Eingießen in Säure keine Diazork, Aufspaltung des Ringes ist daher an S u. nicht an N erfolgt. Längeres Kochen des Diketons mit NaOH gibt *o*-Aminophenylmercaptan u. (COOH)₂; Zusatz von C₆H₅NH₂ zum Diketon in Eg. gibt Benzthiazol-2-carbonsäureanilid, C₁₄H₁₀ON₂S, aus A. Krystalle, F. 157—158°. — Benzthiazol-2-carbonsäurephenylhydrazid, C₁₄H₁₁ON₂S, aus Eg. blaßgelbe Nadeln, F. 220—222° (vorheriges Erweichen), l. in konz. H₂SO₄ u. verd. NaOH mit gelber Farbe. — 2,3-Diketodihydro-5-methyl-7-chlorbenzo-1,4-thiazin, C₉H₆O₂NCIS, F. 255° (Zers.). — 2,3-Diketodihydro-7,8-benzo-1,4-thiazin, C₁₂H₇O₂NS, gelbe Nadeln, Zers. bei 315°. — 2,3-Diketodihydrobenzo-1,4-thiazin-2-anil, C₁₄H₁₀ON₂S, hellgelbe Blättchen aus Essigsäureanhydrid, F. 254—256°, wl.; wird beim Kochen mit A. umgelagert in Benzthiazol-2-carbonsäureanilid, F. 157—158°. — 5-Methyl-7-chlordiketothiazin-2-anil, C₁₅H₁₁O₂N₂ClS, gelbgelbe Blättchen oder Krystalle aus Essigsäureanhydrid, F. 247—248°, l. in konz. HCl mit gelbbrauner Farbe, woraus auf Zusatz des gleichen Vol. W. u. Erwärmen das Diketon sich abscheidet. — 4-Methyl-6-chlorbenzthiazol-2-carbonsäureanilid, C₁₅H₁₁ON₂ClS, aus vorigem durch längeres Kochen mit A., Nadeln, F. 140—141°, entsteht auch aus dem Dichlorketothiazin + Anilin in alkoh. Lsg. — 7,8-Benzodiketothiazin-2-anil, F. 290—292°. — 6,7-Benzobenzthiazol-2-carbonsäureanilid aus vorigem durch A. oder Eg. Nadeln, F. 202—203°. — 2,3-Diketodihydrobenzo-1,4-thiazin-2-phenylhydrazon, C₁₄H₁₁ON₂S, aus A. gelbbraune Blättchen, F. 270—272° (Zers.), wl., Lsg. in konz. H₂SO₄ braunrot. — Azin leuchtend orangerot, Lsg. in konz. H₂SO₄ rotviolett. — 2-Dihydrobenzo-1,4-thiazin-2'-thionaphthenindigo (IV.) aus Dichlorketothiazin + Oxythionaphthen in 10facher Menge A. oder Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 578—87. 7/3. [4/1.] Höchst, Farbwerke.) HABERLAND.

F. Kehrman, Alfred Gressly, Wladimir Chiffère und Marie Ramm, *Über Athioniumsalsze der Naphthalinreihe*. (II. Mitteilung.) (I. vgl. KEHRMANN und CHRISTOPOULOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 649; C. 1921. I. 945), Thio- α,β -dinaphthylamin, C₂₀H₁₃NS, aus α,β -Dinaphthylamin u. Schwefel durch Schmelzen bei höchstens 240° (1 $\frac{1}{2}$ —2 Stdn.), aus Bzl. orangegelbe Prismen, F. 185—186°, unl. in W., wl. in A., ll. in Bzl. mit goldgelber Farbe u. grüner Fluorescenz. — *Salze des α,β -Dinaphthazthioniums*: Nitrat, C₂₀H₁₂N₂O₃S + H₂O, aus vorigem durch vorsichtiges Erwärmen mit konz. HNO₃, ll. in W. mit violetter Farbe, Lsg. ist bei Ggw. von wenig freier Säure ziemlich haltbar, beim Kochen Zers. unter Entfärbung u. Abscheidung brauner Flocken von α,β -Dinaphthothiazon. Perchlorat, C₂₀H₁₂NSClO₄, feinkrystallin. dunkelvioletter Nd., swl. in k. W. u. organ. Lösungsm. mit violetter Farbe, in der Wärme besser l., Lsg. in konz. H₂SO₄ grünlichblau, auf Zusatz von W. reinviolett werdend. Pikrat, C₂₀H₁₄O₇N₂S, dunkelviolette Nadelchen. — α,β -Dinaphtholthiazon, C₂₀H₁₁ONS, durch Oxydation von Thio- α,β -dinaphthylamin mit FeCl₃, aus Bzl. dunkelbraunrote Nadeln, F. 256—257°, unl. in W., l. in organ. Lösungsm. mit fuchsinroter Farbe, Lsg. in konz. H₂SO₄ blauviolett, auf Zusatz von W. Umschlag in violettrot u. Abscheidung des schwach bas. Thiazons in braunen Flocken. — Thio- α,α -dinaphthylamin, C₂₀H₁₃NS, Darst. vgl. KEHRMANN u. DARDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2355; C. 1923. I. 251), ist in festem Zustande u. besonders in Lsg. leicht an der Luft oxydierbar zu α -Dinaphthothiazon; in mit CO₂ gefülltem zugeschmolzenem Röhrchen F. 164—166°, frisch dargestellt l. in Bzl. u. Chlf. mit orangeroter Farbe, ohne Fluorescenz. Acetylderiv., C₂₂H₁₅ONS, aus Bzl. farblose Krystalle, F. 214—215°. — *Salze des α,α -Dinaphthazthioniums*. (Mit Wladimir Chiffère). Nitrat, C₂₀H₁₃O₃N₂S, braune kupferglänzende Nadeln, wss. violette Lsg. ziemlich haltbar bei Ggw. von etwas freier Säure, nach einigen Stdn. Zers. unter Abscheidung von α -Dinaphthothiazon. Perchlorat, C₂₀H₁₃SNClO₄, Lsg. in konz. H₂SO₄ violettblau, auf Zusatz von W. in violettrot umschlagend. Chloro-

ferriat, $C_{20}H_{12}NSFeCl_4$, mit $FeCl_3$ -Lsg., dunkelblauviolette Nadelchen, swl. in Eg., ll. in W. mit violetter Farbe, bei längerem Stehen farblos werdend unter Abscheidung von α -Dinaphthothiazon. Auf Zusatz von HNO_3 oder $HClO_4$ entstehen Nitrat bezw. Perchlorat. — α, α -Dinaphthothiazon (Darst. vgl. LIEBIGS Ann. 322. 56; C. 1902. II. 219) braune Nadelchen oder Blättchen, F. 245° , Lsgg. in A. oder Bzl. fuchsinrot, Lsg. in konz. H_2SO_4 bläulichgrün, auf W. Zusatz blauviolett, dann farblos unter Abscheidung des Thiazons. — *N*-Phenyl- α, α -dinaphthothiazim, $C_{26}H_{16}N_2S$, durch Versetzen einer Lsg. von Dinaphthazthioniumchloroferriat in 80% ig. A. mit 1–2 Mol. salzsaurem Anilin + überschüssigem $C_6H_5NH_2$; sobald die dunkelblaue Lsg. ihre Farbe nicht ändert, mit NH_4OH alkal. machen, mit W. fällen, Nd. mit Bzl. extrahieren; aus der rotvioletten Lsg. krystallisiert α -Dinaphthothiazon u. das *N*-Phenylthiazim, schwarze Krystalle, F. 250 – 254° , unl. in W., ll. in Bzl. mit rotvioletter Farbe. Lsg. in konz. H_2SO_4 braunrot, auf Zusatz von Eis dunkelblau unter Abscheidung eines Sulfats (blaue Flocken). — α, α -Dinaphthothiazim. Darst.: Suspension von Dinaphthazthioniumchloroferriat in A. mit alkoh. NH_3 alkal. machen, $\frac{1}{2}$ Stde. stehenlassen, A. u. NH_3 fortblasen, mit HCl ansäuern, Nd. mit sd. W. ausziehen, solange bis W. sich noch violett färbt, wss. Auszüge mit Bzl. schütteln zur Entfernung von Thiazon; sobald Bzl. farblos bleibt mit NH_4OH alkal. machen u. neuerdings mit Bzl. schütteln, wodurch die Iminbase mit orangeroter Farbe in Lsg. geht; gelblichrote krystallin. Krusten. Chloroplatinat, $(C_{20}H_{12}N_2S)_2 \cdot PtCl_6$, dunkelviolettbraunes krystallin. Pulver. Chlorhydrat schwarzviolette Nadeln, ll. in W. Perchlorat swl. in W., Lsg. in konz. H_2SO_4 blau, durch W. violett werdend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 649–54. 7/3. [17/1.] Lausanne, Organ. Lab. d. Univ.) HAB.

Chamié, Die durch die Hydratation des Chininsulfats erzeugte Ionisation. Mit Hilfe einer Wage nach CURIE konnte der zeitliche Verlauf der Hydratation u. der Ionisation direkt messend verfolgt werden. Die Dauer beider Erscheinungen ist die gleiche u. hängt von der Schichtdicke des Salzes ab. Störende Einflüsse modifizieren beide Kurven in gleicher Weise. Das Gewicht des Hydratationswassers, die Maximalintensität des Stromes u. die erzeugte Elektrizitätsmenge scheinen dem Gewicht des Salzes proportional zu sein. Die Gewicht-Zeitkurve liegt s. zur Strom-Zeitkurve. Für die Beziehung zwischen der Elektrizitätsmenge Q u. dem Gesamtgewicht des Hydratationswassers P wird die Gleichung $Q = \frac{a}{2b} P$ abgeleitet.

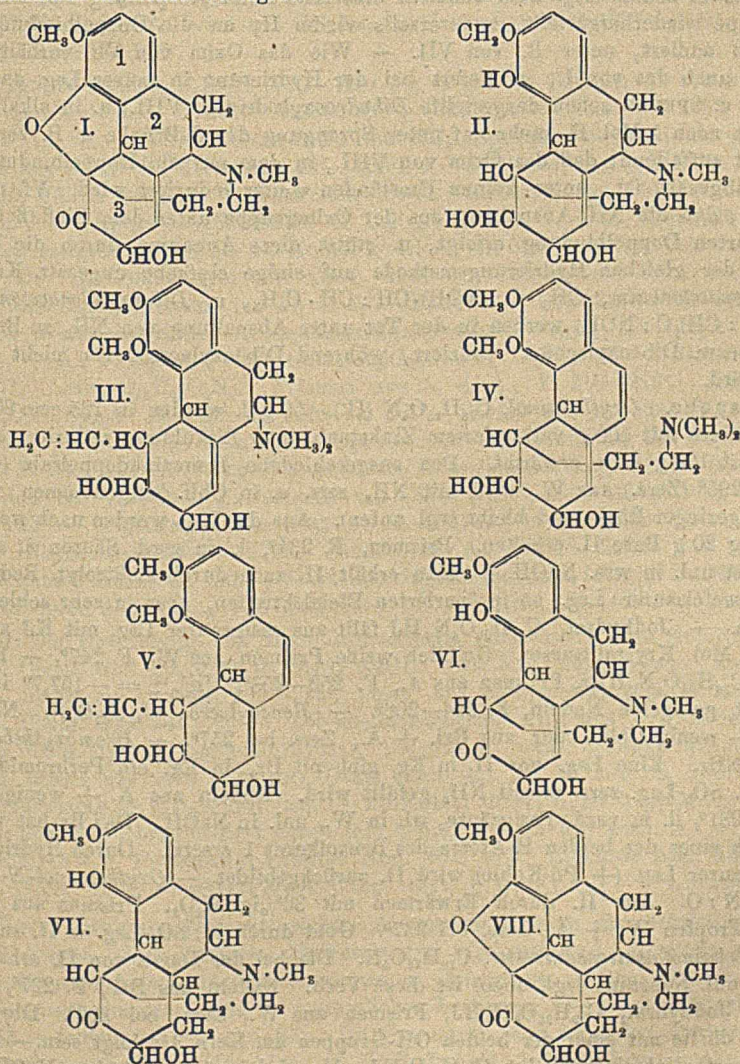
(C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 251–53. 22/1.*)

RICHTER.

Sigmund Fränkel, Charlotte Tritt-Zirning und Lily Gottesmann-Grauer, Über das Chiteninon. Bei der Oxydation von Chinin und Chitenin mit H_2O_2 in Ggw. von $CuSO_4$ oder $FeSO_4$ bei Zimmertemp. entstehen eine Reihe krystallisierter Substanzen, deren Einheitlichkeit indessen nicht sicher ist. Die einzige gut definierte Verb., die in guter Ausbeute erhalten wurde, war das in Ä. l. Chiteninon, $C_{15}H_{20}O_4N_2$, aus A. oder CH_3OH Nadeln, F. 156° . — Pikrat, aus Essigsäure umgel., F. 140° . — Methylesterdichlorhydrat, $C_{20}H_{22}O_4N_2$, $2HCl$. Aus A. F. 181° . — Pikrat des Esters, $C_{20}H_{22}O_4N_2$, $2C_6H_5O_7N_3$, aus A., zers. sich bei 270° . — Das Chiteninon reagiert nicht mit Hydrazin, Phenylhydrazin oder p-Nitrophenylhydrazin. Das Oxim bildet sich nur in stark alkal. Lsg. Sirup. — Pikrat, $C_{15}H_{21}O_4N_3$, $C_6H_5O_7N_3$, aus A. Krystalle, F. 126° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3931–35. 9/12. [31/10.] 1922. Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) OHLE.

Edmund Speyer, Studien in der Oxykodeinreihe. (Nach Verss. von S. Selig u. Martin Heil.) Vf. hat die schon von FREUND u. SPEYER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 94. 156; C. 1917. I. 769) mit verschiedenen Mitteln unternommene Red. des von ihnen entdeckten Oxykodeinons (I.) nach mehreren Richtungen verbessert. Mit Zinkstaub u. Essigsäure war mit schlechter Ausbeute 7-Oxykodein erhalten worden,

mit verkupfertem Zinkstaub u. Ameisensäure wird nicht nur diese Base in größerer Menge, sondern noch eine zweite um 2H reichere Base gewonnen, die 1 OCH₃ enthält u. den Charakter eines Phenols, aber nicht mehr den eines Ketons besitzt. An I. sind demnach 2H₂ unter Sprengung der O-Brücke u. Red. der CO- zur CHOH-Gruppe addiert worden, die neue Base ist wegen ihrer nahen Beziehungen zum Thebainol von PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1367; C. 1905. II. 1440) als *Oxythebainol* (II.) zu bezeichnen. Sie liefert eigentümlicherweise kein Jodmethylat, wohl aber ihr Methyläther, u. dem HOFMANNschen Abbau unterworfen gibt dieses Jodmethylat den *des-N-Methyloxythebainolmethyläther* (III. oder IV.). Auch letzterer bildet wieder ein Jodmethylat, welches, mit Ag₂O u. KOH nacheinander behandelt, unter Abspaltung von (CH₃)₃N eine N-freie Verb. von der wahrscheinlichen Konst. V. ergibt.



Mit SnCl₄ u. HCl unter Druck erhielten FREUND u. SPEYER (l. c.) aus I. eine

von ihnen *Oxythebainon* — weil um 1 O reicher als das Thebainon von PSCHORR (l. c.) — genannte Base VI., die sie wegen zu geringer Ausbeute nur als Chlorhydrat charakterisieren konnten. Die Red. wird mit besserem Erfolg unter Atmosphärendruck vorgenommen. VI. ist eine tertiäre Base u. hat sowohl Phenol- wie Ketoneigenschaften. Ferner addiert sie 1 Mol. Br₂, letzteres wird bei der katalyt. Hydrierung durch H₂ ersetzt unter B. des schon von FREUND u. SPEYER dargestellten *Dihydrooxythebainons* (VII.), u. da dieses auch durch direkte Hydrierung von VI. erhalten wird, so erfolgt die Aufnahme des Br₂ bezw. H₂ an der Doppelbindung des Ringes 3. — II. aus VI. darzustellen gelingt weder direkt durch Anlagerung von H₂ an die CO-Gruppe, noch indirekt durch Red. des zugehörigen Oxims zum primären Amin u. Ersatz von NH₂ durch OH. Bei der Hydrierung des Oxims in saurer Lsg. wird vielmehr einerseits unter Abspaltung von NH₂ die CO-Gruppe wiederhergestellt, andererseits wieder H₂ an die Doppelbindung des Ringes 3 addiert, unter B. von VII. — Wie das Oxim von VI. verhält sich übrigens auch das von I., es liefert bei der Hydrierung in saurer Lsg. das von FREUND u. SPEYER schon dargestellte *Dihydrooxykodeinon* (VIII.) u. in alkal. Lsg. nimmt es noch 1 Mol. H₂ mehr auf unter Sprengung der O-Brücke u. B. von VII. — Es ist auffallend, daß das Oxim von VIII., in dem nur die Doppelbindung im Ring 3 abgesätt. ist, unter keinen Umständen weiter reduziert wird. Vf. nimmt daher an, daß die NH₂-Abspaltung aus der Oximgruppe unter dem Einfluß dieser benachbarten Doppelbindung erfolgt, u. stützt diese Annahme durch die Übertragung der gleichen Hydrierungsmethode auf einige einfache ungesätt. Ketone. *Benzylidenacetonoxim*, CH₃·C : (NOH)·CH : CH·C₆H₅, u. *Dibenzylidenacetonoxim*, (C₆H₅CH : CH)₂C : NOH, werden in der Tat unter Abspaltung von NH₂ zu Benzylaceton bezw. Dibenzylaceton reduziert, während Dibenzylacetonoxim nicht angegriffen wird.

Versuche. *Oxythebainol*, C₁₈H₂₃O₄N (II.). 50 g I. werden in 125 ccm 80%ig. Ameisensäure mit 100 g verkupfertem Zinkstaub unter Eiskühlung reduziert u. das Filtrat mit 100 g KBr erwärmt. Das ausgeschiedene Bromzinkdoppelsalz (42 g), F. 294—295° (Zers.) aus W., wird mit NH₃ zers. u. in Chlf. aufgenommen, wobei ein unl. geringer Rückstand bleibt (vgl. unten). Aus der Lsg. werden nach weiterer Reinigung 20 g Base II. erhalten. Prismen, F. 234°, l. in verd. Säuren u. alkoh. KOH, fast unl. in wss. NaOH. — Man erhält II. auch durch elektrolyt. Red. von I. in schwefelsaurer Lsg. an präparierten Bleielektroden, aber in sehr schlechter Ausbeute. — Jodhydrat, C₁₈H₂₃O₄N, HJ fällt aus essigsaurer Lsg. mit KJ aus u. enthält 1 Mol. Krystallwasser. Gelblich weiße Prismen aus W., F. 247°. — Bromhydrat, C₁₈H₂₃O₄N, HBr, Prismen aus A., F. 252—253°. [α]_D²⁰ = -157,7° in W. — Pikrat, goldgelbe Nadeln, F. 204—206°. — *Benzoylverb.*, C₂₃H₂₇O₅N. Nadeln aus A. + wenig Chlf. oder aus Bzl. + Ä., Zers. bei 257°. — *Bromoxythebainol*, C₁₈H₂₂O₄NBr. Eine Lsg. von II. in Eg. gibt mit Br₂ in Eg. ein Perbromid, das durch sd. SO₂-Lsg. zers. u. mit NH₃ gefällt wird. Nadeln aus A. + wenig Bzl., F. 230—231°, ll. in verd. Essigsäure, wl. in W., unl. in NaOH. Das Br hat wahrscheinlich eines der beiden H-Atome des Benzolkerns 1 ersetzt. Durch Hydrierung in essigsaurer Lsg. (+ Pd-Kohle) wird II. zurückgebildet. — *Oxythebainol-N-oxyl*, C₁₈H₂₃O₄N : O. Aus II. durch Erwärmen mit 30%ig. H₂O₂. Prismen aus A. u. einigen Tropfen W. + Ä., Zers. bei 237°. Geht durch sd. SO₂-Lsg. in II. zurück. — *Oxythebainolameisensäureester*, C₁₉H₂₄O₅N. Die bei der Darst. von II. erhaltene in Chlf. unl. Substanz (vgl. oben) ist diese Verb. Nadeln aus Bzl., F. 227°, l. in NaOH. Jodhydrat, C₁₉H₂₃O₅N, HJ, Prismen aus W., Zers. bei 305°. Die Veresterung dürfte mit einer der beiden OH-Gruppen am Kern 3 erfolgt sein. — *Oxythebainolmethylätherjodmethylat*, C₂₀H₂₅O₄NJ. II. wird in überschüssiger NaOH mit CH₃SO₄ methyliert u. mit KJ versetzt. Krystalle aus W. mit 1 Mol. H₂O, Zers.

bei 233°, unl. in NaOH, wl. in k. W., l. in h. W., Essigsäure, A. — *des-N-Methyl-oxythebainolmethylläther*, $C_{20}H_{27}O_4N$ (III. oder IV.). Aus der vorigen Verb. mit h. starker wss. KOH. Nadeln aus Lg., F. 195–197°, unl. in Alkali. Jodhydrat, $C_{20}H_{21}O_4N, HJ$, Nadeln aus W. mit $3H_2O$, F. 255°. *Jodmethylat*, $C_{21}H_{30}O_4NJ$, Prismen aus W. mit $3H_2O$, Zers. bei 239–240°, l. in A., W., unl. in Ä. $[\alpha]_D^{20} = +141,8^\circ$ in W. — *Verb. $C_{18}H_{20}O_4$* (V.). Das Jodmethylat wird in wss. Lsg. mit Ag_2O behandelt, das Filtrat mit KOH erhitzt bis zur Beendigung der $(CH_3)_3N$ -Abspaltung. Prismen aus Lg., F. 188–189°, unl. in NaOH. $[\alpha]_D^{10} = -29,01^\circ$ in Chlf. — *7-Oxykodein*, $C_{18}H_{21}O_4N$ (FREUND u. SPEYER), fällt aus der Mutterlauge des Bromzinkdoppelsales (vgl. oben Darst. von II.) mit NH_3 aus. Ausbeute 14 g. Prismen aus Chlf. + A., F. 293°, unl. in NaOH, gibt kein Oxim. — *Monoacetyloxykodeinjodmethylat*, $C_{20}H_{25}O_5N, CH_3J$. Acetyloxykodein (FREUND u. SPEYER), F. 283° (Zers.) aus A., wird mit CH_3J in Chlf. im Rohr auf 100° erhitzt. Prismen aus A., Zers. bei 256°.

Oxythebainon, $C_{18}H_{21}O_4N$ (VI.). Aus 5 g I. mit 7 g $SnCl_4$ u. 70 ccm konz. HCl unter gewöhnlichem Druck. Ausbeute 3 g Chlorhydrat, Zers. bei 305°, $[\alpha]_D^{15} = -68,65^\circ$ in W. Die freie Base wird mit NH_3 abgeschieden u. mit Ä. extrahiert. Säulen aus A. + Ä., Zers. bei 104–106°. — *Dibromid*, $C_{18}H_{21}O_4NBr_2$. Mit Br_2 in Chlf., Fälln mit NH_3 u. Behandeln mit A. Stäbchen aus Chlf. + Bzl., Zers. bei 258°. — *Dihydrooxythebainon*, $C_{18}H_{23}O_4N$ (VII.). 1. Das Dibromid wird in schwach essigsaurer Lsg. (+ Pd-Kohle) hydriert, mit NH_3 gefällt u. mit Chlf. extrahiert. Der Rückstand gibt mit alkoh. HCl das Chlorhydrat, Zers. bei 310°, u. dieses das Oxim, Prismen aus A., F. 222° (FREUND u. SPEYER). — 2. VI. wird in gleicher Weise hydriert. — *Oxythebainorjodmethylat*, $C_{18}H_{21}O_4N, CH_3J$. Prismen aus A. + Ä., F. 245°. — *Monoacetyloxythebainon*, $C_{20}H_{25}O_5N$. Prismen aus A., F. 197°. *Oxim*, $C_{20}H_{24}O_5N_2$. Prismen aus A. + Ä., F. 216–218°. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{25}O_5N, CH_3J$. In Chlf. im Rohr bei 100°. Säulen aus A. oder W., Zers. bei 212–213°. Gibt mit h. Alkali eine ölige des-Base. — Hydrierung des *Oxythebainon-oxims*, F. 255° aus A. (FREUND u. SPEYER), in essigsaurer Lsg. (+ Pd-Kolloidlg.), Ausfällen mit NaOH u. Extrahieren mit Chlf. ergibt unter Abspaltung von NH_3 Base VII. — *Oxykodeinonoxim* (FREUND u. SPEYER), in derselben Weise hydriert, liefert *Dihydrooxykodeinon* (VIII.), Säulen aus A., F. 218–219°. Das Oxim desselben nimmt keinen H_2 auf. — Wird das Oxykodeinonoxim in verd. NaOH hydriert, so wird unter Abspaltung von NH_3 Base VII. erhalten. F. 142–143° aus Lg.

Bei der Hydrierung von *Benzylidenacetoxim* (dargestellt nach ZELINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 922) in verd. NaOH wird NH_3 abgespalten. Extrahieren mit Ä. liefert ein Öl, Kp. 235–236°, ident. mit *Benzylaceton* (vgl. JACKSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 890). — *Dibenzylidenacetoxim* wird aus 13 g Dibenzylidenacetone, 6,5 g Hydroxylaminchlorhydrat, 180 ccm A. nach 3 Tagen quantitativ erhalten, besser wie nach MINUNNI (Gazz. chim. ital. 29. II. 394; C. 1900. I. 335). Die Hydrierung in essigsaurer Lsg. (+ Pd-Kohle) liefert unter Abspaltung von NH_3 *Dibenzylaceton*, charakterisiert durch sein Oxim, Nadeln aus verd. A., F. 92° (vgl. DÜNSCHMANN u. PECHMANN, LIEBIGS Ann. 261. 187). (LIEBIGS Ann. 430. 1–40. 12/12. [16/8.] 1922. Frankfurt-Main, Chem. Inst. d. Univ.) LINDENBAUM.

Pierre Steiner, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum der Alkaloide der Isochinolingruppe. Das Narkotin, Hydrastin und Hydrocotarnin. Narkotin* kann man durch Wasseraufnahme in *Hydrocotarnin* u. *Opiansäure* spalten. Durch diese ist das Spektrum des Narkotins im wesentlichen bestimmt. Die Isochinolingruppe verschiebt es lediglich nach dem Rot. Im Gegensatz dazu steht das *Papaverin* (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1146; C. 1923. I. 543), bei welchem die Isochinolingruppe für die Charakteristik des Spektrums bestimmt ist. *Hydrastin* unterscheidet

sich vom *Narkotin* nur durch die Stärke der Absorption. *Hydrocotarnin* zeigt keinerlei Ähnlichkeit mit *Isochinolin*.

	Maxima		Minima	
	λ	ϵ	λ	ϵ
Narkotin	3040	4500	2650	2500
Hydrastine	2970	5000	2621	1300
Opiansäure	2810	4100	2527	2400
Hydrocotarnin	2810	1400	2561	250

(C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 244—46. 22/1.*)

BECKER.

Ernst Späth und Hans Röder, *Über die Anhaloniumalkaloide*. IV. *Die Synthese des Anhalamins*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb. 131. 45—63. [23/2.]* 1922. — C. 1923. I. 682.)

POSNER.

O. Gerngross und St. Bach, *Über die Verschiebung des isoelektrischen Punktes der Gelatine durch Formaldehyd*. Vf. führten, von dem Gedanken ausgehend, daß H COH durch Auslösen bas. Gruppen in den Gelatineproteinen deren H⁺-Dissoziation erhöht u. somit den bei $p_H = 4,7$ liegenden isoelekt. Punkt der Gelatine nach der sauren Seite hin verschieben muß, die Kataphorese an 2 verschiedenen Gelatinesorten in $\frac{1}{2}\%$ ig. Lsgg. ohne H COH bei 2-std. Stromdurchgang u. bei Ggw. von 10% H COH bei 2 $\frac{1}{2}$ —3-std. Stromdurchgang durch u. fanden übereinstimmend p_H in letzterem Falle um 0,45 niedriger, ein Beweis dafür, daß H COH auch mit den intakten Gelatinekomplexen, nicht nur mit deren Abbauprodukten reagiert. (Collegium 1922. 350—51. 4/11. 1922.)

LAUFFMANN.

E. Biochemie.

Pierre Girard, W. Mestrezat und Li-Shou-Houa, *Physikalisches Schema der selektiven Permeabilität der lebenden Zellen für verschiedene Ionen*. (Vgl. MESTREZAT, GIRARD u. MORAX, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1727; C. 1923. I. 201. Vgl. auch C. r. soc. de biologie 87. 69. 144; C. 1922. III. 1055. 1352.) Zum Vergleich mit den früher beschriebenen Vorgängen an der lebenden Zelle dienen Unterss. über den Durchgang von Ionen durch eine polarisierte Scheidewand (vgl. GIRARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 99; C. 1910. II. 623). Bei Ba- u. Mg-Salzen bleibt unabhängig von der Art des Anions das diffundierende Kation stets erheblich hinter dem der chem. Äquivalenz entsprechenden zurück, bei NH₄-Salzen in geringerem Grade. H⁺ diffundiert stärker. Auch Anionen diffundieren in ungleichem Grade, wobei das Vol. des Ions den Ausschlag zu geben scheint. Ist in einer Lsg. von BaCl₂ eine sehr schwache Säure, wie HCO₃H, vorhanden, so dissoziiert diese, u. auf der anderen Seite der Scheidewand tritt HCl auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 183—85. 17/7.* 1922.)

SPIEGEL.

B. Iliin, *Die Abhängigkeit der Quellung der tierischen und pflanzlichen Gewebe von der Temperatur*. Die Abhängigkeit der Absorption von W. bei der Quellung von Bindegewebe des Ochsen in Ringerlsg. u. in Serum sowie bei der Quellung von Erbsen entspricht den vom Vf. aufgestellten Gleichungen für „Sorptionserscheinungen“. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 257—60. 30/12. [3/8.] 1922. Moskau, Physikal. Lab. d. Wissensch. Inst.)

ARON.

H. Rohonyi, *Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben*. Unter Bezugnahme auf seine früheren Arbeiten (vgl. Biochem. Ztschr. 66. 248; C. 1915. I. 469) bespricht Vf. die Ergebnisse BEUTNERs (Verlag ENKE, Stuttgart 1920) u. kommt zu dem Resultat, daß die richtigen Modelle für die bioelekt. Erscheinungen nicht in dessen Ölmodellen zu suchen sind, sondern in den Niederschlagsmembranen. (Biochem. Ztschr. 130. 68—75. 20/6. [28/2.] 1922. Budapest.)

OHLE.

R. Beutner, *Über die Nachahmung der elektrophysiologischen Stromerzeugung*.

Übersichtsvortrag über die Elektrizitätserzeugung durch organ. Substanzen, deren Mannigfaltigkeit der Erscheinungen die Möglichkeit gibt, durch Nachahmung die biolog. Stromquellen zu ergründen. Anführung von Beispielen. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 483—89. 1/12. [21/9.] 1922. Leiden [Holland].) WOLFF.

I. Pflanzenchemie.

H. Colin und H. Belval, *Die Entstehung der Kohlenhydrate im Getreide. Gegenwart von Lävulosanen im Halm.* Im Halm kommen nie vor Stärke, Dextrine u. Maltose, lediglich Saccharose bezw. dessen Hydrolyseprodd. Sobald das Getreide die Ähren zu bilden beginnt, nimmt trotz steigenden Saccharosegehalts das direkte Drehungsvermögen ab; das Verhältnis von Dextrose zu Lävulose in den hydrolysierten Prodd. ist im Mai 1,48, in den ersten Julitagen 0,28. — 65—70%ig. A. löst noch alle Kohlenhydrate, aber Sucrase invertiert nur teilweise, der Rückstand dreht links u. ergibt durch Säuren hydrolysiert eine beträchtliche Menge Fructose. Wahrscheinlich handelt es sich um Lävosin (vgl. MÜNTZ, C. r. d. l'Acad. des sciences 87. 679 u. TANRET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 5. 724). Die „Substanz aus der Reihe der Dextrine“ von HÉBERT (Ann. agron. 17. 97. [1891]) existiert ebensowenig wie die im Stroh angegebene Stärke von DEHÉRAIN u. MEYER (Ann. agron. 8. 23). (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1441—43. 26/12.* 1922.) BEHRLE.

A. J. Uitée, *Über eine Wachstypart in Milchsäure von Ficus alba Reinw.* Das in früher (Bull. du Jardin Bot. de Buitenzorg [3] 5. 105; C. 1922. III. 1055) angegebener Weise verarbeitete Koagulum des Milchsäures der genannten Ficusart bestand in der Hauptsache aus einem Wachs, F. gegen 60°. Daraus wurden durch Spaltung Stearinsäure, β -Amyrin u. Lupeol (frei u. als Acetate, Lupeol auch als Benzoat charakterisiert) gewonnen. Möglicherweise sind auch noch andere Sterine in geringerer Menge vorhanden. (Bull. du Jardin Bot. de Buitenzorg [3] 5. 241—43. Dezember 1922; Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Henry G. Smith, *Bemerkung über das Wachs, das die Stengel des australischen Rohrgrases, Glyceria Ramigera, F. v. M., bedeckt.* Das Wachs des Rohrgrases (cane grass, auch bamboo grass) hat F. 82°; es ähnelt darin, sowie im Aussehen u. in der Härte Carnaubawachs. Eine Besonderheit des Wachses ist seine hohe SZ., die abgeschiedene Säure hat F. 82°, was auf Cerotinsäure hinweist. 5½ lb. der Stengel, mit 10,6% W., gaben 55 g Wachs, unl. in Ae., entsprechend 2,2%, u. 10 g l. in Ae., entsprechend 0,4%. Der in Ae. l. Teil hat F. 73°, unl. Teil F. 83°. Das Wachs ist unl. in W., wl. in A., Bzn., Aceton u. Chlf. in der Kälte, ll. in der Wärme in diesen Lösungsm. Der in k. Ae. unl. Teil ist auch unl. in sd. Ae. Der in Ae. l. Teil hat D.₁₈ 0,975; der unl. Teil D.₁₈ 0,9819. Die SZ. des Wachses war 54,26—54,33; VZ. des in Ae. unl. Teils war 89,4, der Ester 35,1. Der in sd. A. l. Teil des Wachses nach der Trennung vom unl. Teile hatte F. 84—85°. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 372. 30/12. [11/10.*] 1922.) RÜHLE.

Raoul Cerghelli, *Die Rolle der Riechstoffe in der Pflanze.* Allgemeine Betrachtungen über das V. der äth. Öle in den Pflanzen, ihre B. u. Änderung während der verschiedenen Stadien der Entw., eingehende Besprechung der verschiedenen Theorien, die über die physiol. Rolle der Riechstoffe in den Pflanzen aufgestellt sind. Keine dieser Theorien ist befriedigend. — In einem Anhang legt Vf. dar, daß die Kenntnis der Entw. der Riechstoffe nicht nur wissenschaftliches, sondern auch prakt. Interesse habe. Es sei ihm gelungen, in der Fabrik von A. CHRIS durch eine passende Verbesserung der Lebensbedingungen der Blüten bei der *Enfleurage von Jasminblüten* die Ausbeute an Riechstoffen bedeutend zu erhöhen. Die angewandte Methode wird nicht mitgeteilt, auch nicht, daß seine allgemeine Schlußfolgerung aus seinen Vers., „daß die Riechstoffe sich bilden, solange die

Blüte lebt“, vor Jahrzehnten bereits durch deutsche Chemiker bewiesen ist. (Chimie et Industrie 8. 531—39. Sept. 1922.) HESSE.

Sogen Tsukiye, Beiträge zur Kenntnis des Vitamins (B) nebst Darstellungsmethode. Zur Darst. des Vitamins wurde 1 kg Reiskleie mit 3 l W. 2 Stdn. auf dem Wasserbade extrahiert, filtriert, das Filtrat zum Sirup eingekocht, mit 75% A. gefällt, aus dem Filtrat der A. verjagt. Fett u. Lipoid werden mit Ä. entfernt, der Rest in W. gel. u. mit Pb-Acetat unter Vermeidung eines Überschusses gefällt. Aus dem Filtrat wird das Pb mit H_2SO_4 entfernt, dann H_2SO_4 bis zur Konz. 5% u. konz. Phosphorwolframsäurelsg. hinzugefügt, der entstehende Nd. gesammelt, mit 5%ig. H_2SO_4 gewaschen, mit $Ba(OH)_2$ zers., aus dem Filtrat das Ba entfernt, mit HNO_3 angesäuert, mit $AgNO_3$ gefällt u. abfiltriert. Das Filtrat wird mit Barytwasser schwach alkal. gemacht, der entstehende Nd. in verd. H_2SO_4 gel., das Ag durch H_2S entfernt. Die nach Beseitigung der H_2SO_4 erhaltene neutrale Fl. wird mit HNO_3 angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand mit 10%ig. $AgNO_3$ -Lsg. extrahiert. Im Filtrat wird durch ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. ein Nd. erzeugt, der in verd. H_2SO_4 gel. wird; das Ag wird durch H_2S oder HCl entfernt, die fast neutrale Lsg. eingengt u. ihr das 10-fache Vol. absol. A. zugesetzt. Der entstehende Nd. wird gesammelt, mit abs. A. u. Ä. gewaschen u. im Exsiccator getrocknet. 5—6 mg des so erhaltenen grauweißen Pulvers genügen, um bei Hühnern eine antineurit. Wirkg. hervorzurufen.

Der Reiskleieextrakt enthält: Purinbasen (Adenin, Hypoxanthin), Aminosäuren, aber nicht Histidin u. Tryptophan, ferner Cholin- u. Zuckerarten. Das darin enthaltene Vitamin B ist fällbar durch Phosphorwolframsäure aus saurer Lsg., durch $AgNO_3$ nebst $Ba(OH)_2$ in neutraler oder schwach alkal. Rk., durch ammoniak. $AgNO_3$ -Lsg. (im Überschub wieder l.), durch Gerb- u. Pikrinsäure; es ist z. T. fällbar durch $HgCl_2$; nicht fällbar durch Bleiessig aus saurer Lsg., nicht durch $AuCl_3$ u. $PtCl_4$. Es gibt die FOLIN-MAC COLLUM-DENISSche Harnsäurerk. schwach, aber nicht die BENEDICT-HITCHCOCKsche, enthält also keine Harnsäure. Die Biuret-, Xanthin-, Murexid-, Diazo- u. MILLONsche Rk. sind negativ. Das Vitamin B ist in A. über 80% unl., ll. in saurem A. u. W., stark adsorbierbar, besonders von Tierkohle u. Metallsulfiden, ferner dialysierbar. — Das erhaltene antineurit. Vitamin soll auch wachstumsfördernd bei Mäusen wirken, aber nur in größeren Mengen. (Biochem. Ztschr. 131. 124—39. 29/7. [13/4.] 1922. Tokio, Univ.-Inst. f. Infekt.-Krankh.) ARON.

E. M. Holmes, Euphorbia pilulifera. Nach J. H. MAIDEN (The Useful Native Plants of Australia, 1889, 183), wurde die Pflanze, die er *Euphorbia pilulifera* Linn. (syn. *E. hirta* Linn.) nennt, von CARR-BOYD um 1880 als Mittel gegen Asthma, Bronchitis u. andere Krankheiten der Atmungsorgane unter dem Namen *Queensland asthma herb* empfohlen. N. E. BROWN (Flora of Tropical Africa 6. 497) wies nach, daß *E. pilulifera* Linn. ident. ist mit *E. hypericifolia* Linn., u. daß die bisher *E. pilulifera* genannte Pflanze als *E. hirta* Linn. zu bezeichnen ist, was von FAWCETT u. RENDLE (Flora of Jamaica 4. 337) bestätigt wurde. — Die pharmakognost. Merkmale der Asthmapflanze werden angegeben. — Die Droge wird teils als Abkochung, teils zum Rauchen angewendet. Sie enthält äth. Öl, eine phenol. Substanz, ein Glucosid u. eine geringe Menge Alkaloid. (Pharmaceutical Journ. 110. 162—63. 24/2.) DIETZE.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

H. v. Euler und Sture Landergren, Über die Inaktivierung von Saccharase durch Jod. Saccharase zeigt gegenüber J-JK-Lsg. eine sehr große Empfindlichkeit, indem 0,32 mg Saccharase vom Zeitwert 12,5 u. 0,86 durch rund 0,03 mg Jod um 25% geschwächt wurden. Von einem gewissen Vergiftungsgrade an, bei welchem

die Aktivität des Fermentes auf ungefähr die Hälfte herabgesetzt wird, ändern weitere Jodzusatze die Aktivität der Lsg. nicht mehr. Der zweite Teil des Inversionsvermögens der Saccharase bleibt also auch durch großen Überschuß von J unangegriffen. Reaktivierung der mit Jod behandelten Lsg. durch Thiosulfat findet nicht statt. Die Vergiftungsgrenze ist analog derjenigen, welche EULER u. MYRBÄCK bzgl. der Inaktivierung von sehr reinen Saccharaselsgg. (Zeitwert 0,5—1,0) durch AgNO_3 erhalten haben. (Biochem. Ztschr. 131. 386—89. 16/9. 1923. [21/4. 1922.] Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Romolo und Remo de Fazi, *Die Wirkung ultravioletter Strahlen auf Saccharomyces Cerevisiae*. (Vgl. Anali Chim. Appl. 4. 301; C. 1917. II. 239 u. frühere Arbeiten.) Die in techn. Maßstab ausgeführten Unterss. ergaben eine deutliche Erhöhung der Ausbente an A. nach der Bestrahlung der Hefe (untergärrige) mit ultravioletterm Licht. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 4. 463—64. Okt. [Juni.] 1922. Rom.) OHLE.

Edmund V. Cowdry und Peter K. Olitsky, *Unterschiede zwischen Mitochondrien und Bakterien*. Verglichen wurden Mitochondrien in Kaninchenlymphocyten oder Pankreaszellen mit Bac. proteus, Streptococcus haemolyticus, Pneumococcus, Bac. megatherium, Bact. pneumosintes u. Bac. tuberculosis gegenüber Farbstoffen u. Fixationsmitteln. Überall geigten sich deutlich prinzipielle Unterschiede. (Journ. Exp. Med. 36. 521—33. 1/11. [10/6.] 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.) SCHMIDT.

Hailer, *Die chemischen Grundlagen der Desinfektionswirkung*. Vortrag, in dem Vf. die Zusammenhänge zwischen Desinfektionswrkg. u. chem. Konst., Lipidlöslichkeit (Aufnahme durch die Zelle), Haftdruck, Adsorption, Quellungs- u. Fällungsvermögen, Dissoziation, hydrolyt. Spaltung u. Lösungszustand behandelt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 89. 2*—15.* 24/10. [8/6.*] 1922.) BO.

Julius Freund, *Wirkung der Milchsäure bei experimentellen Infektionen*. Mit Milchsäure enthaltender Subtiliskultur oder mit beiden getrennt infizierte Mäuse verenden infolge Subtilisepsis. Die die Infektion fördernde Wrkg. der Milchsäure beruht nicht auf Steigerung der Bakterienvirulenz, sondern auf Verminderung der Widerstandsfähigkeit des Organismus. (Vgl. MUCH, Dtsch. med. Wchschr. 47. 621; C. 1921. III. 352.) Sie tritt nur bei Anwendung der freien Säure ein. Diese Verss. zeigen auch, daß chem. Stoffe, welche in vitro baktericide Wrkg. ausüben, im infizierten Tier die Infektion fördern können. Die Ergebnisse bestätigen im wesentlichen die Arbeit von LANGE u. YOSHIOKA (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1322; C. 1922. I. 207). (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 363—69. 15/1. Budapest, Hyg. Inst. der Univ.) BOBINSKI.

Selma Meyer, *Über die antigenen Fähigkeiten verschiedener Kaltblütertuberkelbacillen und die Erkennung der durch sie bewirkten spezifischen Gewebsumstimmung mittels der Tuberkulinreaktion. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Stellung des Friedmann-Bacillus im System der säurefesten Stäbchen*. Schildkröten-, Schlangen-, Frosch- u. Trompetenbacillen konnten den Warmblüterorganismus so umstimmen, daß er mit dem Tuberkulin des zur Vorbehandlung verwandten Stammes eine spezif. Lokalrk. gab. Nicht vorbehandelte Individuen reagierten auf die Intra-kutaninjektionen der Tuberkuline nicht. Der menschliche Körper ging nach Vorbehandlung mit einem Stamm auch mit den Tuberkulinen der anderen Kaltblüterstämme eine Lokalrk. ein, dagegen nicht mit dem Tuberkulin des humanen Bacillus. Es besteht also eine nahe Verwandtschaft der Kaltblüterbacillen untereinander, nähere als mit dem humanen Bacillus. Der menschliche Körper ist reaktionsfähiger als der tierische. Tuberkulöse Kinder u. tuberkuloseinfizierte Meerschweinchen reagierten auf sämtliche Tuberkuline positiv. Bei diesen Lokalrkk. zeigte sich keine Bevorzugung des FRIEDMANNschen Bacillus. Die stärkste gewebsumstimmende

Kraft bewies der humane Bacillus. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 433—49. 15/1. Düsseldorf, Akadem. Kinderklin.) BORINSKI.

T. Hishikawa, *Experimentelle Untersuchungen zum Wesen der Weil-Felixschen Reaktion*. Von den verschiedenen Erklärungsverss. für das Zustandekommen der genannten Rk. hat nur die Bedeutung, welche diese Immunitäterscheinung als direkte oder indirekte Folge einer heterogenet. Funktion des Fleckfiebers auffaßt. Verss. zeigten, daß das Meerschweinchen, welches durch Behandlung mit X_{16} -Bacillen ziemlich leicht agglutinierende Antikörper bildet, unter dem Einfluß der Fleckfieberinfektion nur selten u. geringe Agglutinine gegen die genannten Bacillen aufweist. Im Gegensatz dazu bildet das Kaninchen nach Infektion mit virulentem Fleckfiebergehirn regelmäßig Agglutinine für X_{16} -Bacillen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 450—76. 15/1. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

Peter K. Olitsky und Frederick L. Gates, *Experimentaluntersuchungen über die Nasopharyngealsekrete von Influenzakeranken*. IX. *Die Epidemie von 1922*. (VIII. vgl. Journ. Exp. Med. 35. 813; C. 1923. I. 258.) Die während der neuen Epidemie gezüchteten Erreger zeigen morpholog., serolog., kulturell u. pathogen Identität mit Bact. pneumosintes. Daneben ist es Vf. gelungen, mit Hilfe von anaeroben Blutagarplatten 4 neue anaerobe, filtrierbare, gramnegative Mikroorganismen zu isolieren. (Journ. Exp. Med. 36. 501—19. 1/11. [27/6.] 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCHMIDT.

Walter Parks Bliss, *Untersuchungen über die Biologie des Streptococcus*. II. *Antigene Verwandtschaft zwischen Stämmen des Streptococcus haemolyticus, die beim Scharlach isoliert wurden*. Während die aus dem Rachen Scharlachkranker isolierten hämol. Streptokokken keine morpholog. Unterschiede gegenüber andern zeigen, haben sie in Agglutination u. Absorption deutliche Spezifität. Auch die Schutzwirkg. des mit ihnen hergestellten Antiserums ist nur für Scharlachstreptokokken spezif. (Journ. Exp. Med. 36. 575—604. 1/11. [10/6.] 1922. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. and Hosp.) SCHMIDT.

4. Tierphysiologie.

G. Marinesco, *Untersuchungen über oxydierende Fermente in den normalen wie pathologischen Lebensvorgängen*. (Vgl. Rev. gén. des Sciences pures et appl. 32. 508; G. 1922. I. 68.) Vf. weist auch hier nach, daß Protoplasma u. Kern verschiedene respirator. Mechanismen aufweisen. Der Fe-haltige Kern erfüllt die Rolle eines Katalysators u. enthält keine Oxydasen. Zwischen den Mitochondrien u. den Oxydasen bestehen nach Vf. enge Beziehungen. (Bulet. Soc. de Chimie din România 4. 3—12. Januar/April 1922. Bukarest.) LEWIN.

Wilhelm Laufberger, *Über die Avitaminose bei Fischen*. Fische der Art Amyrus vulgaris wurden gruppenweise teils vitaminfrei, teils ebenso unter Zusatz von Eidotter u. Hefe (Vitamin A + B), teils unter Zusatz von extrahiertem Rindfleisch (Vitamin B) ernährt. Die vitaminfrei ernährten Tiere blieben im Gewicht stehen u. gingen zugrunde, die andereh nahmen zu, besonders gut in der Gruppe, welche Vitamine A u. B erhielt. Die Fische vermögen länger als Vögel u. Säugtiere vitaminfrei zu leben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 31—36. 15/2. 1923. [12/11. 1922.] Brünn, Univ.-Inst. f. pathol. Physiol.) ARON.

Jean Bénéch, *Zucker und Glucuronsäure*. Von gesunden Personen werden bei gemischter Kost ungefähr 0,003 g Glucuronsäure pro Liter Urin ausgeschieden. Bei knapper Milch-Gemüsekost oder Fasten mit W. geht sie täglich zurück und ist am 3. Tage nicht mehr nachweisbar. Gibt man nun 200—300 g Zucker, auf den Tag verteilt, so findet man schon am 1., fast immer aber am 2. Tag wieder 30 mg im Liter, vom 4. Tag ab 40—60 mg. Patienten mit Leberleiden zeigen nur selten diese reichliche Ausscheidung von Glucuronsäure nach Zuckeraufnahme, bei vor-

geschrittener Lebercirrhose fast nie. (C. r. soc. de biologie 87. 345—46. 1/7.* 1922.)

SCHMIDT.

Noël Fliessinger und Jacques Debray, *Entwicklung der Salicylaemie nach der Einnahme von Natriumsalicylat beim Gesunden*. Nach 1 g Na-Salicylat, in 100 ccm W. gel., lassen sich schon 10 Min. später 4—5 cg pro Liter Serum nachweisen, der Gehalt erreicht nach 1½, Stdn. ein Maximum u. klingt erst nach 12—18 Stdn. ab. Nach Einnahme in Pillenform ist die Resorption zunächst sehr unregelmäßig, im allgemeinen tritt auch hier das Maximum nach 1½, Stdn. auf. Nach intravenöser Injektion scheint die Salicylsäure schneller aus dem Blut zu verschwinden. (C. r. soc. de biologie 87. 336—37. 1/7.* 1922. Paris.)

SCHMIDT.

Hans Handovsky, *Die Bedeutung der Anionen der Durchströmungsflüssigkeit für die Tätigkeit des Froschherzens*. I. Mitteilung. Die Herztätigkeit, an den Voll. der Pulse gemessen, ist von den Ionen nach der HOFMEISTERSCHEN Reihe SCN, J-Cl, NO₃, Br-SO₄ abhängig. J u. SCN steigern die Kontraktionsfähigkeit der Herzmuskulatur, erhöhen den Quellungszustand der Eiweißkörper, wahrscheinlich auch den der Herzmuskelkolloide; SO₄ verhält sich in den beiden Fällen umgekehrt, während Cl, n. wirkend, eine Mittelstellung einnimmt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 56—64. 15/2. 1923. [12/11. 1922.] Göttingen, Pharmakol. Univ.-Inst.)

ARON.

Carl Voegtlin und J. W. Thompson, *Quantitative chemotherapeutische Studien*. VI. *Die Ausscheidungsgröße von Arsenikalien, ein Faktor, der die Giftigkeit und parasiticide Wirkung beherrscht*. (V. vgl. VOEGLIN u. SMITH, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 357; C. 1921. III. 1139.) Bei Vergleich von R—As=O, RAs=As u. R·AsO(OH)₂ an Ratten treten starke individuelle Unterschiede der Ausscheidungsschnelligkeit hervor. — Die Arsenoxyde werden am langsamsten, die 5-wertigen As-Verbb. am schnellsten ausgeschieden, daher sind diese am wenigsten, jene am stärksten giftig. Die Arsenoverbb. stehen in der Mitte. — Das Blut ist sehr schnell nach der intravenösen Injektion frei von As. — Ohne die Seitenkettentheorie kann man nach Ansicht der Vff. alle Erscheinungen aus den physikal. Eigenschaften ableiten. — Der Einfluß der chem. Konst. auf die Wrkg. u. Giftigkeit macht sich bemerkbar durch Verschiedenheit der Löslichkeit, Diffusibilität, Ausscheidungsgeschwindigkeit. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 85—105. September 1922. [25/11. 1921.] U. S. Public Health Service.)

MÜLLER.

Carl Voegtlin, Helen A. Dyer und Dorothy Wright Miller, *Quantitative chemotherapeutische Studien*. VII. *Wirkung von Ureterabbindung oder Gallengangunterbindung auf die Giftigkeit und trypanocide Wirkung von Arsenikalien*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Abbindung beider Ureteren vermehrt Giftigkeit u. parasiticide Wrkg. der schnell ausscheidbaren Arsenikalien, während die der schwer ausscheidbaren nicht stark beeinflußt wird. — Unterbindung der Gallengänge erhöht die Wirksamkeit von *Salvarsan* und *Neosalvarsan*, nicht von *Atoxyl*, die Giftigkeit von *Neosalvarsan*. Das Geheimnis des prakt. Wertes einer komplexen As-Verb. liegt darin, daß sie selbst nicht giftig sein darf, sofort nach der Injektion aus dem Blut in die Gewebe geht, dort deponiert langsam in eine wirksamere Verb. umgewandelt wird, die schwer diffusibel ist, daher, wenn auch an sich hochtox., nicht schadet. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 129—51. September 1922. [8/12. 1921.] U. S. Public Health Service.)

MÜLLER.

Erich W. Schwartz, *Die sogenannte Gewöhnung an „Arsenik“*. *Variation in der Giftigkeit von „Arsenoxyl“*. Je nach der Korngröße von Arsenikpulver ist es verschieden giftig: (Ratten, Kaninchen, Hühner.) Auch die bei Katzen Brechen erregende Dosis hängt von der Pulverfeinheit ab. Somit kann man keine Giftdosis für festen Arsenik angeben. Man muß mkr. die Korngröße prüfen. (Journ.

Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 181—203. Oktober [13/2.] 1922. U. S. Dep. of Agric.)

MÜLLER.

Alexander Forbes und Richard H. Miller, *Über die Wirkung der Ätheranästhesie auf afferente Pfade im decerebrierten Tier.* (Vgl. FORBES, MC INTOSH u. SEFTON, Amer. Journ. Physiol. 40. 503; C. 1922. III. 285.) Leichte Ä.-Narkose verursacht eine Herabsetzung in der Leitung der Impulse im Hirnstamm, wahrscheinlich infolge totalen Blocks an einer Synapse. Bei tieferer Narkose nimmt die Störung zu bis zum völligen Erlöschen der Leitfähigkeit. Ä. schützt daher das Gehirn gegen schädigende afferente Impulse. Die anästhesierende Wrkg. hat ihren Angriffspunkt an der Synapse. (Amer. Journ. Physiol. 62. 113—39. 1/9. [27/6.] 1922. Boston, HARVARD Med. School.)

LEWIN.

Claudio Cugusi, *Über die diuretische Wirkung von Glycerin im Vergleich zu der des Äthylalkohols.* Intravenöse Injektion kleiner Dosen Glycerin bewirkt beim Kaninchen eine geringe Anregung der Nierentätigkeit, höhere Dosen verursachen mächtige Diurese, maximale Dosen hemmen wiederum die Nierentätigkeit. A. hat ähnliche Wrkg., doch liegen wegen seiner höheren Giftigkeit die entsprechenden Dosen niedriger. A. u. Glycerin erhöhen die Resistenz des Tieres gegenüber einem Überschuß an NaCl im Organismus durch Förderung der NaCl Ausscheidung. (Arch. Farmacologia sperim. 34. 150—60. 15/11. 161—73. 1/12. 1922. Cagliari, Inst. di Materia Medica.)

LEWIN.

R. Willstätter, W. Straub und A. Hauptmann, *Über Volontal, ein neues Schlafmittel.* I. Chemischer Teil (R. Willstätter). Volontal ist der Carbaminsäuretrichloräthylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_3$, bei Einw. molekularer Mengen Trichloräthylalkohol u. Harnstoffchlorid entstehend, jetzt von den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. fabrikmäßig hergestellt. Nadeln, F. 64—65°, ll. in A. u. w. W., zwl. (ca. 1%) in k. W., Lsg. von etwas pelzigem Geschmack.

II. Pharmakologischer Teil (W. Straub). Chemisch zwischen Chloral u. Urethan stehend, wirkt Volontal an Kaulquappen wesentlich stärker narkot. als beide. Selbst nach der doppelten narkot. Grenzkonz. tritt durch reines W. noch nach 1 Stde. vollständige Erholung ein, u. selbst 16-std. Narkose wird gut ertragen. Auch beim Kaninchen kann mit Volontal tiefste Narkose erzeugt werden, 1- bis 2-std. Hypnose schon mit 0,2 g pro kg innerlich. Zur Erzielung gleichen Effekts muß im Blute nur ca. $\frac{1}{2}$, so viel vorhanden sein als von Chloral. Erst nach sehr großen Dosen erscheint Volontal, anscheinend unverändert, im Harn. Urochloral-säure oder Trichloräthylalkohol finden sich darin nicht, das Mittel scheint also vollständig vom Organismus aufgearbeitet zu werden. Der Blutdruck wird ungefähr ebenso stark wie durch Chloral gesenkt, die Atmung wie bei n. Schlaf verändert.

III. Klinischer Teil (A. Hauptmann). Auf Grund der klin. Verss. wird Volontal als mildes Schlafmittel bezeichnet, vor allem durch Ausbleiben aller unangenehmen Nebenwrkgg. ausgezeichnet. (Münch. med. Wechr. 69. 1651—54. 1/12. 1922. München, Chem. Lab. d. bayer. Akad. d. Wissensch. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst.; Psychiatr. Klin. der Univ.)

SPIEGEL.

Henri Fredericq, *Lokale Vasodilatation als Wirkung von Aminosäuren: Wirkung auf die Herzgefäße.* Am isolierten Kaninchenherzen wirken Glykokoll, d-Alanin, l-Leucin verstärkend auf die Herzkontraktionen, d,l-Phenylalanin schwächt sie deutlich. Die Vermehrung des Coronarkreislaufs, auf die lokale gefäßerweiternde Wrkg. zu beziehen, ist am stärksten beim d,l-Phenylalanin. (C. r. soc. de biologie 87. 373—75. 1/7. [24/6.*] 1922. Liège.)

SCHMIDT.

Henri Fredericq, *Wirkung der Aminosäuren auf den Stoffwechsel isolierter Organe (künstlich ernährtes Kaninchenherz).* (Vgl. vorst. Ref.) Fließt reine Ringer-lsg. durch ein isoliertes Kaninchenherz, so bleibt die Bk. der Fl. unverändert leicht alkal. u. es lassen sich erst nach mindestens $\frac{1}{2}$ -std. Durchströmen Spuren

von titrierbarem N nachweisen. Nach Zusatz einer Aminosäure wurde in 13 von 18 Fällen die vorher neutrale oder schwach alkal. Fl. nach der Herzpassage deutlich sauer (Phenolphthalein). In 20 von 21 Verss. enthielt die Fl. eine deutlich höhere Menge von formoltitrierbarem N, als der zugesetzten Menge Aminosäure entsprach. Das galt auch in 10 von 14 Fällen für die ganze Dauer des Verss., in 4 Fällen war sie dagegen geringer. (C. r. soc. de biologie 87. 375 bis 376. 1/7. [24/6.*] 1922. Liège.) SCHMIDT.

L. Panisset und J. Verge, *Die Behandlung der Hundeseuche bei ihren nervösen Lokalisierungen mit Hexamethylentetramin (Urotropin)*. Von mit Urotropin intravenös behandelten 11 Hunden starben 5, 5 wurden geheilt, 1 gebessert. (C. r. soc. de biologie 87. 411—12. 8/7.* 1922. Alfort.) SCHMIDT.

Attilio Busacca und Antonio Campione, *Über die Wirkung von Morphin und Cocain auf das Blut*. Beide Substanzen bewirken regelmäßig Vermehrung der Erythrocyten schon 1 Stde. nach Verabfolgung; nach 6 Stdn. hört diese Wrkg. auf, wird aber nach 48 Std. wieder bemerkbar. Die Alkaloide scheinen also einen Reiz auf die blutbildenden Organe auszuüben. Auch eine Leukocytose tritt schon 1 Stde. nach Verabfolgung beider Alkaloide ein, ohne daß Leukopenie vorausgeht. Morphin wirkt in dieser Beziehung stärker als Cocain, aber die Cocain-Leukocytose hält länger an. Die Leukocytose betrifft vor allem die polynucleären Neutrophilen. (Arch. Farmacologia sperim. 33. 166—76. 1/6. 177—83. 1922. Rom, Inst. di Chim. Fisiol.) LEWIN.

Vittorio Pisano, *Gibt es einen reciproken Antagonismus zwischen Cocain und Strychnin?* Nichtletale Dosen Cocain können Hunde nach subcutaner Injektion der Dosis minima letalis von Strychnin nicht retten. Auch vorherige Injektion letaler Dosen Cocain kann nicht die tox. Erscheinungen von Strychnin hemmen. Auch beim Kaninchen ließ sich ein Antagonismus zwischen beiden Substanzen nicht feststellen. (Arch. Farmacologia sperim. 34. 174—76. 1/12. 177—91. 15/12. 1922. Cagliari, Ist. di Farmacol.) LEWIN.

W. Storm van Leeuwen und A. V. Szent-Györgyi, *Über den Einfluß von Kolloiden auf die Wirkung nichtkolloidaler Arzneistoffe. V. Weitere Analyse der steigernden Wirkung von Lecithin auf die Pilocarpinwirkung*. (IV. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 271; C. 1921. I. 652.) Kolloide hemmen oder fördern seltener die Wrkg. von Alkaloiden. So steigert reines Lecithin die Wrkg. von Histamin auf den isolierten Darm, nicht von Pilocarpin u. Cholin. Kephalin, das aber ganz rein sein muß, steigert die Wrkg. von Pilocarpin, nicht die von Histamin. Auch ein Ultrafiltrat von Kephalin steigert Pilocarpin, beeinflußt Histamin nicht. Der Einfluß der Kolloide ist also kompliziert. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 1—16. Aug. 1922. [4/10. 1921.] Leiden, Pharmakotherap. Inst.) MÜLLER.

Louis und Marcelle Lapique, *Über die Empfindlichkeit des Leptodactylus ocellatus gegenüber Curare*. Wie HOUSSAY u. GUGLIELMETTI fanden Vf., daß man, um bei Leptodactylus Curarewrkg. zu erzeugen, eine größere Menge (das Vierfache) gebraucht wie bei Rana esculenta, was auf dem Unterschied ihrer beider Chronaxie beruht. Für Leptodactylus u. Bufo vulgaris ist die Chronaxie, daher auch die gebrauchte Menge Curare gleich groß. (C. r. soc. de biologie 87. 421—23. 8/7.* 1922.) SCHMIDT.

G. Pacella, *Über die Folgen der Curarebehandlung bei Leptodactylus ocellatus*. (Vgl. vorst. Ref.) Gegenüber der zitierten Arbeit verweist Vf. auf eigene mit GUGLIELMETTI ausgeführte Verss. Für die Chronaxie wurden übereinstimmende Werte gefunden. Dagegen haben CERVERA u. GUGLIELMETTI gefunden, daß L. ocellatus die 15—25fach größere Dosis Curare gebraucht als Rana esculenta, während L. u. M. LAPICQUE nur das Vierfache angeben. Gegenüber Bufo marinus ist die Dosis das 10fache. — Heterochronie wurde nicht beobachtet. Von einer bestimmten Dosis ab

blieb die Chronaxie unverändert. (C. r. soc. de biologie 87. 1048—49. 11/11. [8/9.*] 1922. Buenos Aires.)

SCHMIDT.

S. W. Hardikar, *Über Rhododendronvergiftung*. Das im alkoh. Extrakt nach Pb-Fällung enthaltene, in Butylalkohol ll. *Andromedotoxin* aus den Rhododendronblättern, F. 258°, Mol.-Gew. 357—361, ist $C_{19}H_{22}O_6$ oder $C_{18}H_{20}O_6$. Es bewirkt period. Atemhemmung; asthmaartige Dyspnoe teils infolge vagalem Bronchospasmus, teils durch Reizung der afferenten Lungenvagusenden; Steigerung der Bronchialsekretion; Verlangsamung der Pulsfrequenz mit Blutdrucksenkung, dann Beschleunigung und Anstieg; Kotentleerung. Am quergestreiften Muskel lähmt es in schwächster Konz. die motor. Endplatten, in größerer die Muskelfibrille selbst. Todesursache: Herzstillstand nach großen, Atemstillstand infolge Phrenicuslähmung nach kleineren Dosen. — Auch narkot. Wrkg. auf das Gehirn ist bemerkbar. — Auf isolierte Blutgefäße wirkt das Gift konstriktorisch. — Der glatte Muskel wird nicht beeinflusst. — Die Zunahme der Speichelsekretion ist das erste Stadium der emet. Wrkg. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 17—44. August 1922. [15/11. 1921.] Edinburgh, Pharmakol. Inst.)

MÜLLER.

Pio Lami, *Notizen zur offiziellen Pharmakopie. Ausgabe III.* (Vgl. Boll. Chim. Farm. 60. 169; C. 1921. IV. 551.) Pharmakolog. Angaben über *Bilsenkraut*, *Hamamelis*, *Succus Liquiritiae*, *Nux vomica*, *Opium*, *Cubeben*, *Rhabarber*, *Ratanhia*, *Scilla*, *Secale*, *Valeriana*. (Boll. Chim. Farm. 61. 225—31. 15/4. 294—95. 15/5. 1922.)

LEWIN.

H. W. Graybill, *Ipecacuanha bei der Behandlung von „blackhead“ bei Truthähnen*. Bei einer Epidemie ließ sich die Analyse von WEGEFORTH (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 249; C. 1921. III. 368) nicht bestätigen. Mit dem Alter zunehmende Resistenz. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 115—19. Sept. 1922. [7/12. 1921.] Princeton, ROCKEFELLER-Inst. f. Med. Res.)

MÜLLER.

Rinaldo Pellegrini, *Experimentelle Untersuchungen über die Giftigkeit asphyktischen Blutes*. Bei Kaninchen hat Injektion des Blutes asphykt. Tiere im wesentlichen gleiche Wrkg. wie diejenige n. Blutes. (Arch. Farmacologia sperim. 34. 60—64. 15/8. 70—80. 1/9. 1922. Parma, Univ.)

LEWIN.

E. Bardier und **A. Stillmunkès**, *Über den Tod durch Adrenalin im Verlauf der Chloroformnarkose. Herzsynkope*. Wie nach LEVY bei Katzen, bewirkt auch beim Hunde Injektion von 0,01 mg Adrenalin pro kg Körpergewicht während einer Chlf.-Narkose innerhalb weniger Sekunden Herztod. Es handelt sich dabei um eine Vergiftung des Myokards, denn das Phänomen tritt auch nach Durchschneidung beider Vagusnerven auf. Die Menge des inhalierten Chlf. scheint ohne Bedeutung zu sein. Die B. von Adrenalin in den Nebennieren ist während der Chlf.-Narkose erheblich geringer als im Chloralschlaf, auch Reizung des Splanchnicus hat nur geringeren Einfluß. (C. r. soc. de biologie 87. 321—24. 1/7.* 1922. Toulouse.)

SCHMIDT.

George W. Raiziss und **Joseph L. Gavron**, *Eine Studie über die kolloidalen Eigenschaften von Arsphenamin und verwandten Produkten*. In den ersten 12 Stdn. dialysiert *Salvarsan* um 25mal langsamer als NaCl. In $CH_3(OH)$ diffundiert es 4mal so schnell wie in W. Hierin wird es schnell hydrolysiert, sowohl als HCl-, wie H_2SO_4 - oder Na-Verb. — Das *Dinatriumsalz* ist leichter diffusibel als das Dihydrochlorid, immerhin diffundiert es durch Membranen 8mal so langsam wie NaCl. Die 5-wertige As-Verb. diffundiert schneller. — *Neosalvarsan* diffundiert trotz seiner Löslichkeit langsam. — 10,3% des As statt 88,3% NaCl in gleicher Zeit. Es wird leicht hydrolysiert. — Vom *Ag-Salvarsan* diffundiert kein Ag, ebenso wenig von der Au-Verb. Au. — Wie sich diese Metallverbb. in Lsg. zersetzen, ist noch ungeklärt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 163—79. Okt. [17/1.] 1922. Pennsylvania, Dermatol. Res. Inst.)

MÜLLER.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Hans Winterstein, *Die Physiologie der Totenstarre*. Nach Aufhören des Blutkreislaufes kommt es infolge des Mangels an O_2 , durch den sonst die im Stoffwechsel des Muskels ständig gebildete Milchsäure wieder entfernt wird, zu immer wachsender Ansammlung dieser Säure. Diese erzeugt durch Quellung die Spannungszunahme u. Versteifung bezw. Verkürzung, die der Totenstarre zugrunde liegt, um so schneller, je mehr Milchsäure im Zeitpunkt des Todes bereits im Muskel vorhanden war. Erreicht die Quellung einen solchen Grad, daß sie durch Verflüssigung zu einer Zerquellung der Struktur führt, an welche die Spannungszunahme der kontraktilen Teilchen gebunden ist, so erfolgt die Lsg. der Totenstarre. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 2. 1—15. 18/1.)

BORINSKI.

W. Welsch, *Das Blut der Haustiere, mit neueren Methoden untersucht*. V. Untersuchung des Schweine-, Schaf- und Ziegenblutes. (IV. vgl. AMENDT, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 556; C. 1923. I. 986.) Das Blut der Schweine hat im Vergleich zum menschlichen Blut hohe Erythrocytenzahl u. hohen Hämoglobingehalt, der mittlere Gehalt der Erythrocyten an Hämoglobin ist aber geringer; die Leukocytenzahl ist doppelt so groß als beim Menschen, die Lymphocyten überwiegen. Die Thrombocytenzahl ist relativ gering. Das Plasma ist auffallend hell, sein Brechungsexponent ähnlich dem des Menschen. — Das Blut der Schafe hat doppelt so viel Erythrocyten, aber weniger Hämoglobin als das menschliche Blut, die Erythrocyten sind sehr klein. Die Leukocytenzahl entspricht der des Menschen, die Lymphocyten überwiegen, die Thrombocytenzahl ist gering. Der Brechungsexponent bezw. Eiweißgehalt des nahezu farblosen Plasmas ist erheblich kleiner als beim Menschen. — Die Erythrocytenzahl des Ziegenblutes ist noch höher, sein Hämoglobingehalt noch etwas geringer. Die Leukocytenzahl ist höher als beim Schafe, die Neutrophilen überwiegen. Der Brechungsexponent des Plasmas entspricht dem des Menschenplasmas. — Bei allen Säugetieren ist der Hämoglobingehalt pro qu-Oberfläche der Blutkörperchen stets der gleiche. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 37—55. 15/2. 1923. [13/11. 1922.] Gießen, Physiol. Univ.-Inst.)

Christen Lundsgaard und Eggert Möller, *Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt des Hautblutes (des sogenannten Capillarblutes)*. Gesunde sowohl wie Patienten mit den verschiedensten Krankheiten zeigten gleichen O_2 -Gehalt im Haut- u. im arteriellen Blut, venöses zeigte nur 75%. (Journ. Exp. Med. 36. 559—73. 1/11. [16/6.] 1922. Kopenhagen, Univ.)

SCHMIDT.

K. Bürker, *Das Gesetz der Verteilung des Hämoglobins auf die Oberfläche der Erythrocyten*. Über die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit wurde bereits früher (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1922. 140; C. 1922. III. 1240) berichtet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 516—24. 21/7. 1922. Gießen, Physiol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Oecil K. Drinker, Katherine B. Drinker und Charles C. Lund, *Über den Blutkreislauf im Knochenmark der Säugetiere mit besonderer Berücksichtigung der bei der Bewegung der Erythrocyten vom Knochenmark in die Zirkulation wirksamen Faktoren, untersucht durch Perfusion der Hundetibia und Injektion des Knochenmarks bei Kaninchen und Katze*. (Vgl. C. u. K. DRINKER, Amer. Journ. Physiol. 41. 5; C. 1922. III. 82.) Die Capillaren im Knochenmark sind abgeschlossene Strukturen ohne Zusammenhang mit dem Parenchym des Knochenmarks. Während der B. von Erythrocyten wird aber die Endothelbekleidung der Capillaren von den Erythrocyten durchwachsen. Auf diese Weise gelangen sie in die Zirkulation. (Amer. Journ. Physiol. 62. 1—92. 1/9. [13/6.] 1922. Boston, HARVARD Med. School.)

LEWIN.

Jacques Roskam, *Einige neue Tatsachen, die das Zusammenballen fremder Teilchen mit den Blutplättchen betreffen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 88. 781; C. 1922. III. 1314; 1923. I. 580.) Weinhefe wird bei Ggw. von menschlichem Blutplasma durch menschliche Plättchen gefällt, ebenso bei Ggw. von Kaninchen-serum durch Kaninchenplättchen; Kaninchenplättchen u. menschliches Serum, menschliche Thrombocyten u. Kaninchenplasma. Diese „gekreuzte Fällung“ ist im allgemeinen stärker als im 1. Fall, schwächer als im 2. Auch die opsonisierende Wrkg. des Kaninchenplasmas ist stärker als die des menschlichen. — Während Paratyphus B-Bacillen u. Staphylococcus aureus immer von Kanincenthrombocyten bei Ggw. von Kaninchenplasma agglutiniert werden, muß das bei menschlichem nicht der Fall sein. Wenn sie agglutiniert werden, zeigen sie ähnlich wie die Weinhefe „gekreuzte Fällung“. (C. r. soc. de biologie 87. 377—78. 1/7. [24/6.*] 1922. Liège, Univ.) SCHMIDT.

Albert Fischer, *Wirkung des Antigens auf Fibroblasten in vitro.* II. (I vgl. Journ. Exp. Med. 35. 661; C. 1922. III. 1358.) Behandelt man gezüchtete Fibroblasten mit Hundeserum, so zeigt sich stärkere tox. Wrkg. als mit Ascitesfl. Man erhält ähnliche Kurven wie die von JÖRGENSEN u. MADSEN bei Immunisierung einer Ziege durch tägliche Injektion von Antigen. (Journ. Exp. Med. 36. 535—46. 1/11. [10/6.] 1922. ROCKEFELLER-Inst. for Med. Research.) SCHMIDT.

A. Bessemans, *Einfluß der Konzentration des Serums auf seine Formolgelifikation und sein formolgelifizierendes Vermögen. Einfluß der Temperatur auf seine Formolgelifikation.* Durch Konz. des Serums durch Eindampfen, schwächer durch Zugabe fester Substanzen $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NaCl}, \text{MgSO}_4]$ wird sowohl die Formolgelifikation wie das formolgelifizierende Vermögen gesteigert. Erwärmung wirkt im allgemeinen infolge Verdunstung wie Konz. (C. r. soc. de biologie 87. 398—401. 1/7. [24/6.*] 1922. Brüssel.) SCHMIDT.

A. Bessemans, *Einfluß der Verdünnung auf das formolgelifizierende Vermögen der Sera.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Gelbildung läßt sich durch Vermehrung oder Verminderung des zugegebenen Formaldehyds ganz aufheben. Ähnlich wirkt Zugabe von dest. W., gewöhnlichem W., gesätt. Lsgg. von NaCl, MgSO_4 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, also Salzen, welche die Globuline ausfällen. Auch Zugabe des betreffenden Antigens zu einem syphilit. oder DOURINE-Serum wirkt wie Verdünnen mit W. Von Medikamenten Neosalvarsan, Arsenobenzol u. HgCN entspricht die Wrkg. in einem Spielraum von 1:2 bis 1:128 der von dest. W. Dabei ist außer der Konz. die gelbildende Kraft des benutzten Serums von Bedeutung. Bei Hämoglobinlsgg. spielt ihre Konz. eine Hauptrolle; denn von einer bestimmten Konz. ab zeigen sie selbst formolgelifizierendes Vermögen. (C. r. soc. de biologie 87. 401—4. 1/7. [24/6.*] 1922.) Brüssel.) SCHMIDT.

M. Yoshioka, *Untersuchungen über Pneumokokkenimmunität. III. Versuche über Schutzimpfung von Mäusen (Meerschweinchen und Kaninchen).* (II. vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 232; C. 1923. I. 466.) Mäuse erwerben durch Vorbehandlung mit abgetöteten Pneumokokken eines Typus auch eine nicht unbeträchtliche Immunität gegen heterologe Typen. Mäuse, die lebende Pneumokokken eines Typus intraperitoneal vertragen haben, waren 3—4 Tage später gegen ebenfalls intraperitoneale Injektion heterologer Pneumokokken geschützt. Ein Schutz gegen Streptokokken durch Vorbehandlung mit Pneumokokken u. umgekehrt ließ sich, wenn überhaupt, nur in ganz geringem Maße nachweisen. Auch Vorbehandlung mit sehr großen Dosen abgetöteter Staphylokokken ergab einen gewissen Schutz gegen Pneumokokkeninfektion bei Nachprüfung nach 14 Tagen. Vorbehandlung mit abgetöteten avirulenten Pneumo- und Streptokokken ergab keinen merklichen Schutz, Vorbehandlung mit lebenden avirulenten viel schlechteren als mit toten virulenten. Bei Immunisierung von Mäusen mit toten Pneumokokken ist der

Erfolg in hohem Maße abhängig von der Gesamtmenge, aber auch von der Verteilung der Einzeldosen. Bereits sehr kleine Mengen ergeben guten Schutz, zu große Mengen wirken viel schlechter. Eine besonders gute Wrkg. ergab 6malige Injektion mit kleinen Dosen jede $\frac{1}{2}$ Stde. Sollte sich das auch bei anderen Tierarten u. anderen Erregern bestätigen, so käme eine ähnliche Methode auch für Schutzimpfungen am Menschen in Frage. Auch bei Meerschweinchen u. Kaninchen wurde in gewissem Grade ein Übergreifen der Immunität auf andere Typen festgestellt. Die Ergebnisse waren jedoch schlechter als bei Mäusen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 386—407. 15/1. Berlin, Inst. ROBERT KOCH.) BORINSKI.

Masaaki Yoshioka, Beiträge zur Pneumokokkenimmunität. IV. Über die Gewinnung von Antipneumo- und Antistreptokokkenserum von Kaninchen. (III. vgl. vorst. Ref.) In Bestätigung der Angaben von COLE u. MOORE erhielt Vf. hochwertige Schutzsera gegen Pneumococcus I von Kaninchen, wenn er den Tieren 6 Tage hintereinander täglich die aus 1 ccm Bouillonkultur ausgeschleuderten, abgetöteten Pneumokokken intravenös einspritzte und dies Verf. mit 8tägigen Pausen 3mal wiederholte. Noch bessere Sera lieferten Kaninchen, die die gleichen Dosen, jedoch verteilt auf 6 Einspritzungen, $\frac{1}{2}$ std. erhielten. Die gleiche Methode ergab auch bei einigen Verss. mit Streptokokken die besten Seren. Kaninchen, die mit abgetöteten oder auch lebenden avirulenten Pneumokokken I und Streptokokken behandelt wurden, hatten meist gar keine Schutzstoffe im Serum. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt. Krankh. 97. 408—21. 15/1. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

P. Uhlenhuth und W. Bieber, Untersuchungen zur Frage der wechselseitigen Vaccine- und Maul- und Klauenseucheimmunität bei Rindern und Meerschweinchen. Eine wechselseitige Beeinflussung der Vaccine- u. Maul- u. Klauenseucheimmunität, die für die Praxis Bedeutung haben könnte, ist für Rinder u. Meerschweinchen zu verneinen. — Das Meerschweinchen ist für Maul- u. Klauenseuche sicher viel weniger empfänglich als Rind u. Schwein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 311—29. 28/12. [10/5.] 1922. Marburg, Inst. f. exp. Therapie E. v. BEHRING.) WOLFF.

W. Grüter, Untersuchungen über die Vaccineimmunität der Rindercornea. Nachtrag zu der vorstehenden Arbeit von Uhlenhuth und Bieber. (Vgl. vorst. Ref.) Allgemeinimmunisierung ruft beim Rinde eine Hornhautimmunität hervor, ihr Grad schwankt erheblich. Rinderaugen sind gegen virulente Lymphe resistenter als Kaninchenaugen, daher ist bei ersteren nicht oder nur schwach verd. Lymphe vorzuziehen. Zur Ausschaltung störender Beimengungen von Eiterbakterien empfiehlt sich Zusatz von Eukupin. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 330—43. 25/12. 1922. Marburg, Inst. f. exp. Therapie E. v. BEHRING u. Univ.-Augenklinik.) WOLFF.

Kazufusa Sato, Vergleichende Untersuchungen über den Heilwert hochwertiger und minderwertiger Diphtheriesera. Bei gleichem Antitoxingehalt vermögen größere Serumengen die Diphtherieinfektion des Meerschweinchens nicht besser zu heilen als kleine. Nur der Antitoxingehalt, nicht die Serummenge entscheidet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 344—65. 28/12. [10/5.] 1922. Bern, Inst. z. Erforsch. d. Infektionskrankh.) WOLFF.

St. Ivanic, Über die Erreger des Rauschbrandes der Rinder. Das von den tox. Rauschbrandstämmen gebildete Toxin wird durch das antitox. Ödemserum des Staatl. Serotherapeut. Instituts in Wien entgiftet. Dieses ist sowohl bei prophylakt. u. simultaner als auch bei rechtzeitig therapeut. Anwendung in stande, Meerschweinchen gegen die Folgen einer Infektion mit mehrfach letalen Dosen tox. Ödembacillen zu schützen. Es ist wirkungslos gegen Infektion mit atox. Rauschbrandstämmen. Durch Serovaccination gelingt es leicht, Meerschweinchen einen

weitgehenden Schutz gegen nachfolgende Infektion mit tox. Rauschbrandstämmen zu verleihen. Gegen atox. Rauschbrandstämme gelingt eine aktive Immunisierung nur schwer. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 330—44. 15/1. Wien, Inst. für alg. u. experim. Pathol. der Univ.)

BORINSKI.

Marcel Labbé, Henry Bith und F. Nepveux, Die Ausscheidung der organischen Säuren im Harn acidotischer Diabetiker. Titriert man Urin nach der Methode von VAN SLYKE u. PALMER gegen Dimethylamidoazobenzol oder Orange IV, so findet man bei Gesunden Zahlen um 200—450 bezw. 300—700, bei Diabetikern mit Acidosis dagegen bis 6400 bezw. 9300. Kurvenmäßig gehen im allgemeinen die Schwankungen im Säuregrad denen der Acetonkörper parallel. (C. r. soc. de biologie 87. 446—47. 8/7.* 1922.)

SCHMIDT.

6. Agrikulturchemie.

Cleve W. Hines, Die Entwicklung neuer Spielarten des Zuckerrohrs. Bevor man die Möglichkeit der Zucht des Zuckerrohrs aus den Samen erkannt hatte, waren bereits Verbesserungen hinsichtlich Zuckergehalt u. Ertrag durch chem. Auslese der bis dahin gezüchteten Arten u. durch Verwendung der Augen (bud varieties), die sich am Hauptstengel u. am Rhizom bilden, zur Erzeugung neuer Arten erzielt worden. Vf. erörtert die Zucht aus Samen u. die verschiedenen Maßnahmen, die dazu erforderlich sind, von der Bestäubung durch die richtigen Pollen angefangen bis zu den dadurch, besonders auf den Philippinen, erzielten Spielarten. (Bulletin 33. Philippine Bureau of Agriculture; Sugar 25. 25—26. Jan.)

RÜHLE.

August Rippel, Nochmals Kohlendüngung. Vf. wendet sich gegen die Kritik FISCHERS (Angew. Botanik 3. 269; C. 1922. I. 1059). Daß im freien Land der Pflanzenertrag so sehr viel niedriger ist als auf gleicher Fläche in einem Vegetationsgefäß, ist die natürliche Folge der günstigen Lebensbedingungen beim Gefäßvers. Hieraus ist aber auch zu schließen, daß der n. CO_2 -Gehalt der Luft völlig ausreicht, um eine sehr viel höhere Prod. zu gewährleisten. Hiermit fällt auch ohne weiteres die REINAUSCHE CO_2 -Resttheorie. Ferner widerlegt Vf. die beiden Annahmen FISCHERS, daß Vegetationsgefäße besser mit CO_2 versorgt u. meistens doch ziemlich geschützt seien. Letzteres trifft bei den Verss. des Vfs. nicht zu. Wenn den Gefäßpflanzen ein größerer Luftraum zur Verfügung steht, so haben die Freilandpflanzen den Vorteil der aus dem Erdboden aufsteigenden CO_2 . Im übrigen sind die wissenschaftlichen Grundlagen, daß nämlich, bei sonst günstigen Verhältnissen, mit höherer CO_2 -Gabe vermehrte Assimilation erzielt werden kann, nie geleugnet worden. In der großen Praxis kann das Problem aber nicht verwirklicht werden. (Angew. Botanik 4. 14—15. Jan.-Febr. 1922. Breslau, Agrikulturchem. u. bakteriol. Inst. d. Univ.)

RAMMSTEDT.

Hugo Fischer, Abermals zur Kritik der Kohlendüngung. Unter Bezugnahme auf seinen Aufsatz über CO_2 -Düngung. (Angew. Botanik 3. 269; C. 1922. I. 1059) teilt Vf. mit, daß er zwar die von RIPPEL (Landw. Ztg. 70. 7; C. 1921. III. 78) gegen die CO_2 -Düngung angeführte Beobachtung vielleicht mehr als zulässig verallgemeinert u. in dem Sinne verarbeitet habe, daß Gefäßverss. ganz allgemein wesentlich höhere Erträge liefern, im übrigen aber bleibt er auf seinem Standpunkt stehen u. verteidigt ihn gegen RIPPELS (Angew. Botanik 4. 14; vorst. Ref.) Angriffe. Außerdem aber betont Vf., daß CO_2 die N-, K- u. P_2O_5 -Salze nicht ersetzen u. verdrängen kann, da die Pflanze beides nötig hat, Nährsalze u. CO_2 . (Angew. Botanik 4. 196—203. Juli-August 1922.)

RAMMSTEDT.

J. Crabtree, Insektenschmarotzer in Britisch-Guiana. Insekten verursachen bei Zuckerrohr entschieden größere Schäden als Pilze. Am schädlichsten sind von jenen die Larven des „kleinen Mottenbohrers“ (small mothborer), *Diatroea saccha-*

ralis u. *D. canella*; mit Erfolg ist gegen die Larven des „Wurzelbohrers“ (*root-borer*), *Castnia lieus*, durch Überschwemmung der Felder vorgegangen worden. Vf. erörtert die Verff. zur Bekämpfung derartiger Schmarotzer u. der Kontrolle der Zuckerrohranpflanzungen auf Befallensein mit Schmarotzern. (*Sugar* 25. 37—38. Januar.) RÜHLE.

Heinz Bauer, *Beobachtungen beim Beizen des Zuckerrübensamens nach Hiltner*. Es sollte neben den näheren Bedingungen der Beizung festgestellt werden, welchen niedrigsten % Satz an H_2SO_4 man zu einer bestimmten Menge Rübensamen hinzugeben muß, um sehr gut gebeizte Samen zu erhalten. Zu den Verss. wurde stets Säure von 66° Bé. verwendet. Es ergab sich, daß ein Zusatz von etwa 25% H_2SO_4 mit geringen Schwankungen je nach den Samen genügte, um ein durchaus einwandfreies Beizgut zu erhalten. Keimverss. zeigten, daß mit steigendem Zusatze von H_2SO_4 sowohl die Keimfähigkeit als auch die Keimschnelligkeit stieg. Von Bedeutung ist, daß der Beizvorgang rechtzeitig unterbrochen wird u. daß der Waschvorgang wirksam, d. h. bis zur völligen Entfernung der H_2SO_4 erfolgt. (*Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep.* 47. 110—11. 23/11. 1922. Zdáncie.) RÜHLE.

F. Bibliographie.

- Aberhalden, E., *Physiologisches Praktikum. Chemische, physikalische u. physiologische Methoden*. 2. vermehrte Auflage. Berlin 1922. 8. XII u. 349 SS. mit 310 Abbildungen. Gz. 11.
- Abel, R., *Bakteriologisches Taschenbuch. Die wichtigsten technischen Vorschriften zur bakteriologischen Laboratoriumsarbeit*. Bearbeitet von O. OLSEN. 26. Auflage. Leipzig 1923. 8. VI u. 145 SS. Pappband. Gz. 2.
- Abhandlungen aus Kalibergbau und Kaliindustrie. Reihe 1, Heft 1. Vacha a. W. 1922. 8. 40 SS. Gz. 1.
Inhalt: Crotogino, Fr., *Chemie der Kalisalze*.
- Biechele, M., *Anleitung zur Erkennung und Prüfung aller im Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe, aufgenommenen Arzneimittel mit Erläuterung der bei der Prüfung der chemischen Präparate sich abspielenden chemischen Prozesse*. 14. neubearbeitete Auflage. Berlin 1922. 8. IV und 645 SS. Gebunden. Mark 180.
- Bouge, R. H., *Chemistry and technology of gelatine and glue*. New York 1922. 8. Doll. 8.
- Buchner, G., *Das Ätzen der Metalle und das Färben der Metalle. Lehrbuch der Oberflächenbehandlung der Metalle und Legierungen für künstlerische und industrielle Zwecke*. 3. neubearb. Auflage. Berlin 1922. 8. XIV u. 207 SS. mit Abbildungen. Gz. 3.
- Clarke, A., *Coal tar colours in the decorative industries*. London 1922. 8. sh. 6.
- Classen, A., *Handbuch der analytischen Chemie (2 Teile). Teil 1: Handbuch der qualitativen chemischen Analyse anorganischer und organischer Verbindungen*. 8. u. 9. umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1922. gr. 8. XII u. 361 SS. Mark 480.
- Chwolson, O. D., *Lehrbuch der Physik. Band 3, Abteilung 1: Die Lehre von der Wärme*. 2. verm. Auflage, herausgegeben von G. SCHMIDT. Braunschweig 1922. gr. 8. VIII u. 450 SS. mit 105 Abbildungen. Gz. 15.
- Day, D. T., *Handbook of the petroleum industry*. 2 volumes. London 1922. 8. £ 3.15.0.
- Dümler, A., *Der Weinbau mit Amerikareben. Ergebnisse 19jähriger staatlicher Versuche*. Durlach 1922. gr. 8. VII u. 400 SS. mit 167 Abbildungen. Gebunden. Mark 600.
- Euler, H., *Chemie der Enzyme*. 2. nach schwedischen Vorlesungen umgearb. Auf-

- lage. Teil 2: Die hydrolysierenden Enzyme der Ester, Kohlenhydrate und Glucoside. München 1922. gr. 8. VII u. 314 SS. mit 44 Figuren. Gz. 21.
Teil 1: Allgemeine Chemie der Enzyme. 1920.
- Meeresuntersuchungen**, Wissenschaftliche. Herausgegeben von der Kommission zur wissenschaftlichen Untersuchung der deutschen Meere in Kiel u. der Biologischen Anstalt auf Helgoland. N. F. Band 13. Abteilung Helgoland. Heft 2. Kiel 1922. 4. SS. 137—254 u. 49—97 mit 15 Abbildungen, 1 Tafel u. 9 Kartenskizzen. Gz. 15.
- Miller, E. H.**, The calculations of analytical chemistry. 3. edition, enlarged London 1922. 8. sh. 9.
- Mitzakis, M.**, The oil encyclopedia. A reference book for petroleum technologists, oil companies etc. New York 1922. 8. Doll. 6.
- Morris, J. F., and Knenneth, L. M.**, Laboratory exercises in inorganic chemistry. New York 1922. 8. Doll. 2.
- Morstadt, H.**, Bibliographie der Pflanzenschutzliteratur. Das Jahr 1921. Berlin 1922. gr. 8. 198 SS. Gz. 4,80.
- Noyes, A., and Sherill, M. S.**, Advanced course of instruction in chemical principles. London 1922. 8. sh. 18.
- Oppenheimer, C., und Weiss, O.**, Grundriß der Physiologie für Studierende und Ärzte. (2 Teile.) Teil 1: OPPENHEIMER, C., Biochemie. 4. neubearbeitete Auflage. Leipzig 1922. gr. 8. VIII u. 319 SS. mit 7 Abbildungen. Mark 320.
- Ostwald, W.**, Die Farbenfibel. 2. unveränd. Auflage. Leipzig 1922. VII u. 46 SS. mit 10 Zeichnungen u. 252 Farben. Pappband. Mark 240.
- Partington, J. R., and Parker, L. H.**, The nitrogen industry. London 1922. 8. w. 19 plates. sh. 21.
- Plimmer, V. G., and R. A.**, Vitamine and the choice of food. London 1922. 8. w. illustrations. sh. 7,6.
- Scheithauer, W.**, Die Schwelteere, ihre Gewinnung u. Verarbeitung. 2. Auflage, bearbeitet von W. SCHEITHAUER u. EDM. GRAEFE. Leipzig (Chem. Technol. in Einzeld.) 1922. Lex. 8. IX u. 258 SS. mit 84 Figuren. Mark 600.
- Schmatolla, O.**, Neue Beobachtungen über die anorganischen Nährmittel. Die hauptsächlichsten anorganischen Stützen der menschlichen und tierischen Zell- und Gefäßgebilde. Kali, Phosphorsäure, Magnesia, Kalk, Natron. Bad Elmen 1922. gr. 8. 40 SS. Mark 21.
- Simmons, H. E.**, Rubber manufacture. London 1922. 8. w. illustrations. sh. 25.
- Szlauer, K.**, Der Selbstfabrikant. Eine Sammlung neuester Rezepte zur Fabrikation von chemisch-technischen, kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten. 4. neubearb. Auflage. Wien 1922. 8. 156 SS. Mark 600.
- Thalman, Fr.**, Die Fette, Öle u. Wachsarten. Ihre Gewinnung u. Eigenschaften. 4. neubearb. Auflage. Wien 1922. 8. VIII u. 392 SS. mit 76 Abbildungen. Mark 150.
- Tschirch, A.**, Handbuch der Pharmakognosie. Band 3, Lieferung 9 u. 10. Leipzig 1922. gr. 8. SS. 449—544 mit Figuren. Mark 120.
- Verworn, M.**, Allgemeine Physiologie. Grundriß der Lehre vom Leben. 7. neubearb. Auflage, herausgegeben von F. W. FRÖHLICH. Jena 1922. gr. 8. XVI u. 816 SS. mit 351 Abbildungen. Gz. 12.
- Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. General-Register zu den Bänden 51—100 (1906—1917).** Bearbeitet von A. ROSENHEIM u. J. KOPPEL. Leipzig 1922. gr. 8. VIII u. 600 SS. Mark 1000.