

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Louis de Launay, *Die chemischen Leistungen Ampères*. Der rege Anteil, den Ampère an den Fortschritten der Chemie im 1. Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts nahm, wird geschildert, u. es wird insbesondere hervorgehoben, daß er 1775 den soeben erkannten GAY-LUSSACSchen Volumengesetzen bereits im Jahre 1809 den später als AVOGADROSche Regel bezeichneten Satz herleitete, die Abhandlung aber erst 1814 auf Drängen BERTHOLLETS u. ohne Kenntnis von der 3 Jahre zuvor erfolgten Veröffentlichung der Arbeit des italien. Forschers der Öffentlichkeit übergab. (Revue générale de l'électricité 6. 31—36. Nov. 1922; Sep. v. Vf.) BÖTTGER.

Henri Coquet, *Ampère, sein Leben*. Schilderung des Lebensganges u. der wissenschaftlichen Tätigkeit von ANDRÉ-MARIE AMPÈRE (geb. 22/1. 1775 in Lyon, gest. 10/6. 1836 in Marseille). (Revue générale de l'électricité 6. 65—74. Nov. 1922; Sep. v. Vf.) BÖTTGER.

E. M. H., *Lionel William Stansell*. (1861—1922.) Nachruf auf den engl. analyt. Chemiker. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2916. Dez. 1922.) SZEGÖ.

H. E. A., *Adrian Brown*. (1852—1919.) Nachruf u. Würdigung seiner Tätigkeit als Gärungschemiker. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2899—2907. Dez. 1922.) SZEGÖ.

R. Robertson, *George William Mac Donald*. Nachruf auf den austral. Chemiker u. Würdigung seiner Tätigkeit, insbesondere auf dem Gebiet der Sprengstoffindustrie. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2913—15. Dez. 1922.) SZEGÖ.

E. A. Merck †. Nachruf auf den am 30/7. 1855 geborenen, am 26/2. 1923 verstorbenen Darmstädter Industriellen. (Chem.-Ztg. 47. 233. 17/3.) HABERLAND.

A. L. Th. Moesveld, *Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten*. Die allgemeine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit $K' = \frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{(A-x)^n} - \frac{1}{A^n} \right\}$

läßt sich in der Schreibweise $\frac{1}{(A-x)^n} = K't + \frac{1}{A^n}$ als eine lineare Funktion von K' und $1/A^n$ darstellen. Löst man diese Gleichungen, die man aus einer Anzahl von Messungen für die zugehörigen Werte t u. $A-x$ erhält, nach der Methode der kleinsten Quadrate auf, so erhält man den Wert K' , welcher allen Messungen am genauesten entspricht. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 481—85. 15/1. 1923. [24/10. 1922.] Utrecht.) BECKER.

A. L. Th. Moesveld, *Piezochemische Studien*. XVII. *Der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen*. (XVI. vgl. COHEN, HETTERSCHIJ u. MOESVELD, Ztschr. f. physik. Ch. 94. 210; C. 1920. I. 809.) (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 486—504. 15/1. 1923. [24/10. 1922.]. — C. 1923. I. 873.) BECKER.

A. Frumkin, *Zur Theorie der Elektrocapillarität*. I. *Capillarelektische Erscheinungen in nicht wässrigen Lösungsmitteln*. Die Elektrocapillarkurven der folgenden Lsgg. wurden aufgenommen: 0,1 n. u. 1,0 n. NH_4NO_3 , 1,0 n. NaBr u. 1,0 n. NaJ in $\text{CH}_3(\text{OH})$; n. LiCl , n. NaJ in A ; n. LiCl in $\text{A} + \text{W}$; 0,5 n. LiCl , 0,9 n. LiNO_3 , n. NH_4CNS in Essigsäure; n. NH_4CNS , 1,6 n. NaJ in Pyridin. Dabei ergab sich, daß die Aktivität der Anionen sich in diesen Lsgg. in derselben Weise ändert, wie dies in wss. Lsgg. der Fall ist. Das Maximum in diesen Lsgg. entspricht im Vergleich zu wss. Lsgg. gleicher Zus. kleineren kathod. Polarisationen,

ist also nach links verschoben. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 43—54. 28/11. [Aug.] 1922. Moskau.) BÖTTGER.

A. Frumkin, *Zur Theorie der Elektrocapillarität*. II. Ist γ die Spannung in der Trennungsfäche eines Hg-Tropfens, der sich mit einer beliebigen Lsg. im Gleichgewicht befindet, sind $\mu_1, \mu_2 \dots$ ferner $\Gamma_1, \Gamma_2 \dots$ die thermodynam. Potentiale u. Oberflächendichten der übrigen unabhängigen Bestandteile der Lsg., u. ist endlich φ die Potentialdifferenz Lsg. | Hg, E die Elektrizitätsmenge, die mit der der Lsg. zugeführten Menge $\Gamma_{\text{Hg}_2^{++}}$ an Hg_2^{++} -Ionen verbunden ist, so gilt die Beziehung $d\gamma = E d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i$. Diese das ganze Gebiet der elektrocapillar. Erscheinungen beherrschende Gleichung schließt als besonderen Fall die LIPPMANN-HELMHOLTZsche Gleichung $d\gamma/d\varphi = E$ in sich. Durch Vers. wird dargetan, daß diese Gleichung für Lsgg. mit n. u. mit anomalen Elektrocapillarkurven gilt, daß ferner das Potential einer Tropfelektrode mit dem Maximumwert der entsprechenden Elektrocapillarkurve zusammenfällt, u. daß zwischen Hg einerseits u. W., $\text{CH}_3(\text{OH})$, A. u. Aceton andererseits auch dann noch eine Potentialdifferenz bestehen bleibt, wenn die Oberflächenschicht weder Ionen noch adsorbierte Molekeln eines gel. Stoffes enthält. Die capillarelekt. Erscheinungen zwingen zur Unterscheidung der *thermodynam.* u. der *capillarelekt. Lösungstension*. Erstere ist gleich dem osmot. Druck, der einer Hg_2^{++} -Ionenkonz. entspricht, die zu dem Nullwert der Potentialdifferenz Lsg. | Hg gehört; ihr für verd. Lsgg. konstanter Wert ist zurzeit nicht bestimmbar. Die letztere ist gleich dem osmot. Druck, der einer Hg_2^{++} -Ionenkonz. entspricht, die zu einem Nullwert E gehört; ihr nur bei Abwesenheit capillaraktiver Stoffe konstanter Wert kann experimentell leicht bestimmt werden. Ztschr. f. physik. Ch. 103. 55—70. 28/11. [Aug.] 1922. Moskau.) BÖTTGER.

Raymond Freas, *Über die die Elektrolyse organischer Verbindungen beeinflussenden Faktoren*. Vf. unterscheidet variable u. nichtvariable Faktoren. Zu ersteren gehören: Überspannung, Elektrodenpotential u. Stromdichte, Temp. Es werden nur elektrolyt. Redd. in Betracht gezogen. Vf. nimmt an, daß H^+ nicht nur ein Elektron, sondern ein zweites aufnimmt, wodurch H^- entsteht, so daß der H in diesem instabilen Zustande außerordentlich reaktionsfähig wird u. sich an jeder Rk. beteiligt, die den Gleichgewichtszustand wieder herbeiführt, sei dies der einfache Vorgang: $\text{H}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2$ oder die Red. eines Depolarisators wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 4\text{H}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Durch diese Annahme würde die Erscheinung der Überspannung als genelektromotor. Kraft zwischen der H^- -Schicht auf der Kathode u. der H^+ -Schicht an der Kathode erklärt werden. Vf. will durch seine Mitteilung zum Studium insbesondere der variablen Faktoren anregen u. beschreiben eine dazu geeignete Versuchsanordnung. (Trans. Amer. Electr. Soc. 40. 109—20. 1922. [22/6. 1921.] New Orleans, La.) WOLF.

Henri Longchambon, *Spektrale Untersuchung der Tribolumineszenz einiger Verbindungen*. Die früheren Unters. an Saccharose (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1633; C. 1922. III. 1318) wurden auf Weinsäure, $\text{CdSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Uranyl-nitrat u. CaF_2 ausgedehnt. Unabhängig von der Kristallform treten im wesentlichen immer die N-Banden auf. Bei Uranyl-nitrat wurden außerdem die bekannten Fluoreszenzbanden beobachtet, die wohl sekundär durch das N-Spektrum erregt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 691—93. 5/3*.) RICHTER.

A. Sommerfeld und W. Heisenberg, *Eine Bemerkung über relativistische Röntgendoublets und Linienschärfe*. Eine Betrachtung der Größenordnung der verschiedenen Relativitätskorrekturen im Vergleich mit dem Strahlungswiderstande ergibt, daß die Berücksichtigung der höheren Korrekturen mit dem BOHRSchen Gesichtspunkt von der Rolle des Strahlungswiderstandes vollkommen verträglich ist. Ferner werden Abklingungsdauer u. Linienbreite als Folge des Strahlungs-

widerstandes behandelt. (Ztschr. f. Physik 10. 393—98. 13/9. [3/8.] 1922. München.) RICHTER.

B. Anorganische Chemie.

J. Duclaux, *Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch kolloidale Eisensalze*. Auf Grund eigener Arbeiten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 802; C. 1908. I. 2) sowie der Ergänzung durch v. BERTALAN (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 328; C. 1920. III. 576) wendet Vf. die von ihm seit Jahren unterstützte *elektrochem. Micellartheorie* auf die H_2O_2 -Katalyse an. Das durch Hydrolyse von Fe_2Cl_6 gewonnene kolloidale Oxychlorid formuliert Vf. als $(nFe_2O_3, Fe_2)Cl_n$. nFe_2O_3 ist der Kern der Micelle, welcher in bezug auf Adsorption, Koagulation, osmot. Druck, Elektrizitätstransport u. Leitfähigkeit inaktiv ist. Demnach sollte nFe_2O_3 auch die katalyt. Aktivität nicht beeinflussen u. ein Mol. $(nFe_2O_3, Fe_2)Cl_n$ unter gleichen Bedingungen einem Mol. Fe_2Cl_6 in dieser Hinsicht äquivalent sein. Die angegebenen Arbeiten bestätigen die Theorie völlig. Die Katalyse ist eine Rk. erster Ordnung, deren Reaktionskonstante bei gleicher Acidität der Fe-Konz. proportional ist. Weitere Verss. mit verschiedenen Solen — n variiert zwischen 24 u. 750 — zeigt in befriedigender Übereinstimmung die Abhängigkeit der Katalyse lediglich vom ionisierten Anteil der Micelle. Die mittlere Reaktionskonstante ist $K = 0,0050$. Vf. macht wahrscheinlich, daß das Fe-Ion dieselbe katalyt. Aktivität besitzt wie die Kolloidmicelle mit dem gleichen akt. Anteil. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Fe-Salze bei scheinbar gleichem Gehalt an akt. Ionen geringere Aktivität als die entsprechenden Kolloidmicellen zeigen. Die Ursache hierfür liegt in der Hydrolyse der Salze u. Entziehung akt. Fe-Ionen. Zum Schluß zeigt Vf. die Vergiftung der kolloidalen Fe-Katalysatoren durch K-Ferrocyanid, K_2SO_4 u. Alkalien. Der Rückgang der Katalyse ist rein chem. zu deuten u. beruht auf der doppelten Umsetzung der Gifte mit dem akt. Anteil zu Ferriferrocyanid, bas. Fe-Sulfat bzw. Hydroxyd. (Journ. de Chim. physique 20. 18—29. 1/3. 1923. [Juni 1922.] Paris.) LINDNER.

A. Berthoud, *Untersuchung über das Schwefeltrioxyd*. Der Inhalt stellt einen Auszug einer bereits früher erschienenen Arbeit dar (vgl. Helv. chim. Acta 5. 513; C. 1922. III. 1323). (Journ. de Chim. physique 20. 77—86. 1/3. 1923. [Aug. 1922.] Neuchâtel.) LINDNER.

P. Bruylants und J. Dondeyne, *Bestimmung des Atomgewichtes des Selen*. (Vgl. BRUYLANTS u. BYTEBIER, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 856; C. 1913. II. 123.) Aus Neubest. der M. von 1 Normalliter H_2Se (3,67018 g; das Gas war durch Einw. von W. auf Al_2Se_3 dargestellt) wird für das At.-Gew. des Selen der von den Vff. als provisor. bezeichnete Wert 79,37 abgeleitet. Ferner wurde der Sättigungsdruck des H_2Se in dem Temperaturgebiet $-78,01$ bis $-20,77^\circ$ gemessen. Der Tripelpunkt liegt bei $-65,9^\circ$, der zugehörige Sättigungsdruck ist 203,33 mm. Sodann ist $Kp_{760} = -41,2^\circ$, die nach der CLAPEYRONschen Formel berechnete molekulare Verdampfungswärme beim n. Kp. 4,76 Cal. Der Quotient aus den absol. gezählten Kpp. des H_2Se u. H_2Te , ebenso wie derjenige aus den absol. gezählten Kpp. des H_2Se u. CS_2 , ist für gleiche Drucke konstant. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 387—405. 1922 [1920—21]. Löwen.) BÖTTGER.

T. A. Rickard, *Die Telluride*. III. (II. vgl. Engin. Mining Journ.-Press 114. 752; C. 1923. I. 572.) Angaben über das V. u. die Eigenschaften von *Au-Tellurid*, Calaverit, von *Ag-Tellurid*, Hessit, der Au-Ag-Telluride (Petzit u. Sylvanit), ferner der Pb, Ni, Bi u. Hg enthaltenden Telluride. (Engin. Mining Journ.-Press 114. 972—73. 2/12. 1922.) DITZ.

Y. Venkataramalah, *Aktives Chlor*. Vf. gibt 4 Verff. an, Cl, welches er aus $AuCl_3$ darstellt, zu aktivieren: 1. durch stille elektr. Entladung in einem Vakuum-

ozonisor; 2. durch elektr. Entladung bei 2 mm Vakuum in einer Röhre zwischen Al-Elektroden; 3. durch ultraviolettes Licht; 4. durch hohe Temp. beim Passieren eines Lichtbogens. Das Gas ist äußerst reaktionsfähig u. vereinigt sich mit O_3 zu Cl_2O , mit S zu S_2Cl_2 , mit Te zu $TeCl_2$, mit Na u. Ag zu NaCl bzw. AgCl u. mit C_6H_6 bereits im Dunkeln zu $C_6H_5Cl_2$. (Proc. Science Assoc., Maharadjah's Coll., Vizianagram 1922. Dez. 14—16. [21/6.]; Sep. v. V.)

LINDNER.

O. Hönigschmid und L. Birckenbach, Revision des Atomgewichts des Bors. *Analyse des Bortrichlorids.* Vff. geben die Resultate einer At.-Gew.-Best. aus dem Verhältnis $Cl_2B : 3Ag$ sowie $Cl_2B : 3AgCl$ wieder. Das von A. STOCK durch Einw. von Cl_2 auf elementares B erhaltene Cl_2B wurde mit Hg behandelt, um es von überschüssigem Cl_2 zu befreien, u. hierauf im Vakuum dest. Nur die mittlere Fraktion diene zu den Best. Zur Messung des At.-Gew. wurden die Verhältnis-zahlen $Cl_2B/3Ag$ sowie $Cl_2B/3AgCl$ bestimmt. Die erste durch gravimetr. Wertbest. mittels des Nephelometers, die zweite durch einfache Wägung des AgCl. Vff. halten den Wert $B = 10,82$ für den wahrscheinlichsten, der auch mit dem von ASTON (Isotopes, London 1922) berechneten gut übereinstimmt. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 167—73. 3/4. 1922. Chem. Lab. der Akad. der Wiss. München.)

SCHEMELKES.

Alfred Stock und Ernst Kuss, Atomgewichtsbestimmung des Bors. (Vorläufige Mitteilung.) Die Best. beruht auf der Zers. von sorgfältig gereinigtem *Diboran*, B_2H_6 , mit W. nach $B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$ u. Messung des H. Bei der endgültigen fraktionierten Dest. wurden 6 Fraktionen gewonnen, mit denen das At.-Gew. bestimmt wurde. Für die einzelne Best. dienten etwa 110 mg B_2H_6 . Wägung auf $1/100$ mg, Kompensation der Ungleichmäßigkeit der Wage nach GAUSS, des wechselnden Luftauftriebs durch Trieren mittels eines dem Wägegefäß genau gleichen Gefäßes. Das Eindestillieren des B_2H_6 in das Wägegefäß u. die weitere experimentelle Behandlung geschahen unter Ausschluß von Luft, Fett usw. nach dem Vakuumverf. Das abgewogene B_2H_6 wurde 12 Stdn. mit einigen cem W. im Einschlußrohr auf $80-90^\circ$ erwärmt. Nach Abpumpen des H wurde das Einschlußrohr zur Prüfung auf die Vollständigkeit der Hydrolyse noch einmal erhitzt. Der H (etwa 500 ccm) wurde in einem Gefäß von bekanntem Vol. bei Zimmertemp. auf etwa 0,05 ccm genau gemessen. Das At.-Gew. des B berechnet sich aus den 6 Bestst. zu 10,810; 10,804; 10,803; 10,802; 10,810; 10,804. Mittelwert 10,8055. Mittlerer Fehler der Einzelbestst. $\pm 0,0036$, des Mittelwertes $\pm 0,0015$. Dieses At.-Gew. ist noch etwas niedriger als das von BAXTER u. SCOTT (Science 54. 524 [1921]) gefundene 10,82 bis 10,83 u. das von HÖNIGSCHMID u. BIRCKENBACH (vgl. vorst. Ref.) bestimmte 10,82; es ist wesentlich niedriger als die Zahl von SMITH u. VAN HAAGEN (Carnegie Inst. Publ. 267 [1918]) aus der Analyse des Borax ermittelte Zahl 10,90. Es entspricht aber dem von ASTON aus dem Massenspektrogramm gezogenen Schluß, daß das At.-Gew. des B im Bereiche $10,75 \pm 0,07$ liegen müsse. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 314—16. 10/1. 1923. [11/12. 1922.] Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. Chem.)

MEYER.

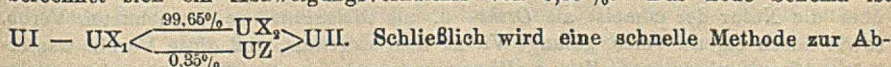
J. Carrera, Über die K-Absorptionsgrenzen einiger Elemente. Es wurde nach der Drehkrystallmethode von BROGLIE das Spektrum einer Coolidgeöhre mit W- oder Pt-Antikathode aufgenommen. Zwischen der Röhre u. dem Spektrographen befand sich ein Pb-Schirm mit einer Öffnung, welche mit den zu untersuchenden Salzen der *seltenen Erden* ausgefüllt war. Die gemessenen K-Absorptionsgrenzen betragen in X-Einheiten: La 318,6, Ce 306,5, Pr 295,1, Nd 284,6, Sm 264,4, Eu 254,8, Gd 246,2, Tb 237,6, Dy 230,1, Ho 221,8, Er 215,8, Tm 208,5, Yb 201,6, Lu 195,6, Ct 190,1, Ta 183,6. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 740—41. 12/3.*) BE.

W. Glud und W. Mühlendyck, Über Nickelsulfid. Die Sulfide von Zn, Cd, Co, Mn u. Ni wurden in Bezug auf ihr Verh. in NH_4OH beim Durchleiten von

Luft untersucht, wie früher CuS (vgl. GLUUD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1760; C. 1922. III. 755). Es hat sich gezeigt, daß dabei nur NiS analog CuS neben l. Ni-Salzen elementaren S gibt; nebenher entsteht noch wenig Sulfat bezw. Thio-sulfat. NH₃-Konz. u. Alter des NiS scheinen keine Rolle hierbei zu spielen. Versuchseinzelheiten vgl. Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 899—901. 11/4. [20/2.] Dortmund-Eving.)

HABERLAND.

Otto Hahn, *Über das Uran Z und seine Muttersubstanz.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 23. 146; C. 1922. III. 114.) Um die Abhängigkeit des UZ von dem UX festzustellen, wurde in verschiedenen alten U-Präparaten das Aktivitätsverhältnis UZ:UX bestimmt. Die UZ-haltige UX-Lsg. wird mit 20 mg FeCl₃ versetzt u. mittels NH₃ gefällt. Im Nd. wird dann die Trennung des l. UZ vom unl. UX mittels HF u. H₂SO₄ vollzogen. Als Träger der radioaktiven Substanzen dient La(NO₃)₃ u. Ta₂O₅. UX bleibt mit dem ungel. LaF₃ im Rückstand, UZ geht mit TaF₅ in Lsg. Diese wird eingedampft u. der Rückstand gegläht. Da direkte vergleichende Messungen beider Präparate auf dem Filter zu große Fehlerquellen aufwiesen, wurde zu einer radioaktiven Indikatorenmethode gegriffen, indem die UZ- u. UX-Lsg. vor der NH₃-Fällung mit einer Protaktiniumlsg. versetzt wurde, deren α -Strahlenintensität pro mg Trägersubstanz bekannt ist. Pa geht bei der Fällung mit UZ. Die Messung geschieht einmal in einem β -Strahlenelektroskop, dessen Boden durch eine Al-Folie von 0,03—0,07 mm abgeschlossen werden kann, wo das Pa als α -Strahler nicht wirksam ist. Bei dickeren Folien wird das noch vorhandene UX günstiger gemessen, während die weichen UZ- β -Strahlen stark absorbiert werden. Schließlich wird dasselbe Präparat noch in einem α -Elektroskop gemessen, um die Ausbeute an Pa festzustellen. Die Abnahme des UZ-Präparats wird dann in verschiedenen Elektroskopen gemessen, bis es nach 2—3 Tagen praktisch zerfallen ist. Es wird dann das verbleibende UX u. das Pa gemessen u. mit Hilfe der Halbwertszeit auf die Aktivität des Präparats zur Zeit Null umgerechnet. Alle Messungen ergeben für UX-Präparate verschiedenen Alters ein konstantes Verhältnis UX:UZ. Daraus wurde geschlossen, daß UX₁ die Muttersubstanz des UZ ist, u. daß dieses einen bisher noch unbekanntem dualen β -Strahlenzerfall erleidet. Aus dem Aktivitätsverhältnis u. aus der Absorption der β -Strahlung UZ gegenüber UX₁ + UX₂ berechnet sich ein Abzweignungsverhältnis von 0,35%. Das neue Schema ist



scheidung des UZ ebenfalls nach einer Indikatorenmethode angegeben. Als Indikator dient das kurzlebige UX₂, welches von Ta₂O₅ stärker absorbiert wird als UX₁. Durch Schütteln mit Ta₂O₅ läßt sich also das dem UX₂ isotope UZ ebenfalls deutlich nachweisbar ausschütteln. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 461—80. 15/1. 1923. [21/10. 1922.] Berlin-Dahlem.)

BECKER.

M. V. Narasimhaswamy und V. Simhachelam, *Einwirkung von H₂S auf Bleisuperoxyd.* Gelegentlich einer Unters. der Einw. von H₂S auf reinstes PbO₂ (98,6%) gemäß der Arbeit von VANINO u. HAUSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 625; C. 1900. I. 755) stellen Vf. fest, daß Gemische von 1 Teil H₂S u. 5 Teilen Luft bei verschiedensten Drucken abgesehen von einer Rötung des PbO₂ auch in der Wärme keinen Einfluß ausüben. Gewöhnliches PbO₂ (87,7—88,2%) wird von H₂S noch in 1/16 Verdünnung unter allen Druckverhältnissen angegriffen. Die Ggw. von Verunreinigungen wie niedere Pb-Oxyde, MnO₂ etc. ist für die Einleitung der Rk. erforderlich. Vf. glauben, daß eine Adsorptionsverb. zwischen dem reinen PbO₂ u. H₂S das PbO₂ vor weiterer Einw. schützt. (Proc. Science Assoc., Maharajah's Coll., Vizianagram 1922. Dez. 17—21. [1/10.]; Sep. v. Vf.)

LINDNER.

Walter Grotrian, *Das Bleibogenspektrum.* Anschließend an die Mitteilung

von THORSEN (Naturwissenschaften 11. 78; C. 1923. I. 1007) über die Serien des Pb-Bogenspektrums glaubt Vf. die Frage nach dem Normalzustand des Pb-Atoms auf Grund eigener Absorptionsverss. beantworten zu können. Das Absorptionsspektrum des Pb zeigt zwischen 700–800° als erste Linie 2823 Å. Bei etwa 1100° treten außerdem noch auf 3639, 3683, 4057, 2614, 2613 u. 2577. Es scheint also die Linie 2823 in der Absorption von dem dem Pb-Atom im Normalzustand entsprechenden Term auszugehen. Dies stimmt auch mit dem von FOOTE u. MOHLER (Scient. Pap. Bur. of Standards 15. 723 [1919]) gewonnenen Wert von 7,9 Volt Ionisierungsspannung überein. Die weiteren aus den Absorptionsverss. gefundenen Linien lassen sich bei Festlegung des Terms $2p_4$ zwanglos einreihen. Die Linie 2833 ist die Grundlinie einer scharfen Nebenserie, welche in Emission beim Übergang von dem Term $2s$ nach $2p_4$ entsteht. (Naturwissenschaften 11. 255–56. 30/3. [1/3.] Potsdam.) BECKER.

G. Sambamurty, *Über die Fällungsverzögerung bei der Bildung von Cuprosulfid aus Natrium-Cuprothiosulfat*. Beim Ansäuern der Lsgg. von Na-Cu-Thiosulfat wird die B. von Cu_2S häufig verzögert. Das Sulfid bleibt erst blutrot kolloidal gel., um dann später in verschiedensten Farbnuancen von braun bis schwarz auszufallen. Die Fällung wird durch die meisten Säuren mit sinkenden Säurekonz. stark zunehmend verzögert. Vf. zeigt, daß die Hauptursache des Phänomens die B. von *kolloidalem S* ist, welcher schützend wirkt. Im Gegensatz zu den Verss. mit reiner HCl wird bei Anwendung von ozonisierter HCl, $HCl + HClO_4$ u. HNO_3 die Verzögerung wesentlich vermindert. Vf. glaubt, daß der kolloidale S durch die oxydierenden Agentien rasch oxydiert u. somit seine Schutzwirkg. vernichtet wird. Wenn bei konstanten Konz. an Säure u. Na-Cu-Thiosulfat die Konz. an $Na_2S_2O_8$ stetig erhöht wird, sinkt die Verzögerung der Cu_2S -Fällung zunächst unter die Hälfte, um dann wieder anzusteigen. Vf. deutet die beschleunigte Fällung durch Koagulation des kolloidalen S infolge erhöhter Salzkonz., die erneute Verzögerung durch Verbrauch der Säure durch das $Na_2S_2O_8$. (Proc. Science Assoc., Maharadja's Coll., Vizianagram 1922. Dez. 10–14. [1/11. 1921.] Rajahmundry; Sep. v. Vf.) LINDNER.

Harry B. Weiser, *Oxyhydrate*. IV. (III. vgl. Journ. Physical Chem. 26. 401; C. 1922. III. 982.) Auf Grund einer krit. Betrachtung der von anderen Forschern über die Natur der zumeist als *Ortho*- u. als *Metazinnsäure* bezeichneten Verbb. sowie durch eigene Verss. gelangt Vf. zu dem Ergebnis, daß diese Verbb. wasserhaltige Oxyde sind, deren Zus. u. Eigenschaften durch die Bedingungen bestimmt sind, unter denen sie entstanden. Vf. bezeichnet sie deshalb als *wasserhaltiges α* - bzw. *β -Stannioxyd*. Frisch aus der Lsg. eines Stannisalzes bei gewöhnlicher Temp. gefälltes SnO_2 stellt eine lockere, sehr wasserhaltige M. dar, die durch verd. Säuren u. Alkalien leicht peptisiert wird, wobei eine kolloidale Lsg. entsteht, während konz. Säuren u. Alkalien es unter B. eines Salzes auflösen. Je höher die Temp. bei der Fällung ist, um so kompakter, wasserärmer, schwerer l. u. peptisierbar ist das Oxyd. Bei gewöhnlicher Temp. erfährt das frisch gefällte SnO_2 diese Umwandlung ebenfalls, wenn es längere Zeit aufbewahrt wird. Verss. über die Peptisierung von Oxyden, die unter verschiedenen Bedingungen entstanden waren, durch HNO_3 zeigen, daß diese verschiedenen Prodd. nicht Gemische wechselnder Mengen eines bestimmten leicht durch HNO_3 peptisierbaren α -Oxyds mit einer bestimmten Menge eines durch HNO_3 nicht peptisierbaren β -Oxyds sind. Wasserhaltige Stannioxyde, die bei verschiedenen Temp. dargestellt oder durch Altern entstanden sind, hat man vielmehr als chem. Individuen anzusehen, die sich durch die Größe ihrer Teilchen u. die Struktur ihrer M. u. infolgedessen durch die Adsorbierbarkeit, das Beizvermögen, die Peptisierbarkeit u. die Löslichkeit von einander unterscheiden. Bestimmte Hydrate vom SnO_2 gibt es nicht, wohl aber

Salze von den allgemeinen Formeln SnR_4 u. M_2SnO_3 , die sich bei der Einw. konz. Säuren u. Alkalien auf frisch entstandenes wasserhaltiges SnO_2 bilden. Die zahlreichen Oxysalze u. komplexen Stannate u. Metastannate, welche durch die Einw. von Säuren u. Alkalien auf verschiedene wasserhaltige Stannioxyde dargestellt worden sind, sind nicht bestimmte Verbb. sondern Adsorptionsprodd., deren Zus. durch das Alter des wasserhaltigen Oxyds u. die Konz. der Säure oder Base, die darauf wirkte, bestimmt ist.

Kolloidale Lsgg. des wasserhaltigen Stannioxyds kann man mittels Peptisieren des frisch dargestellten Oxyds durch Säuren oder Alkalien erhalten. Beim Aufbewahren altert das Kolloid langsam, schnell beim Erhitzen. Es sind beliebig viele kolloidale Lsgg. möglich, die sich durch die Größe der wasserhaltigen Teilchen u. infolgedessen durch die chem. Wirksamkeit, die Adsorbierbarkeit u. Beständigkeit unter bestimmten Bedingungen unterscheiden. Wasserhaltiges Stannioxyd adsorbiert kolloidales Au, Ag u. Pt, unter B. eines Purpurs; am bekanntesten ist der CASSIUSsche Goldpurpur. Die Zus. dieser kolloidalen Stoffe ist je nach den Bedingungen, unter denen sie entstanden sind, verschieden; im wesentlichen stimmt aber ihre kolloidale Natur mit derjenigen des wasserhaltigen Stannioxyds überein. Frisch dargestellt werden sie leicht durch verd. Säuren u. Alkalien peptisiert, nur schwer aber nach dem Altern durch Trocknen selbst durch konz. Reagentien. Gemische der wasserhaltigen Oxyde des Sn u. Te in gewissen Mengenverhältnissen sind in verd. NH_3 l. Hierfür, sowie für die Tatsache, daß aus der Lsg. von Sn in HNO_3 , die eine hinreichende Menge Fe enthält, das Sn nicht in der gewöhnlichen Weise gefällt werden kann, werden Erklärungen gegeben. — Beim Verdampfen der kolloidalen Lsg. von SnO_2 erhält man ein durchsichtiges Gel, welches jedoch auch beim Koagulieren der kolloidalen Lsgg. durch Elektrolyte (BaCl_2 , SrCl_2 , NaCl u. HCl) gewonnen werden kann, wenn deren Konz. innerhalb gewisser Grenzen liegt. (Journ. Physical Chem. 26. 654—86. Okt. 1922. Houston [Texas].) BÖTTGER.

H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, *Untersuchungen an Sn-Einkrystalldrähten*. Weißes Sn hat einen doppeltprimitiven tetragonalen Elementarkörper. $a = 5,83 \text{ \AA}$, $c = 3,16 \text{ \AA}$. Außer in den Eckpunkten u. der Raummitte ist noch je ein Atom auf einer vertikalen Mittellinie der Seitenfläche in $1/4$, auf der nächsten in $3/4$ Höhe. Die wichtigsten Gleitflächen sind (100), (110) u. (111). Bandförmig gedehnte Sn-Krystalle werden durch Erhitzen auf 150° entfestigt. Dabei entsteht ein neuer, in dem alten gesetzmäßig orientierter Krystall. In fl. Luft verfestigt sich der Krystall bei Reiß- u. Dehnvers., ohne daß eine Umorientierung des Gitters eine Rolle spielt. (Naturwissenschaften 11. 256. 30/3. [10/3.] Berlin-Dahlem.) BECKER.

W. F. Hillebrand, *Verhalten des Platins bei starker Erhitzung*. Vf. weist mit Bezug auf die Veröffentlichung BALAREWS (Chem.-Ztg. 46. 573; C. 1922. IV. 522) u. BARAGIOLAS (Chem.-Ztg. 46. 1116; C. 1923. II. 706) darauf hin, daß die Gewichtsabnahme des Pt beim Glühen schon lange bekannt ist. Neuere Arbeiten darüber, finden sich in Journ. Ind. and Engin. Chem. 1911. 686 u. in den Veröffentlichungen des Bureau of Standards 1915. Nr. 254 u. 1916. Nr. 280. (Chem.-Ztg. 47. 243. 20/3. Washington.) HABERLAND.

D. Organische Chemie.

Adolf Franke und Rudolf Dworzak, *Über den Mechanismus der Reaktion bei Umsetzungen der Halogenalkyle*. Einw. von alkoh. KSH auf opt.-akt. Sekundärbutyliodid führt zu opt.-akt. Sekundärbutylmercaptan; dieselbe Rk. tritt mit dem Bromid ein; der Ersatz des Halogens durch SH unter Erhaltung der opt. Aktivität tritt auch ein, wenn der Austausch am α . C-Atom stattfindet. Zur Erklärung des Verlaufs dieser Rk. können nur Hypothesen in Betracht kommen, die nicht über

ein s. Zwischenprod. führen, u. die in einigen Fällen (z. B. bei 1,3-Dibrom- oder Dioxyaraffinen, die in 2,2-Stellung alkylirt sind) beobachtete Reaktionsträgheit ist vorläufig nur durch Annahme ster. Behinderung zu erklären.

Experimentelles. *Opt.-akt. Sekundärbutyljodid* in A. $[\alpha]_D -12,15^\circ$. — *Opt.-akt. Sekundärbutylbromid*: Darst. analog vorigem nach PICKARD u. KENYON (Journ. Chem. Soc. London 99. 65; C. 1911. I. 713) aus dem Alkohol durch Erhitzen mit HBr, Kp. 89—91°, $[\alpha]_D + 6,36^\circ$. — *Opt.-akt. Sekundärbutylmercaptan* aus vorigem Jodid mit alkoh. KSH. $[\alpha]_D + 12,36^\circ - +12,45^\circ$. — *Verb. C_4H_9SHgCl* aus vorigem mit $HgCl_2$, aus A. weiße, pulverige M., u. Mk. säulenförmige Krystalle, mit $(NH_4)_2S$ schwarz werdend, beim Erhitzen im Glühröhr Aufschäumen u. Gelbfärbung, bei Rotglut gelbes, schnell schwarz werdendes Sublimat, Kohle bleibt als Rückstand; während des Erhitzens tritt ein mercaptanähnlicher Geruch auf. Dieselben Verb. entstehen analog aus dem Br-Deriv. — Einw. von KSH auf 1,3-Dibrom-2,2-dimethylpropan führte zu einem weißen Nd., l. in W., aus dem mit $HgCl_2$ eine weiße Fällung entstand, die u. Mk. nicht einheitlich aussah, nach Extrahieren mit A. blieb aber ein gleichförmiger Rückstand, dessen Analyse die Vermutung auf Vorliegen der Verb. $CH_3 \cdot SHgC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2SHgCl$ nicht bestätigte. Das Prod. verhielt sich beim Glühen wie voriges. — Durch Kochen des 2-Jodbutans mit Na_2CO_3 wurde der Sekundärbutylalkohol zurückgewonnen. Kochen des Alkohols mit Na_2CO_3 zeigte, daß die Aktivität zurückgeht. (Monatshefte f. Chemie 43. 661—71. 28/3. 1923. [13/7. 1922.] Wien.)

HABERLAND.

George Macdonald Bennett, *Über Monothioäthylenglykol*. Vf. hat das vor einiger Zeit (vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 422; C. 1921. III. 306) rein dargestellte *Monothioäthylenglykol* nach der physikal. u. chem. Seite gründlich untersucht. Die alten Angaben von CARIUS (LIEBIGS Ann. 124. 257) sind, da an unreinem Material festgestellt, zu berichtigen.

Verss. Die Substanz ist wiederholt im Vakuum im CO_2 -Strom zu dest., bis der Index konstant bleibt. Kp.₁₃ 55° ohne Zers., Kp.₇₄₂ 157—158° mit geringer Zers., D.₄ 1,1317, D.₂₀ 1,1143, $n_D^{20} = 1,4996$, $M_D = 20,61$. Viscosität bei 20° = 0,0322 C.G.S.-Einheiten. Mol.-Gew. = 79,3 in Bzl. (1%ig. Lsg.), 75—76 in W. D.D. 77,0 u. 78,3 in CO_2 unter 0,6 Atm. Mit W. mischbar. — Mercaptide. Dieselben werden teils mit den Metalloxyden, teils mit den Salzen in Gtw. von N-Acetat in alkoh. oder wss. Lsg. erhalten. — $C_4H_9O_2S_2Hg = Hg(S \cdot C_2H_4 \cdot OH)_2$. Silberglänzende Platten aus A. oder W., F. 123°, l. in w. Aceton, Essigäther. Die wss. Lsg. wird von NaOH oder KJ nicht gefällt. Gibt mit H_2S eine kolloidale Sulfidlsg., die durch NH_4NO_3 koaguliert wird. — $C_4H_9OS_2Hg = OH \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot HgCl$. Mit alkoh. $HgCl_2$ -Lsg. Weißes Prod., F. 135—140°. — $C_4H_9O_2S_2Pb$. Orangefarbene Platten aus A., F. 110°. — C_4H_9OSCu . Weiß, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm., verfärbt sich am Licht. Die gelbe Cupriverb. kann nicht rein erhalten werden, geht mit überschüssigem Mercaptan in die Cuproverb. über. — C_4H_9OSAg . Weiß, wl. in W. — C_4H_9OSAu . Grünlichgelb, l. in h. W. Die braune Auriverb. ist nicht rein zu erhalten. — $C_4H_9O_2S_2Pt$. Grünlichgelb, wl. in h. W. Die Platiniverb. ist gelb. — $C_4H_9O_2S_2Cd$. Weiß, krystallin., F. 139° (Zers.), l. in w. W. — $C_4H_9O_2S_2Ni$. Dunkelbraune Nadeln aus W. — $C_6H_{15}O_2S_2Bi$. Citrongelbe Nadeln aus A. oder Essigäther, F. 79°, l. in W., wl. in Ä, Bzl. — $C_4H_{11}O_2S_2Sb = Sb(OH)(S \cdot C_2H_4 \cdot OH)_2$. Krystalle, F. 131°, meist swl. — $C_4H_{10}O_2S_2Ca$. Mit Ca-Metall in Ä. Weiß. — C_2H_5OSNa . Mit Na in Ä. oder Toluol. Weiß, krystallin., zerfließlich. — $C_2H_5OSNa_2$. Mit Na in A., Verdampfen u. Erhitzen des Rückstandes auf 150° im Vakuum. Cremefarbig, krystallin., zerfließlich, sl. in W. u. A. — C_2H_5OSK . Weiß, zerfließlich. — Einw. von Säuren. Wenn das Mercaptan mit 50%/ig. H_2SO_4 gekocht wird, scheidet die Lsg. erst Öltropfen ab, welche bald in einen weißen Nd. (A) übergehen. Das Filtrat desselben gibt bei weiterem

Kochen einen zweiten Nd. (B). Ähnlich wirkt auch H_3PO_4 . A und B sind den polymeren Äthylensulfiden von LÖWIG u. WEIDMANN (LIEBIGS Ann. 36. 321) u. MANSFELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 696) ähnlich, sie sind unl. in den üblichen Lösungsm., jedoch l. in geschmolzenem Campher, so daß man die Mol.-Geww. nach RAST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1051; C. 1922. II. 1069) bestimmen kann. A, F. 193—197°, Mol.-Gew. = 1430, 1760. B, F. 177—180°, Mol.-Gew. = 1720. Beim Erhitzen gibt A ein gelbes, unangenehm riechendes Öl, B ein Sublimat von Diäthylendisulfid, F. 112°, Kp. 200°. — Mit sd. konz. HCl geht das Mercaptan über in β -Chloräthylmercaptan, C_2H_5ClS . Wird schnell mit W. gewaschen u. getrocknet. Ausbeute 90%. Fl., Kp. 125—126°, D.₄²⁰ 1,225, D.₄²⁰ 1,203, $n_D^{20} = 1,5289$, $M_D = 24,74$. Es ist flüchtig, von stechendem Geruch u. besitzt ausgesprochene Blasenwrkg. In NaOH ist es erst klar l., gesteht aber sehr schnell zu einem Brei von polymerem C_2H_4S , welches getrocknet bei 170—175° schm. Ebenso, aber langsamer, wirkt W. — $ZnCl_2$ u. P_2O_5 liefern amorphe Prodd. — Mit C_6H_5NCO wird außer β -Oxyäthylphenylthiocarbamat (vgl. BENNETT u. WHINCOP, Journ. Chem. Soc. London 119. 1861; C. 1922. I. 679) bei Anwendung eines Überschusses die Verb. $C_{16}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ erhalten. Nadeln aus A., F. 146°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2139—46. Okt. [5/8.] 1922. GUY'S Hospit.)

LINDENBAUM.

Adolf Franke und Hermann Hinterberger, Studien über den Trimethylacetaldehyd. I. Mitteilung. Es wurde die Frage geprüft, ob der genannte Aldehyd, bei dem die CHO-Gruppe ähnlich wie bei C_6H_5CHO an ein tertiäres C-Atom gebunden ist, auch dessen Rkk. (Polymerisation, CANNIZAROSche Rk., Benzoinkondensation, Verh. im ultravioletten Licht) zeigt.

Experimentelles. Tertiärbutylcarbinol wurde erhalten aus Propanol-1-dimethyl-2,2-brom-3 in W. durch Red. mit Na-Amalgam, Kp. 112—113°. Ausbeute fast 60%. — Trimethylacetaldehyd, $C_5H_{10}O$, durch Überleiten der Dämpfe des vorigen über dunkel-rotglühende Messingspäne, Kp. 75° (korr.), mit Ag_2O übergehend in das Ag-Salz der Trimethyllessigsäure, $C_5H_9O_2Ag$. Durch konz. H_2SO_4 entsteht aus dem Aldehyd trimolekularer Trimethylacetaldehyd ($C_5H_{10}O$)₃, aus A. Nadeln, F. 82°. — Erhitzen mit KCN ergab eine kleine Menge einer weißen Verb., u. Mk. Nadeln, F. 233°, mit sauren Eigenschaften (Äquivalentgewicht 180,5), die möglicherweise ein Analogon zur Benzilsäure ist. (Monatshefte f. Chemie 43. 655—60. 28/3. 1923. [13/7. 1922.] Wien.)

HABERLAND.

John Norman Collie und Amy Ada Beatrice Reilly, Über Diacetylaceton. Nachdem schon früher (Journ. Chem. Soc. London 119. 1550; C. 1922. I. 569) gezeigt worden war, daß das physikal. u. chem. Verh. des Diacetylacetons in seiner üblichen Formel nicht zum Ausdruck kommt, haben Vf. weiteres Beweismaterial dafür herbeigeschafft. Wahrscheinlich besitzt die Verb. ringförmige Struktur.

Verss. Diacetylaceton wird aus Dehydracetsäure mit sd. HCl, Entfernen letzterer im Vakuum u. Reinigung des Rückstandes über das Ba-Salz erhalten. Das Prod. wird in Chlf. aufgenommen u. im Vakuum dest. Kp.₁₀ 121°. Bei der Best. des Brechungsindex findet offenbar Umlagerung statt, denn n_D^{20} steigt schnell von 1,4890 auf 1,4988, um schließlich, wenn die Substanz krystallisiert, auf den konstanten Wert 1,4930 zu fallen. — Einmal wurde bei der Dest. ein beträchtlicher Rückstand der Verb. $C_{14}H_{14}O_2$ erhalten. Sie bildet Krystalle aus A., F. 184—185°, die sich in w. konz. H_2SO_4 mit tiefgrüner Farbe lösen, von $FeCl_3$ nicht gefärbt werden. Mit NaOH entsteht ein Na-Salz, dessen w. Lsg. mit Säure eine citronengelbe Verb., F. 125—130°, gibt. Diese löst sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — Diacetylaceton liefert mit $(CH_3)_2SO_4$, CH_2N_2 , PCl_5 , Dimethylpyron, mit Di- u. Triäthylamin sowie Piperidin eine gelbe Naphthalinverb., $C_{14}H_{14}O_2$, F. 181°. Ohne

Wrkg. sind $Zn(C_2H_5)_2$ in Bzl., C_6H_5CHO , CH_3O , C_2H_5COCl . — Mit Phenylhydrazin entsteht unter Erhitzung Verb. $C_{19}H_{20}N_4$, F. 142°, nach der Gleichung:



(vgl. auch FEIST, LIEBIGS Ann. 257. 278). — Semicarbazon, $C_8H_9ON_3$. Es bildet sich wie folgt: $C_7H_{10}O_8 + CH_3ON_3 = C_8H_9ON_3 + 3H_2O$, scheidet sich langsam aus. Die h. Lsg. des Rohprod. in verd. Essigsäure läßt erst einen körnigen Nd. fallen, später das Semicarbazon, seidige Nadeln, F. 203. Chlorhydrat, $C_8H_{11}O_2N_3$, HCl, aus A. Sulfat, $(C_8H_{11}O_2N_3)_2$, H_2SO_4 , wl. Oxalat, $C_8H_{11}O_2N_3$, $C_2H_2O_4$, wl. Na-Salz, $C_8H_{10}O_2N_3Na$; die Lsg. ist stark alkal. Ba-Salz, $(C_8H_{10}O_2N_3)_2Ba$. Die Lsg. des Semicarbazons gibt ferner weiße Ndd. mit Ag- u. Hg-Salzen, dagegen nicht mit Cu-, Pb-, Fe-Salzen. Von sd. 90%ig. H_2SO_4 wird es nicht zers., mit sd. NaOH wird langsam NH_3 entwickelt, mit Zinkstaub im H-Strom scheint sich Lutidin zu bilden. Das Chlorhydrat gibt mit überschüssigem $NaNO_3$ einen hellgrünen Nd., Verb. $C_8H_{10}O_2N_3(NO)$, H_2O . — Der körnige Nd., der bei der Darst. des Semicarbazons entsteht, hat die Zus. $(CH_3ON_2)_x$, ist kein Deriv. des Diacetylaceton. Unl. in organ. Lösungsm., ll. in sd. W., h. HCl, h. NaOH. Entwickelt mit h. H_2SO_4 CO_2 . Könnte die Formel $(CO \cdot NH \cdot NH_2)_x$ haben, bildet sich jedoch nicht aus konz. Lsgg. von Semicarbazidchlorhydrat u. NaOH. (Ist zweifellos Hydrazodicarbonamid, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CONH_2$. D. Ref.) — Wird Diacetylaceton mit Harnstoff erhitzt, so bildet sich unter Festwerden der M. Verb. $C_8H_8O_8N$. Wird mit A. extrahiert u. aus h. HCl mit W. ausgefällt. Sublimiert in Platten. F. 267—270°. — Mit NH_4OH konnte keine definierte Verb. erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1984—87. Okt. [10/7.] 1922. London.) LINDENBAUM.

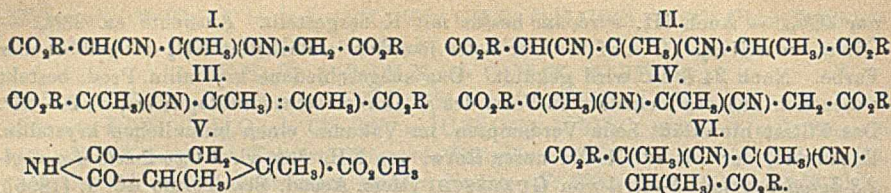
Edward Hope, Über den α -Cyan- β -methylglutaconsäureäthylester und seine Methylhomologen. Dem α -Cyan- β -methylglutaconsäureester u. seinem Methylierungsprod. wurden von ROGERSON u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 87. 1685; C. 1906. I. 183) die Formeln I. u. II. erteilt, der aus Methylacetessigester u. Na-Cyanessigester erhaltenen mit II. isomeren Verb. die Formel III. Später hat THORPE (Proceedings Chem. Soc. 28. 51; C. 1912. II. 185) an Stelle von II. die Formel IV. gesetzt. Vf. zeigt, daß diese Änderung berechtigt war. Die beiden isomeren Ester verhalten sich auffallend verschieden gegen konz. NH_3 . Zwar geben beide die gleichen Spaltprodd., nämlich β -Amino- α -methylcrotonsäureester (V.) u. ein Pyridinderiv., entstanden durch Wechselwrkg. von V. mit Cyanacetamid, dem anderen Spaltprod. Diese Spaltung erfolgt nun sehr leicht bei dem Ester aus Methylacetessigester, dagegen äußerst langsam bei dem Methylierungsprod., offenbar geht der Spaltung des letzteren seine Umlagerung zu ersterem voraus, u. der ganze Vorgang erscheint als Umkehrung der Synthese, als Hydrolyse zu Methylacetessigester u. Cyanacetessigester u. nachfolgende Veränderung dieser Prodd. durch NH_3 . — Mit C_2H_5ONa wird das Methylierungsprod. zu einem beträchtlichen Teil in sein Isomeres umgelagert, außerdem treten wenig Kohlensäureester u. Cyanidmethylcrotonsäureester auf. Es ist also klar, daß es vor der Umlagerung nicht zur B. eines Na-Salzes befähigt ist, was übrigens auch daraus hervorgeht, daß bei seiner weiteren Methylierung ein α, β, γ -Trimethylderiv. gebildet wird. Dagegen gibt der Ester aus Methylacetessigester ein Na-Salz, aus dem er unverändert zurückgewonnen werden kann. Behält man für diesen Ester Formel III. bei u. erteilt dem Methylierungsprod. die Formel IV., so wird man sämtlichen Tatsachen gerecht. Auch die Hydrolyse der Ester durch W. steht mit diesen Formeln gut im Einklang.

I. $CO_2R \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO_2R$ III. $CO_2R \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2R$
 II. $CO_2R \cdot C(CH_2)(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO_2R$ IV. $CO_2R \cdot C(CN) \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2R$
 V. $NH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CO_2R$

Versuche. Betreffs Darst. von I. ist nachzutragen, daß für Na besser K gebraucht wird u. der A. sehr trocken sein muß. Auch dann beträgt die Ausbeute

nur 48%. — Auch III. wird am besten mit K hergestellt. Ausbeute ca. 23%. — Einw. von NH_3 . 1. Auf I. Der Ester löst sich in stärkstem NH_3 mit gelbbrauner Farbe. Nach 24 Stdn. wird gekühlt. Das ausgeschiedene krystallin. Prod. besteht wesentlich aus der metastabilen Form des β -Aminocrotonsäureäthylesters, F. 20—21°. Das Filtrat hinterläßt beim Verdampfen im Vakuum einen bräunlichen krystallin. Rückstand, der mit sd. NaOH unter Entw. von NH_3 das wl. 6-Oxy-2-keto-4-methyl-2,3-dihydropyridin-3-nitril von GUARESCHI (Mem. Accad. Sci. Tornio 46. 1. [1896]), $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, F. 316—319° aus W. oder CH_3OH , liefert. — 2. Auf α -Cyan- β , γ -dimethylglutaconsäurediäthylester (III.) Nach ca. 15 Min. erscheint bereits ein krystallin. Prod., das am folgenden Tag nach vorausgehender Kühlung abfiltriert wird. Es besteht wesentlich aus β -Amino- α -methylcrotonsäureäthylester (V.), Krystalle aus Ä., F. 51—52°. Die Mutterlauge hinterläßt im Vakuum ein Prod., das aus W. Krystalle von F. ca 320° liefert. Mit sd. NaOH entsteht daraus 6-Oxy-2-keto-4,5-dimethyl-2,3-dihydropyridin-3-nitril, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$. F. 276° aus W. oder CH_3OH , wird von FeCl_3 violett gefärbt (GUARESCHI). — 3. Auf γ -Cyan- α , β -dimethylglutaconsäurediäthylester (IV.). Die krystallin. Verb. erscheint hier erst nach einer Reihe von Stdn. Im übrigen ist das Resultat wie unter 2. — Bei der Einw. von NH_3 auf Gemische von Acetessigester bzw. Methylacetessigester u. Cyanessigester werden dieselben Prodd. gewonnen wie bei den Verss. 1—3. — Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ auf IV. Der Ester wird mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ in A. $\frac{1}{2}$ Min. geschüttelt, dann in verd. HCl gegossen u. ausgeäthert. Bei der Dest. wird unter gewöhnlichem Druck etwas Kohlensäureäthylester erhalten, darauf im Vakuum erst etwas α -Cyan- β -methyl- Δ^2 -buten- γ -carbonsäureäthylester (Cyanidmethylcrotonsäureester) u. schließlich als Hauptprod. ein Ester, der sich durch seine prompte Rk. mit NH_3 als wesentlich aus III. bestehend erweist. — Einw. von W. 1. Auf I. Der Ester wird mit 3 Mol. W. 8—10 Stdn. auf 180° im Rohr erhitzt, wobei fast völlige Hydrolyse erfolgt. Dest. liefert Aceton u. Cyanessigester. — 2. Auf III. Außer Methyläthylketon wird eine höher sd. Fraktion erhalten, die mit sd. NH_3 das Pyridinderiv. von F. 276° (vgl. oben) liefert, demnach aus einem Gemisch von Cyenessigester u. Methylacetessigester bestehen muß. Die Hydrolyse ist also nicht so vollständig wie unter 1. — 3. Auf IV. Wie unter 2. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2216—23. Okt. [10/8.] 1922. Oxford.) LINDENBAUM.

Edward Hope und Wilfrid Sheldon, *Addition von Cyanwasserstoff an Derivate der Glutaconsäure*. I. Über die Addition von Cyanwasserstoff an den α -Cyan- β -methylglutaconsäurediäthylester und seine Homologen. Die von HOPE (Journ. Chem. Soc. London 101. 892; C. 1912. II. 421) beschriebene Methode der Einw. von KCN in A. wird durch die von LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 83. 995; C. 1903. II. 666) ersetzt, welche in der Einw. von HCN in Ggw. von KCN besteht u., obwohl besser in A., sich auch schon in wss. Lsg. vollzieht. Die Rk. wird angewendet auf α -Cyan- β -methylglutaconsäureester u. seine beiden isomeren Methyl-deriv. (vgl. vorst. Ref.). Da das eine von diesen sich in alkal. Lsg. leicht in das andere umlagert, so wird von beiden dasselbe HCN-Additionsprod. erhalten. Den neuen Verbb. kommen die Formeln I. u. II. zu. Der α -Cyan- α , β , γ -trimethylglutaconsäurediäthylester (III.) addiert kein HCN, woraus folgt, daß dazu nur Verbb. fähig sind, die ein ersetzbares H-Atom enthalten. I. u. II. sind bedeutend saurer als die Ausgangsester. Durch saure Hydrolyse gehen sie in Deriv. der Tricarbaldehydsäure über, von NH_3 werden sie ebenso gespalten wie die Ausgangsester, es findet also dabei wieder eine völlige Umkehrung des synthet. Prozesses statt. — In I. läßt sich leicht eine CH_3 -Gruppe einführen, wobei eine mit II. isomere Verb. IV. resultiert, die bei der sauren Hydrolyse nicht sofort die entsprechende Tricarbaldehydsäure, sondern erst das cycl. Imid V. liefert. Auch II. läßt sich noch weiter methylieren zu VI.



Versuche. α, β -Dicyan- β -methylglutarsäurediäthylester, C₁₂H₁₆O₄N₂ (I.). Zu 1 Mol. α -Cyan- β -methylglutaconsäureester in A. wird eine wss. Lsg. von 2 Mol. KCN u. dann unter Eiskühlung 1,5 Mol. 20%ig. HCl gesetzt. Nach 15 Min. bei Zimmertemp. wird in verd. HCl gegossen u. ausgeäthert. Ausbeute 83%. Viscoses Öl, Kp.₂₀ 200—205°, wl. in W., l. in Alkalicarbonat. Mit konz. NH₃ werden β -Aminocrotonsäureester u. das Pyridinderiv. von F. 316—318° erhalten (vgl. vorst. Ref.). Durch 5—6-std. Kochen mit konz. HCl oder 1-std. Erhitzen mit 70%ig. H₂SO₄ auf 140° u. Extraktion mit Ä. wird der Ester zu β -Methyltricarballsäure, F. 164° aus Ameisensäure oder HCl, hydrolysiert. — Die Darst. des Esters gelingt auch ohne A. u. HCl durch kräftiges Schütteln mit konz. wss. KCN-Lsg. — Ferner läßt sich der Ester erhalten, wenn man Na-Cyanessigester u. Acetessigestercyanhydrin in A. aufeinander wirken läßt. Nach eintägigem Stehen wird angesäuert. Ausbeute 40%. — α, β -Dicyan- β -methylbutan- α, γ -dicarbonsäurediäthylester, C₁₂H₁₆O₄N₂ (II.). Ebenso aus α -Cyan- β, γ -dimethylglutaconsäureester. Ausbeute 75%. Öl, Kp.₂₀ 200—206°, unl. in 10%ig. Soda, zl. in 10%ig. K₂CO₃ u. Ätzalkali. Bei der Spaltung mit NH₃ entstehen β -Amino- α -methylcrotonsäureester u. das Pyridinderiv. von F. 276° (vorst. Ref.). — α, β -Dimethyltricarballsäure, C₈H₁₂O₆. Durch 12-std. Kochen von II. mit konz. HCl u. Extrahieren des trockenen Rückstandes mit Ä. Das Prod. wird mit methylalkoh. HCl in den Trimethylester, C₁₁H₁₈O₆, Kp.₂₂ 162°, übergeführt u. dieser mit alkoh. KOH verseift. Die erhaltene fl. Säure, offenbar ein Gemisch der beiden möglichen inakt. Formen, wird durch 6-std. Erhitzen mit HCl auf 180° in eine krystallin. Säure übergeführt. Dieselbe Säure kann auch durch Verseifen des Trimethylesters direkt mit konz. HCl erhalten werden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus HCl schm. sie bei 165—167°, ist ll. in W., Eg., unl. in Bzl., Chlf., Pae. Bildet beim Erhitzen ein nicht krystallisierendes Anhydrid. MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3757; C. 1901. I. 503) beschreibt unter der gleichen Bezeichnung eine Säure von F. 196—198°, die aber zweifellos Pentan- β, γ, δ -tricarbonsäure ist. — β, γ -Dicyan- γ -methylbutan- β, δ -dicarbonsäurediäthylester, C₁₃H₁₈O₄N₂ (IV.). Aus I. mit CH₃J in alkoh. C₂H₅ONa-Lsg. auf dem Wasserbad. Viscoses Öl, Kp.₁₇ 196—197°. Wird der Ester mit 60%ig. H₂SO₄ 3½ Stdn. gekocht, mit (NH₄)₂SO₄ gesätt. u. das Prod. mit CH₃OH u. HCl behandelt, so resultiert die Verb. C₉H₁₃O₄N (V.), Kp.₁₉ 219—224°, F. 136—137° aus W., l. in verd. Alkali u. konz. Soda. Wird sie 5 Stdn. mit konz. HCl im Rohr auf 175° erhitzt u. der trockene Rückstand mit Ä. extrahiert, so wird α, β -Dimethyltricarballsäure, F. 162 bis 164°, erhalten. — Mit konz. NH₃ liefert Ester IV. eine Verb., die bei 265° schm., von FeCl₃ nicht gefärbt wird u. wahrscheinlich ein Amid ist. Hydrolyse hat demnach nicht stattgefunden. — Zur Darst. des α -Cyan- α, β, γ -trimethylglutaconsäureesters (III.) (vgl. ROGERSON u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 87. 1685; C. 1906. I. 183) ist nachzutragen, daß dieselbe vorteilhaft mit metall. K in Bzl. ausgeführt wird. Der Ester reagiert nicht mit wss. KCN-Lsg. — β, γ -Dicyan- γ -methylpentan- β, δ -dicarbonsäurediäthylester, C₁₄H₂₀O₄N₂ (VI.). Kann, wie erwähnt, nicht aus III. erhalten werden, wohl aber durch Methylierung von II. mit CH₃J in C₂H₅ONa-Lsg. auf dem Dampfbad. Öl, Kp.₂₃ 202—207°, unl. in 10%ig. KOH. — α, β, γ -Trimethyltricarballsäuretrimethylester, C₁₅H₂₀O₆. Ester VI. wird mit sd. 40%ig. H₂SO₄ hydrolysiert u. das Prod. mit methylalkoh. HCl behandelt. Öl,

Kp.₂₄ 164—167°. — α, β, γ -Trimethylitricarballylsäureanhydrid, C₉H₁₂O₅. Durch Verseifen des Esters mit alkoh. KOH u. Eindampfen der klebrigen Säure mit HCl. F. 188—190° aus HCl. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2223—35. Okt. [10/8.] 1922. Manchester.)
LINDENBAUM.

B. Ciusa und G. Rastelli, Über einige Salze von p-, o- und m-chinoider Struktur. III. (II. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 146; C. 1921. III. 781.) Vf. haben die Na- u. K-Salze des p- u. o-Nitrophenylhydrazons der Brenztraubensäure dargestellt u. die Absorptionsspektren der Salze der Chinonnitronsäuren gemessen. *Mono-Na-Salz* des Brenztraubensäure-p-nitrophenylhydrazons, C₉H₈O₄N₂Na, aus Amylalkohol gelbe, in W. l. Schuppen, wl. in CH₃OH u. A. Das *Mono-K-Salz* verhält sich wie das Na-Salz. Das *Di-Na-Salz*, NaOOC(CH₂)₂C:N:N:C₆H₄:NOONa, aus der Lsg. der freien Säure in Aceton mit alkoh. NaOH. Violette Kryställchen, wl. in CH₃OH, A., Aceton. *Di-K-Salz*, sehr kleine violette Nadeln. — *Nitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure*, C₉H₈O₄N₂, aus A. gelbe Nadeln vom F. 221°. Das *Mono-Na- u. Mono-K-Salz* krystallisieren aus gleichen Teilen v. A. + Amylalkohol in gelben Schuppen. Die *Di-Na- u. Di-K-Salze* sind blaue Kryställchen mit metall. Reflex. Die Absorptionsspektren dieser Verbb. zeigen den analogen Bau wie die entsprechenden Derivv. des Benzaldehyds. (Gazz. chim. ital. 52. II. 121—25. Sept. [Mai] 1922. Bologna.)
OHLE.

B. Ciusa und G. Rastelli, Über einige Salze von p-, o- und m-chinoider Struktur. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von CH₃J auf das K-Salz des Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazons entsteht nicht der Methylester der Chinonnitronsäure, sondern *Benzaldehyd-p-nitrophenylmethylhydrazin*, C₁₄H₁₃O₂N₂ = C₆H₅·CH=N·N(CH₃)·C₆H₄·NO₂. Das direkt erhaltene Präparat krystallisiert in orangefarbenen Tafeln vom F. 131° u. färbt sich in der Nähe des F. rot. Durch Fällen der alkoh. Lsg. mit W. erhält man es in matt kanariengelben Krystallen vom gleichen F. Gibt auch in Aceton keine tieffarbigen Lsgg. mit Alkali. — Daraus mit konz. HCl *p-Nitro-N-methylphenylhydrazin*, C₇H₉N₂O₂, aus A. oder Lg. gelbbraune Nadeln vom F. 156°. — *p-Nitrophenyl-N-methylhydrazon der Brenztraubensäure*, C₁₀H₁₁O₄N₂, aus A. mikr., gelbe Kryställchen vom F. 153°. — Das *Pikrat* des p-Nitrophenyl-N-methylhydrazins, C₁₃H₁₂O₆N₆, aus W. Krystalle vom F. 131° (Zers.). — Das *Tetrazon* des p-Nitrophenyl-N-methylhydrazins, durch Oxydation der wss. Lsg. des Hydrazins mit FeCl₃, aus Bzn. Krystalle vom F. 145—146°. (Gazz. chim. ital. 52. II. 126—28. Sept. [Mai] 1922. Bologna.)
OHLE.

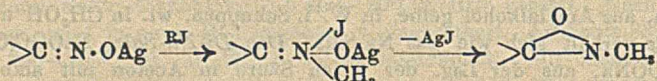
K. H. Meyer, Bemerkung zu der Arbeit von H. Scheibler: Über den Reaktionsverlauf bei der Synthese des Acetessigesters. Mit Bezug auf die von SCHEIBLER (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 6; C. 1923. I. 740) dargelegte u. experimentell bestätigte Ansicht über die Synthese des Acetessigesters erklärt Vf., daß er bereits vor längerer Zeit (LIEBIG'S Ann. 398. 49; C. 1913. II. 138) aus Analogiegründen auf einen derartigen Verlauf der Rk. geschlossen hat. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 169. 24/3. [11/1.] Ludwigshafen a. Rh.)
HABERLAND.

Arthur Geoffrey Rendall und Martha Annie Whiteley, Das Oxim des Mesozamids (Isonitrosomalonamids) und einige verwandte Verbindungen. IV. Über die Äther des Isonitrosomalonanilids, Isonitrosomalondimethylamids und Isonitrosomalondibenzylamids. (III. vgl. Proceedings Chem. Soc. 20. 92; C. 1904. I. 1555.) Das Isonitrosomalonanilid existiert in einer gelben u. einer farblosen Form (vgl. WHITELEY, Journ. Chem. Soc. London 83. 24; C. 1903. I. 440). Die Isomerie kann bei dem s. Bau des Moleküls nicht geometr., sondern muß struktureller Art sein u. kommt wohl am einfachsten in den Formeln I. u. II. zum Ausdruck, von



denen I. mit den konjugierten Doppelbindungen der gefärbten Form zuzuschreiben ist.

Wenn es gelänge, von beiden Formen Äther zu gewinnen, so müßten sie durch Hydrolyse α - bzw. β -Alkylhydroxylamine liefern. Die Alkylierung wurde nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Mit Alkyljodiden u. Ag_2O werden nur farblose Äther erhalten, u. zwar über Doppelverb. mit AgJ hinweg. Letztere sind in indifferenten Lösungsm. beständig, werden jedoch von sd. A. leicht zers. Vff. erklären den Vorgang so, daß sich an das O-Äther-Salz RJ addiert u. darauf AgJ abgespalten wird, wobei der farblose N-Äther zurückbleibt:

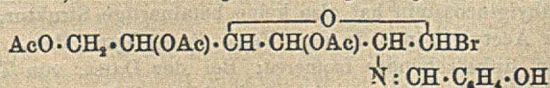


Anders jedoch verläuft die Einw. von Diazomethan. In äth. Lsg. wird ausschließlich ein gelber Methyläther von tieferem F. erhalten, der durch sd. A. in den farblosen umgelagert wird u. zweifellos der O-Äther von I. ist. In alkoh. Lsg. wird dagegen ein Gemisch beider Äther erhalten, doch darf man annehmen, infolge der umlagernden Wrkg. des A., daß auch hier der O-Äther zunächst allein gebildet wird. — Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ wird nur der farblose Methyläther erhalten. — Die Verss. wurden ausgedehnt auf das Isonitrosomalondimethyl- u. -dibenzylamid, die beide nur in einer farblosen, der Formel II. entsprechenden Form bekannt sind. Von beiden Verb. wurden nur mit Alkyljodiden u. Ag_2O farblose Äther gewonnen, AgJ -Doppelverb. fehlten. Diazomethan scheint auf die Isooximinogruppe in den Verb. der Formel II. nicht einzuwirken. — Aus den Verss. geht hervor, daß nur diejenigen Isonitrosoderivv. der substituierten Malonamide isomere Alkyläther bilden, die selbst in isomeren Formen existieren. — Isonitrosomalonanilid selbst ist gegen hydrolysierende Mittel sehr stabil u. wird bei stärkerer Einw. völlig zers., u. die Äther zeigen das Verh. von Estern schwacher Säuren, d. h. sie werden in den betreffenden Alkohol u. das Ausgangsprod. gespalten. — Red. des Isonitrosomalonanilids wie auch seiner Äther mit den verschiedensten Mitteln ergab keine definierten Zwischenprod., sondern als Endprod. immer nur Aminomalonanilid, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 146°.

Versuche. Die Alkyläther werden aus 1 Mol. Isonitrosoverb., 3 Moll. Alkyljodid u. 1,5 Moll. Ag_2O in Bzl. bei Zimmertemp. dargestellt. — Aus Isonitrosomalonanilid entstehen grünlichgelbe Ndd., die auf Ton abgepreßt u. mit A. gekocht werden. Die Verb. scheiden sich aus dem Filtrat aus u. werden am besten aus Ameisensäure umkrystallisiert. Ausbeuten ca. 85%. Die FF. fallen, die Löslichkeiten steigen mit dem Gewicht des Alkyls. Isonitrosomalonanilidmethyläther (farblose Form, vgl. II.), $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Prismen, F. 194°, ll. in Aceton, Ameisensäure, Eg., sonst wl., unl. in Ä. — Äthyläther, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Prismen, F. 166°, ll. in A., Ameisensäure, Eg., zl. in CH_2OH , Essigäther, Aceton, Chlf., swl. in Ä., PAe. — Isopropyläther, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Nadeln, F. 170°, l. wie die vorige Verb. — n-Propyläther, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$. Nadeln aus Ameisensäure, Prismen aus PAe., F. 156°, meist l., leicht in Ameisensäure, Eg., wl. in Ä., PAe. — n-Butyläther, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3$. Prismen, F. 136,5°, l. wie die vorige Verb. — Beim Isonitrosomalondimethylamid wird das graue Reaktionsgemisch mit A. extrahiert, nur die n-Propyl- u. n-Butylverb. bleiben im Bzl. gel., dem sie mit W. entzogen werden. Ausbeuten ca. 80%. Isonitrosomalondimethylamidmethyläther (farblose Form), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Prismen, F. 131°, meist ll., wl. in Ä., Bzl., PAe. — Äthyläther, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Prismen, F. 133°, meist ll., unl. in Ä., PAe. — Isopropyläther, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Sternförmige Büschel oder Prismen, F. 128°, l. wie die vorige Verb. — n-Propyläther, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Nadeln aus Amylalkohol + PAe., F. 94°, meist ll., auch in W., unl. in Ä. —

n-Butyläther, $C_4H_9O_2N_3$. Prismen, F. 66° , l. wie die vorige Verb. — *Isonitrosomalondibenzylamidmethyläther*, $C_{18}H_{19}O_3N_3$. Prismen aus Amylalkohol + PAe., F. $83,5^\circ$, ll. in A., Bzl., wl. in Amylalkohol, unl. in W., PAe. — Äthyläther, $C_{19}H_{21}O_3N_3$. Prismen aus Lg., F. $73,5^\circ$, l. wie die vorige Verb. — *Isonitrosomalonanilidmethyläther* (gelbe Form, vgl. I.), $C_{16}H_{15}O_3N_3$. Mit Diazomethan in Ä. Gelbes Prod., F. 144° (Zers.), ll. Wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus A. in die farblose Form übergeführt. — Nimmt man die Darst. in A. mit Nitrosomethylurethan u. C_2H_5ONa vor, so resultiert ein Gemisch beider Äther, die durch Krystallisation nicht getrennt werden können u. durch mehrfaches Umkrystallisieren aus A. reinen farblosen Äther liefern. — Letzterer entsteht auch, wenn zu einer alkoh. Lsg. von Isonitrosomalonanilidkalium wss. K_2CO_3 -Lsg. u. überschüssiges $(CH_3)_2SO_4$ gesetzt wird, bei Zimmertemp. in einigen Stunden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2110—19. Okt. [27/7.] 1922. South Kensington.) LINDENBAUM.

James Colquhoun Irvine und John Campbell Earl, *Mutarotation und Pseudomutarotation des Glucosamins und seiner Derivate*. IRVINE u. HYND beobachteten (vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 41; C. 1913. I. 1514), daß *Triacetyl- α -aminohelicinhydrobromid* in CH_3OH anfänglich eine spezif. Drehung von $+200,1^\circ$ zeigte, u. daß dieser Wert dann auf den konstant bleibenden Wert $+43,5^\circ$ zurückging. Diese als „Pseudomutarotation“ bezeichnete Erscheinung wurde auf eine Umsetzung zwischen der Aldehydgruppe des Glucosids u. dem Lösungsalkohol zurückgeführt. Zur Vermeidung von Verwechslungen in der Nomenklatur mutarotations-isomerer Verbb. wurde zunächst klargelegt, daß das von TANRET (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 802; C. 97. II. 801) untersuchte „ β -Glucosaminhydrochlorid“ keine reine opt. Varietät ist, sondern ein Gemisch von zwei Formen mit weit auseinander gehenden spezif. Drehungen. Dies Gemisch wurde nach dem Verf. von IRVINE, MCNICOLL u. HYND (Journ. Chem. Soc. London 99. 250; C. 1911. I. 1045) aus *Chitin* dargestellt, in W. gel. u. mit A. gefällt, wobei die α -Form sich abscheidet u. die β -Form in Lsg. bleibt. Aus der Lsg. wird die β -Form mit Ä. ausgefällt. Sie zeigt in wss. Lsg. Aufwärtsmutarotation im Rechtssinn, u. durch systemat. fraktionierte Fällung wird schließlich β -Glucosaminhydrochlorid in reiner Form erhalten. Graph. Darst. der Resultate der polarimetr. Unters. ergibt vollkommen n. Kurven, die durchaus den mit nicht substituierten, Mutarotation zeigenden Zuckern erhaltenen entsprechen. Durch Extrapolation werden folgende für die beiden Formen charakterist. Anfangswerte erhalten: α -Glucosaminhydrochlorid: $+100^\circ \rightarrow 72,5^\circ$; β -Glucosaminhydrochlorid: $+25^\circ \rightarrow 72,6^\circ$. Die mol. Rotationsdifferenz ist also 16160; Glucosamin entspricht also der Regel von HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 66. 32. 885; C. 1909. I. 643. 1910. II. 451) in der gleichen Weise wie Glucose u. unterscheidet sich in dieser Hinsicht scharf von der Mannose. — Der eingangs erwähnte Erklärungsvers. der Erscheinung der „Pseudomutarotation“ des *Triacetyl- α -aminohelicinhydrochlorids* erwies sich als nicht haltbar. Bei der Einw. von *Triacetylbromglucosaminhydrobromid* auf *Salicylaldehyd* findet nur in beschränktem Maße B. von Glucosid statt, während die Hauptrk. in einer Kondensation zwischen der Aldehyd- u. der Aminogruppe besteht. Das Prod. ist daher kein wahres Glucosid, sondern *Salicylidentriacetylglucosamin* (F. 118^o):



Die Verb. reagiert mit OH-enthaltenden Lösungsm., was in den Änderungen des Drehungsvermögens in derartigen Fl. zum Ausdruck kommt, während in nicht OH-enthaltenden Lösungsm. die Aktivität konstant bleibt. Die allgemeinen Rkk. der Pseudomutarotation wurden durch eine Unters. von Lagg. in CH_3OH erwiesen.

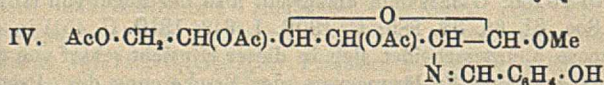
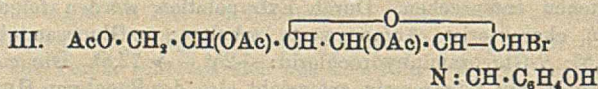
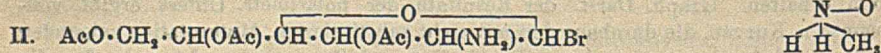
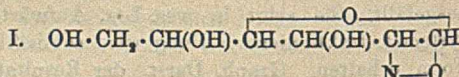
Isoliert man die Verb. nach 6 Tagen, so ist der Hauptbestandteil 2-Salicyliden-3,5,6-triacetyl-1-methylglucosamin; gleichzeitig wird freier BrH gebildet, der allmählich den Salicylidenrest entfernt, so daß bei Ausdehnung der Pseudomutarotation über mehrere Wochen hinaus das Endprod. 3,5,6-Triacetyl-1-methylglucosamin ist. F. des Hydrobromids (Zers.) 233—234°; $[\alpha]_D = +21,7^\circ$ (in CH_3OH). Diese Ergebnisse werden gestützt durch die Rk. zwischen *Triacetylbromglucosamin* u. *o-Methoxybenzaldehyd*, die zur B. von *1-Brom-2-o-methoxybenzyliden-3,5,6-triacetylglucosamin* führt, einer Verb., die in alkoh. Lsgg. Pseudomutarotation zeigt u. mit CH_3OH als Endprod. *Triacetylmethylglucosamin* gibt. Zers. des Hydrobromids bei 230—233°; $[\alpha]_D = +20,3^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2370—76. Nov. [19/9.] 1922. St. Andrews.)

BUGGE.

James Colquhoun Irvine und John Campbell Earl, *Salicylinderivate des d-Glucosamins*. (Vgl. vorst. Ref.) *Glucosaminsalze* reagieren in wss. Lsg. — nach Neutralisierung der Säure mit Alkali- mit *Salicylaldehyd*. Folgende Verb. wurden erhalten:

	Farbe	F.	$[\alpha]_D$ in CH_3OH	Ausbeute %
<i>2-Salicylidenglucosamin</i>	kanariengelb	183,5°	+ 11°	99
<i>2-Salicyliden-1-methylglucosamin</i>	dunkelgelb	120°	+ 2,2°	26
<i>2-Salicyliden-3,5,6-triacetyl-1-methylglucosamin</i>	hellgelb	151°	+ 75,7°	80
<i>2-Salicyliden-3,5,6-triacetyl-1-äthylglucosamin</i>	hellgelb	135°	+ 40,7°	88
<i>1-Brom-2-salicyliden-3,5,6-triacetylglucosamin</i>	kanariengelb	118°	+241,9°	65—70

Die B. dieser Verb. geht leicht vor sich mit Ausnahme der B. von 2-Salicyliden-1-methylglucosamin. Die schlechte Reaktionsfähigkeit des Methylglucosamins gegenüber Salicylaldehyd entspricht der cycl. Formel (I.) dieser Verb. Die Zus. des Triacetylbromglucosamins spricht gegen eine Struktur dieses Typs, so daß man für diese Verb. die n. Strukturformel eines reduzierenden Zuckers (II.) u. für



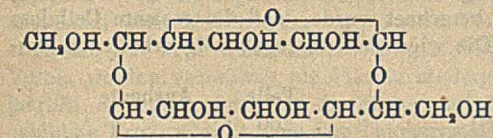
das entsprechende Salicylinderiv. mit reaktivem Br-Atom die offene Kette (III.) annehmen muß. Bei der Rk. dieser Verb. mit CH_3OH müßte eine Verb. 2-Salicyliden-3,5,6-triacetyl-1-methylglucosamin (IV.) entstehen. Bei der experimentellen Ausführung dieser Reaktionsfolge wird ein Prod. erhalten, das mit dem durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Triacetylmethylglucosamin erhaltenen ident. ist. Triacetylmethylglucosamin hat also keine betainartige Struktur, geht aber bei Eliminierung der Acetylgruppen in eine Verb. dieses Typs über. Möglicherweise existiert aber ein linksdrehendes Isomeres: Bei der Darst. von Triacetylmethylglucosamin aus Triacetylbromglucosamin mit Pyridin wird (vgl. IRVINE, MCNICOLL u. HYND, Journ. Chem. Soc. London 99. 250; C. 1911. I. 1045) eine Verb. mit einer spezif. Drehung von +23,3° in CH_3OH erhalten, während bei Verwendung von Morphin (vgl. IRVINE, HYND, Journ. Chem. Soc. London 101. 1128; C. 1912. II. 1194) in geringer Ausbeute eine Verb. vom F. (Zers.) von 201—202° u. mit der

spezif. Drehung $[\alpha]_D = -14,6^\circ$ (in CH_3OH ; $c = 1,8656$) entsteht. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2376–81. Nov. [19/9.] 1922. St. Andrews.)

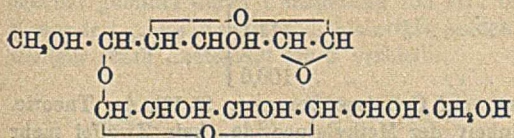
BUGGE.

Emil Heuser und Walter von Neuenstein, *Zur Kenntnis der Hydrocellulose.*

Unter *Hydrocellulose* verstehen Vff. das durch Einw. von Säuren auf Cellulose entstehende erste Abbauprod. der Cellulose, nachdem es von unveränderter Cellulose befreit ist. Die Cellulosefaser hat man als Krystall aufzufassen, dessen Gitterpunkte durch Doppelmoleküle von Anhydrocellobiose besetzt sind, welche durch besonders starke Valenzen, „Krystallvalenzen“ zusammengehalten werden. Bei der Hydrolyse der Cellulosefaser werden nun zweifellos zuerst die Krystallvalenzen gelöst, u. alle Vorgänge, bei denen die *Cellulose* ihre Faserstruktur verliert u. in amorphe Substanz übergeht, kommen nach Ansicht der Vff. auf diese Weise zustande; die Cellulose wird also, z. B. bei der Lsg. in Kupferoxydammoniak nur physikal. verändert. Der zweite Vorgang wäre die Lsg. der Nebenvalenzen, d. h. die eigentliche Depolymerisation, durch die aus den zweifach polymeren Gebilden,



oder:



bei der die Cellobiose faßbar ist. Der letzte Vorgang, der zu *Glucose* führt, ist wiederum eine n. Hydrolyse. Von diesen Vorgängen ist zu unterscheiden der der unvollständigen Hydrolyse, wie sie zur *Hydrocellulose* führt. Da die eigentliche „reine“ *Hydrocellulose* keine Faserstruktur mehr besitzt, muß ihre B. mit der Lsg. der Krystallvalenzen verbunden sein, dagegen ohne eigentliche Depolymerisation verlaufen. Danach würde die *Hydrocellulose* ein Doppelmolekül vorstellen u. besteht somit aus einem Molekül Cellobiose u. einem solchen von Anhydrocellobiose, zusammengehalten durch Nebenvalenzen. Eine solche einheitliche *Hydrocellulose* scheint nach dem Verf. von KNOEVENAGEL u. BUSCH (*Cellulosechemie* 3. [Beil. zu Papierfabr. 20] 42; C. 1922. III. 347) zu entstehen. Danach müßte dies Prod. ein kleineres Mol.-Gew. besitzen als die Cellulosefaser, aber dasselbe wie die amorphe *Viscosecellulose*.

Die Vers. der Vff. bestätigen, daß in der *Hydrocellulose* von KNOEVENAGEL u. BUSCH ein einheitliches Deriv. vorliegt. Sie ist völlig l. in verd. NaOH u. daraus fast quantitativ wieder fällbar. Sie liefert bei der Methylierung fast quantitativ eine *Dimethylhydrocellulose*, die in k. W. ll. ist u. beim Erhitzen wieder ausfällt. Die Acetylierung der letzteren liefert in der Hauptsache eine *Monoacetyldimethylhydrocellulose*. Obige Hypothese über die Natur der *Hydrocellulose* konnte durch Mol.-Gew.-Bestst., die an der Dimethyl- u. an der Monoacetyldimethylhydrocellulose ausgeführt wurden, nicht einwandfrei bestätigt werden, wenn auch zum Teil so niedrige Werte erhalten wurden, wie sie die Theorie erfordert. Immerhin spricht für die Richtigkeit der Hypothese außer der vollständigen Löslichkeit der *Hydrocellulose* in NaOH der Umstand, daß diese *Hydrocellulose* sich leichter methylieren läßt, als Baumwolle u. gewöhnliche, rohe, nach GIRARD dargestellte

Hydrocellulose. (Cellulosechemie 3. [Beil. zu Papierfabr. 20.] 89—96. 29/10. 102 bis 107. 3/12. 1922. Heidelberg u. Darmstadt.) POSNER.

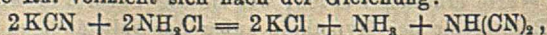
James Colquhoun Irvine und Edmund Langley Hirst, *Die Konstitution der Polysaccharide. V. Die Ausbeute an Glucose aus Baumwollcellulose.* (IV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1060; C. 1922. III. 1333.) Aus *Baumwollcellulose* läßt sich bisher *Glucose* über das *Triacetat* u. das entsprechende *Methylglucosid* in einer Ausbeute von 85% der theoret. berechneten Menge erhalten (unter der Annahme, daß Cellulose ganz aus Glucose aufgebaut ist). Eine Verbesserung dieser Ausbeute kann erzielt werden, wenn man die Acetolyse der Baumwolle nach BARNETT (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. 8 T; C. 1921. IV. 146) ausführt u. zur Umwandlung des Triacetats in Methylglucosid kleine Mengen der Verb. mit HCl-haltigem (0,75%) CH_3OH behandelt. Statt eines Autoklaven benutzt man zugeschmolzene Rohre mit je 4 g Cellulose-triacetat. Nach 60—70 Stdn. bleibt bei 125° nur eine Spur fester M. zurück, u. die schwachgelbe Lsg. enthält α - u. β -Methylglucosid im Gleichgewicht. Die spezif. Drehung der Fl. variiert zwischen +107 u. 108°, wobei die Konz. unter der Annahme berechnet wurde, daß die gesamte Cellulose in Methylglucosid übergeführt wird. Die wiederholt u. regelmäßig erhaltenen Ausbeuten waren folgende:

	Teile	Ausbeute
Baumwollcellulose (wasserfrei)	100	} 99,5%
↓ Cellulose-triacetat	177	
↓ α u. β -Methylglucosid	114,1	} 95,5%
↓ Glucose (Äquivalent)	106,0	

Die Glucoseausbeute betrug also, auf Cellulose bezogen, 95,1% der Theorie. Es kann daher, angesichts der Reinheit der Methylglucoside, kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß Cellulose ganz aus Glucoseestern zusammengesetzt ist. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1585—91. Aug. [27/6.] 1922. St. Andrews.) BUGGE.

Naoto Kameyama, *Die elektrolytische Dissoziation von Cyanamid und einiger seiner Salze in wässrigen Lösungen.* Zur Best. der Dissoziationskonstante einer schwachen Säure wie Cyanamid, wurde zunächst der Hydrolysegrad des Alkalisalzes experimentell bestimmt u. hieraus die Hydrolysen- u. Dissoziationskonstante berechnet. — NaCN_2H in wss. Lsg. ist bei 25° in Verdünnungen zwischen 10 bis 80 Liter/Mol. bis zu 4,5% bzw. 12,9% hydrolysiert. Wird diese Hydrolyse durch einen Überschuß an Cyanamid verhindert, so erfolgt Dissoziation fast in gleichem Maße wie bei NaCOOH . Unter denselben Bedingungen dissoziiert nichthydrolysiertes $\text{Ca}(\text{CN}_2\text{H})_2$, wie $\text{Mg}(\text{CO}_3\text{H})_2$ oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Für die Dissoziationskonstante von *Cyanamid* als einer Säure, wurde bei 25° der Wert $5,42 \cdot 10^{-14}$, für die Leitfähigkeit des $\text{CN}_2\text{H}'$ bei 25° der Wert 54,4 gefunden. (Trans. Amer. Electr. Soc. 40. 131—38. 1922. [29/8. 1921.] Tokyo.) WOLF.

W. F. Short, *Über die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Monochloramin.* Vf. vermutete, daß aus NH_2Cl u. KCN bei geeigneten Reaktionsbedingungen NH_2CN entstehen müßte, obwohl nach RASCHIG (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1907. II. 120; C. 1907. II. 1387) in wss. Lsg. CNCl gebildet wird (vgl. jedoch CLOEZ u. CANNIZZARO, LIEBIGs Ann. 78. 229). Er erhielt jedoch kein NH_2CN , sondern *Dicyanimid*, $\text{NH}(\text{CN})_2$, das kürzlich von FRANKLIN (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 497; C. 1922. III. 134) auf anderem Wege dargestellt worden ist. Die Rk. vollzieht sich nach der Gleichung:

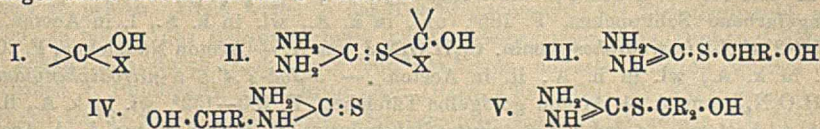


doch entstehen vielleicht intermediär CNCl u. NH_2CN , die sich zu $\text{NH}(\text{CN})_2$ umsetzen.

Versuche. Zu 1 g-Mol. NaOCl in 1 l läßt man nacheinander 1 Mol. $\frac{1}{2}$ -n. NH_3 u. 1 Mol. konz. KCN-Lsg. langsam fließen (Temp. unter 5°). Nach einigen Stdn. wird NH_3 u. dann AgNO_3 zugesetzt, die ausgeschiedenen Krystalle sind $\text{AgN}(\text{CN})_2$, AgCl . Äth. HCl macht aus ihnen *Dicyanimidchlorhydrat*, $(\text{CN})_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$, frei, das mit w. W. Biuret liefert. Mit k. HCl wird die Ag-Verb. in $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}$, mit H_2S in eine gelatinöse M., wahrscheinlich polymeres Dicyanimid, übergeführt. Eine mit KOH neutralisierte Lsg. des Chlorhydrats gibt mit AgNO_3 das Dicyanimidsilber, $\text{AgN}(\text{CN})_2$, als dicken weißen Nd. (Chem. News 126. 100—1. 16/2. Auckland.)

LINDENBAUM.

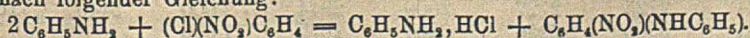
John Taylor, *Über die Wechselwirkung zwischen Aldehyden oder Ketonen mit Thioharnstoffen bei Gegenwart von Säuren*. II. (I. vgl. DIXON u. TAYLOR, Journ. Chem. Soc. London 109. 1244; C. 1917. I. 565). Nachdem im I. Teil gezeigt worden war, daß sich CH_2O u. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ mit Thioharnstoff in Ggw. von Säuren zu salzartigen Verb. kombinieren, hat Vf. die Rk. auf einige arom. Aldehyde sowie auf Aceton u. Acetophenon angewandt. Die Einw. erfolgt langsam u. zieht sich manchmal über Wochen hin. Meist wird Thioharnstoffchlorhydrat verwendet, man kann die Rk. aber auch mit HCl-Gas, H_2SO_4 oder POCl_3 vornehmen. Die neuen Verb. werden vorteilhaft als Pikrate niedergeschlagen. Was den Verlauf der Rk. betrifft, so lagert sich wohl die Säure zunächst an die CO-Gruppe an (I.), u. das gebildete Prod. addiert sich an Thioharnstoff (II.). Wird den aus den Aldehyden gewonnenen Verb. die Säure entzogen, so erhält man nichtbas. Verb. (IV.), offenbar gebildet durch Umlagerung von III., indem der saure Aldehydrest an den N wandert. Das Acetonprod. hinterläßt jedoch einen bas. Körper (V.), indem der weniger saure Acetonrest am S verbleibt.



Versuche. Die folgenden Verb. wurden aus Thioharnstoff gewonnen. Mit Benzaldehyd: Der I. Teil gibt das *Pikrat* $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}$, F. 144—146° aus A., jedoch unrein. Der unl. Teil ist *Verb.* $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$ (vgl. IV.), F. 176—177° (Zers.) aus W. oder A. — Mit Salicylaldehyd: Die Rk. dauert mehrere Wochen, verläuft aber mit POCl_3 schneller. *Pikrat* $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}$, F. 166—168° (Zers.) aus A. *Verb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$, schm. nicht bei 205°. — Mit Zimtaldehyd: *Pikrat* $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}$, F. 184° aus A. *Sulfat* ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_3\text{S}_2$), H_2SO_4 , F. 171—173° (Zers.). Letzteres gibt mit NH_3 die bas. *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$ (vgl. III.), F. 122° (Zers.), II. in A. — Mit Aceton: Die Kondensation wird am besten mit POCl_3 vorgenommen. *Pikrat* $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}$, F. 193—194° (Zers.) aus A. Ein *isomeres Pikrat*, F. 149—151°, wurde aus einem Gemisch von Thioharnstoffchlorhydrat u. etwas mehr als 1 Mol. Aceton erhalten, das ca. 2 Jahre gestanden hatte. Die entsprechende Base ist zweifellos nach V. konstituiert, wurde aber nicht krystallin. erhalten. — Mit Acetophenon: Die Rk. wird mit POCl_3 vorgenommen. *Pikrat* $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}$, F. 168—174° aus A. — Aus Phenylthioharnstoff u. Aceton: Die Kondensation wird mit HCl-Gas bewirkt. *Pikrat* $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}$, F. 190—191°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2267—72. Okt. [1/8.] 1922. Cork.)

LINDENBAUM.

B. Linke, *Über die Beeinflussung der Reaktion zwischen Nitrohalogenkohlenwasserstoffen und Anilin durch verschiedene Substituenten in letzterem*. Die Rk. verläuft nach folgender Gleichung:



Untersucht wurde 1-Chlor-4-nitrobenzol, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol u. 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol einerseits, andererseits Anilin, Nitro-, Chlor-, Brom-, Jodaniline,

Aminophenol, Toluidin, Phenylendiamin, Aminobenzoesäure, Aminobenzolsulfonsäure u. *p-Phenetidin*. Die Kondensation wurde ausgeführt entweder durch einstd. Kochen der alkoh. Lsg. der Komponenten oder durch 15-std. Stehenlassen bei 7°. In den meisten Fällen wurde 1 Mol. des Nitrohalogenkohlenwasserstoffs mit 4 Mol. Amin kondensiert. Aus der Menge ausgeschiedener HCl wurde der Umsatz des Amins bestimmt. Es wurde, wie schon WEDEKIND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 426; C. 1900. I. 593) berichtet hat, festgestellt, daß bei den Nitroanilinen die Umsetzungsfähigkeit in der Reihenfolge $o \rightarrow p \rightarrow m$ wächst; Cl, Br, J, SO_3H u. COOH wirken ähnlich; mit steigendem At.-Gew. der Halogene nimmt die Umsetzungsfähigkeit des Amins ab; im Vergleich zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ verringern sämtliche bisher genannten Substituenten die Umsetzungsfähigkeit u. zwar J, Br, Cl, NO_2 stärker als SO_3H u. COOH . Bei OH, OC_2H_5 , CH_3 u. NH_2 als Substituenten war keine scharfe Trennung feststellbar. Ersatz des H in OH durch Alkyl bedingt geringe Verzögerung der Umsetzung; OH u. O-Alk. in p-Stellung zu NH_2 beschleunigen die Rk. im Vergleich mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. — CH_3 in o- oder p-Stellung zeigt langsamere Rk. als die entsprechenden Aminophenole; m-Toluidin beschleunigt mehr als m-Aminophenol. NH_2 als zweiter Substituent behindert die Umsetzungsfähigkeit am wenigsten. m-Phenylendiamin kommt $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ fast gleich, p-Phenylendiamin übertrifft $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Die Gruppen OH, CH_3 u. NH_2 wirken in der Reihenfolge $o \rightarrow m \rightarrow p$ beschleunigend auf die Rk. Dargestellt wurden nach obiger Rk. folgende Verb.: 2-Jod-2',4'-dinitrodiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$, aus A. + Aceton goldgelbe Krystalle, F. 164—165°, wl. in k. A., ll. in h. A. oder Aceton. — 3-Jod-2',4'-dinitrodiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$, aus Aceton orangefarbige, rhomb. Krystalle, F. 135°, unl. in k. A., wl. in h. A., ll. in Aceton. — 4-Jod-2',4'-dinitrodiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$, aus A. + Aceton orangefarbene Schüppchen, F. 185°, unl. in k. A., wl. in h. A., l. in Aceton. — 2-Jod-2',4',6'-trinitrodiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{J}$, aus A. + Aceton Nadelchen, F. 206°, unl. in k. A., wl. in h. A., ll. in Aceton. — 3-Jod-2',4',6'-trinitrodiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{J}$, aus A. + Aceton goldgelbe Täfelchen, F. 150—152°, wl. in k. A., ll. in h. A. u. Aceton. — 4-Jod-2',4',6'-trinitrodiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{J}$, aus A. + Aceton goldgelbe Aggregate, F. 196°, wl. in k. A., ll. in h. A. — 2-Chlor-2',4',6'-trinitrodiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$, aus A. + Aceton orangefarbige, rhomb. Krystalle, F. 160—161°, unl. in k. A., wl. in h. A., l. in Aceton. — 2-Brom-2',4',6'-trinitrodiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}$, aus A. + Aceton orange Blättchen oder Nadeln, F. 187—189°, wl. in k. A., l. in h. A. u. Aceton. — 2-Methyl-2',4'-dinitrodiphenylamin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$, aus A. + Aceton mennigrote Nadelchen, F. 158—159°, wl. in k. A., l. in h. A. u. Aceton. — 3-Methyl-2',4',6'-trinitrodiphenylamin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4$, aus A. + Aceton karminrote Aggregate, F. 119°, wl. in k. A., l. in h. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 848—51. 11/4. 1923. [28.8. 1922.] Wien.) HABERLAND.

Pierre Steiner, *Die ultravioletten Absorptionsspektren von Veratrol und Vanillin*. Das ultraviolette Absorptionsspektrum von *Brenzcatechin* u. *Veratrol* ist sehr ähnlich, jenes von *Vanillin* zum Teil dem von *Veratrol*, zum Teil dem von *Benzaldehyd* analog:

Brenzcatechin		Veratrol		Vanillin		Benzaldehyd	
λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ
2826	2125	2814	2400	3067	7 000*	3280	20
2766	2200	2784	2400	3007	7 000	2805	1 630
2721	2125	2727	2000	2944	7 000	2440	16 260
2141	3500	2256	6200	2675	11 000		
				2232	14 000		

Fr. Fichter und Albert Fritsch, *Über die Zersetzung der Peroxyde der Bernsteinsäure, Fumarsäure und Benzoesäure in der Wärme und ihre Beziehung zum Verhalten der entsprechenden Salze bei der Elektrolyse.* Um die von FICHTER u. KRUMMENACHER (Helv. chim. Acta 1. 146; C. 1919. I. 345) vorgebrachte u. durch nur wenige Verss. gestützte Ansicht, daß bei der elektrolyt. KW-synthese von KOLBE Peroxyde u. Persäuren als Zwischenprodd. auftreten, als richtig zu erweisen, haben Vf. weitere Verss. mit einigen Peroxyden vorgenommen.

Succinylperoxyd. Dasselbe wird nach VANINO u. THIELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1724) aus Succinylchlorid u. Na_2O_2 dargestellt, aber nur mit 1,3 Mol. des letzteren u. unter allmählicher Neutralisation mit Essigsäure. Es ist ein weißes, amorphes Prod., das trocken bei gelindem Reiben explodiert. Die Analyse zeigt an, daß der Peroxydgehalt gegenüber dem Gesamtsäuregehalt etwas zu hoch ist, u. daß außerdem die Titration mit KJ statt einer neutralen eine saure Endlg. ergibt. Das Prod. enthält demnach noch andere peroxydartige Stoffe. Die Zers. wurde sowohl in einer Stahlbombe mit LE ROSSIGNOL-Ventil bei 180° als auch mit sd. Xylol vorgenommen. In letzterem Falle entstehen weniger Nebenprodd. wie Co, CH_4 . Das erhaltene Gasmischung besteht wesentlich aus CO_2 u. C_2H_4 , aber bestenfalls im Verhältnis 1:2,25. Bei der Elektrolyse wird indessen das Verhältnis 1:2 auch nicht erreicht. — *Fumaroylperoxyd.* Darst. analog aus Fumaroylchlorid. Das Prod. ist noch schwieriger rein zu erhalten als das vorige. Bei der Zers. in der Bombe werden CO_2 u. C_2H_2 gebildet, allerdings bei weitem nicht in dem berechneten Verhältnis. Bei der Elektrolyse ist es jedoch ähnlich. — *Benzoylperoxyd.* Dieses ist besonders gut geeignet, um die neue Erklärung der KOLBESchen Rk. auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Denn wenn in der Tat Säureperoxyde als Zwischenprodd. auftreten, so müßte das Benzoylperoxyd bei der gleichartigen Zers. Diphenyl liefern, das bekanntlich durch Elektrolyse von Benzoaten niemals erhalten worden ist. Das nach v. PECHMANN u. VANINO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1511) dargestellte Peroxyd wurde in der Bombe zers. Das erhaltene Gas war fast reines CO_2 (80,2%). Der zählf. Bombeninhalte ergab nach Entfernung saurer Bestandteile 39,1% Diphenyl, Kp_{12} , 130° . Aus den höher sd. Anteilen war nur ein Prod. zu isolieren, das aus A. weiße Flitterchen von F. 204° bildete, wahrscheinlich p-Diphenylbenzol. — Übrigens hat schon v. LIPPMANN (Monatshefte f. Chemie 7. 525) durch Erhitzen von Benzoylperoxyd Diphenyl erhalten. Die Rk. erscheint demnach als eine KOLBESche Synthese ohne Elektrolyse. (Helv. chim. Acta 6. 329–36. 15/3. [2/12. 1922.] Basel.)

LINDENBAUM.

Samuel Smiles und Douglas Creese Harrison, *Über p-Dithiobenzoessäure.* Die Darst. der p-Dithiobenzoessäure erfolgt ähnlich wie bei der m-Verb. (vgl. SMILES u. STEWART, Journ. Chem. Soc. London 119. 1792; C. 1922. I. 680). Vorläufige Verss. zeigen, daß von den drei Isomeren die o-Verb. am wenigsten reaktionsfähig ist.

Versuche. *p-Chlorsulfonylbenzoessäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{ClS} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$. p-Toluolsulfochlorid wird mit NaOH hydrolysiert, annähernd neutralisiert u. mit KMnO_4 oxydiert. Die eingeeengte Lsg. ergibt mit H_2SO_4 u. NaCl das p-sulfobenzoessäure Na, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$, $2\text{H}_2\text{O}$, das erst aus Salzlsg., dann W. umkrystallisiert wird. Das wasserfreie Salz wird mit ClSO_3H ca. 1 Stde. auf 100° erhitzt u. auf Eis gegossen. Diese Methode ist der mit PCl_5 vorzuziehen, weil die CO_2H -Gruppe nicht angegriffen wird. Außerdem wird etwa vorhandene o-Verb., die schon bei ca. 0° von W. zers. wird, beseitigt. Nadeln aus Aceton, F. ca. 235° (Zers.). Ausbeute sehr gut. — *p-Sulfinobenzoessäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{H}$. Durch Red. der vorigen Verb. mit Na_2SO_3 bei Zimmertemp., wobei die Fl. schwach alkal. zu halten ist, u. Ausfällen mit H_2SO_4 . Nadeln aus W., F. ca. 245° (Zers.), wl. in k. W. — *p-Mercaptobenzoessäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$. Durch Red. der Chlorsulfonylverb. mit

Zinkstaub u. HCl in Eg. Mikrokrystallin. Pulver, F. ca. 250° (Zers.), meist swl. u. sehr oxydabel, daher schwer rein zu erhalten. Identifiziert durch Überführung in *p*-Methylmercaptobenzoessäure, F. 190° aus W. (vgl. ZINCKE u. JÖRG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3448; C. 1911. I. 214 u. GATTERMANN, LIEBIGS Ann. 393. 226; C. 1913. I. 253). Von den Salzen sind diejenigen, in denen beide saure Gruppen besetzt sind, leichter l. als die mit nur einem Metallatom an der CO₂H-Gruppe. — *p*-Dithiobenzoessäure, C₁₄H₁₀O₄S₂ = (CO₂H·C₆H₄·S)₂. Durch mehrstd. Erhitzen des Mercaptans auf 100° an der Luft. Farbloses Pulver, F. etwas oberhalb 320° (Zers.), meist swl., unl. in W. Wird von k. 2-n. NaOH nicht zers., wohl aber von überschüssigem Alkali bei 100°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2022—26. Okt. [24/8.] 1922. London.)

LINDENBAUM.

G. Bastelli, *Über einige Derivate des Isoeugenols. Dibromacetylisoeugenol*, C₁₂H₁₄O₃Br₂, aus Acetylisoeugenol + Br in Chlf. Weiße krystallin. M. vom F. 125°, unl. in W., sonst ll. Sd. A. verseift es leicht. Auch in fester Form erleidet es insbesondere am Licht bald Veränderungen. — *Dibrombenzoylisoeugenol*, C₁₇H₁₆O₃Br₂, aus A. oder Lg. glänzende Schuppen vom F. 113°; unl. in W., wl. in PAe. u. Ä., sonst ll. Von sd. A. wird es nicht verseift u. ist am Licht stabil. — *Dijodacetylisoeugenol*, zers. sich sehr leicht u. konnte nicht in reiner Form gewonnen werden. — *Dijodbenzoylisoeugenol*, C₁₇H₁₆O₃J₂, aus Lg. weiße, seidige Nadeln vom F. 85—86°. Durchweg zl.; wenig beständig. (Gazz. chim. ital. 52. II. 129—30. Sept. [Mai] 1922. Bologna.)

OHLE.

Oscar Lisle Brady und Clifford Dane Thomas, *Die Isomerie der Oxime. X. Über Zimt- und Nitrozimtaldoxime*. (IX. vgl. WENTWORTH u. BRADY, Journ. Chem. Soc. London 117. 1040; C. 1921. I. 13.) Nachdem BRADY u. DUNN (Journ. Chem. Soc. London 109. 650; C. 1916. II. 1134) gezeigt haben, daß die bekannte Methode von HANTZSCH für die Best. der Konfiguration der Aldoxime über die Acetylverb. die einzig zuverlässige ist, haben sie sich den Oximen des Zimtaldehyds u. seiner Mononitroderiv. zugewandt. Ersterer gibt nach BAMBERGER u. GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3429) ein Gemisch von viel syn- u. wenig anti-Oxim, letztere liefern dagegen nur anti-Oxime, obwohl von ihnen als eigentlich aliph. Aldehyden syn-Oxime zu erwarten wären. — Nach BAMBERGER u. GOLDSCHMIDT läßt sich allenfalls reines Zimtsynaldoxim, aber keine reine anti-Verb. gewinnen, da letztere infolge der Löslichkeitsverhältnisse in PAe. stets mit syn-Verb. verunreinigt bleibt. Vff. zeigen nun, daß das nach BORNEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1512) aus syn-Oxim oder dem Gemisch beider Oxime dargestellte u. in der Literatur als syn-Verb. beschriebene Benzoylzimtaldoxim reine anti-Verb. ist u. bei der Verseifung reines Zimtantialdoxim liefert. Letzteres gibt dieselben Deriv. wie das unreine anti-Prod. von BAMBERGER u. GOLDSCHMIDT u. wird durch HCl in syn-Oxim umgelagert. Es ist bemerkenswert, daß das sehr stabile syn-Oxim über die Benzoylverb. so leicht umgelagert werden kann, u. stellt einen bisher nicht beobachteten Fall dar. — Während bei direkter Oximierung des Zimtaldehyds das syn-Oxim als Hauptprod. gebildet wird, erhält man mit α -Benzylhydroxylamin fast ausschließlich den anti-O-Benzyläther. — Mit C₆H₅NCO geben sämtliche anti-Oxime Carbanilinoverbb., die bei der Hydrolyse die ursprünglichen Oxime zurückbilden u. daher selbst als anti-Verb. aufzufassen sind. Das Zimtsynaldoxim liefert erst ein hellgelbes Prod., das durch Erwärmen in organ. Lösungsm. in eine farblose Form umgelagert wird. Beide Formen werden zu Zimtnitril hydrolysiert. Vff. erörtern mehrere Formeln, die aber vorläufig nur hypothet. Wert besitzen. — Zum Schluß wird eine Kritik von ATACK (Journ. Chem. Soc. London 119. 1175; C. 1921. III. 1233), betreffend die Arbeit von BRADY u. DUNN, zurückgewiesen, worauf hier nicht eingegangen werden kann.

Verss. *Zimtanti-* u. *synaldoxim*. Das Verf. von BAMBERGER u. GOLDSCHMIDT

haben Vff. hinsichtlich Temp. u. Reaktionsdauer etwas verändert. Das Rohprod. wird dreimal mit demselben PAe. extrahiert, nachdem jedesmal die rohe anti-Verb. auskrystallisiert ist, u. der Rückstand zur Gewinnung reiner syn-Verb. aus Bzl. umkrystallisiert. Die rohe anti-Verb. schm. unscharf bei ca. 64°, u. wiederholtes Umkrystallisieren aus PAe. verbessert die Reinheit nicht, da die beigemengte syn-Verb. zl. in w. u. swl. in k. PAe. ist u. stets wieder mit auskrystallisiert. Die Natur der nebenher gebildeten harzigen Prodd. konnte nicht ermittelt werden. — Reines *Zimantialdoxim* wird durch Verseifen der unten beschriebenen Benzoylverb. mit 2-n. NaOH u. Ausfällen mit CO₂ erhalten. Der Nd. wird in wenig A. gel. u. in W. gegossen. Nadeln, F. 76°. — *Zimtsynaldoxim* wird am besten durch Modifikation der Methode von BECKMANN (LIEBIGS Ann. 365. 201; C. 1909. I. 1811) aus der alkoh. Lsg. des Aldehyds u. der konz. ws. Lsg. von etwas mehr als 1 Mol. NH₂OH, HCl bei Zimmertemp. in 24 Stdn. erhalten. Das mit W. ausgefällte Prod. wird einige Male mit PAe. extrahiert u. aus wenig Bzl. umkrystallisiert. — *Benzoylzimantialdoxim*, C₁₆H₁₃O₂N. Synaldoxim oder das Gemisch beider Oxime wird in C₆H₅COCl gel. u. mit 2-n. NaOH geschüttelt. Nadeln aus A., F. 122° (BORNEMANN). — *Carbanilinozimantialdoxim*, C₁₆H₁₄O₂N₂ = C₆H₅CH : CH · CH : N · O · CO · NHC₆H₅. Aus dem anti-Oxim u. C₆H₅NCO in Ä. u. Verdampfen im Vakuum. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 138° (Zers.). Verseifen mit 2-n. NaOH u. Ausfällen mit CO₂ liefert das anti-Oxim zurück. — *Carbanilinozimtsynaldoxim*, C₁₆H₁₄O₂N₂. Aus der äth. Lsg. der Komponenten fällt sofort ein hellgelbes mikrokrystallin. Prod., F. 76°, wl. in k. A. oder Aceton mit gelber Farbe. Die Lsg. in sd. A. ist dagegen farblos, u. beim Erkalten fällt ein weißes Prod., F. 84°, aus. Beim Verseifen wird nicht das Oxim zurückerhalten, sondern Anilin, Diphenylharnstoff u. Zimtnitril. — *Zimantialdoxim-2,4-dinitrophenyläther*, C₁₅H₁₁O₅N₃. Aus dem anti-Oxim, 2,4-Dinitrochlorbenzol u. 10%ig. NaOH in A. auf dem Wasserbad. Hellgelbes krystallin. Pulver aus Aceton, F. 188° (Zers.). — *Zimantialdoxim-O-benzyläther*, C₁₆H₁₅ON. Analog mit Benzylchlorid u. C₂H₅ONa. Platten aus A., F. 83°. Entsteht auch aus molekularen Mengen Zimtaldehyd u. α-Benzylhydroxylaminchlorhydrat mit C₂H₅ONa in A. bei Zimmertemp. in 72 Stdn. Aus der Mutterlauge wird sehr wenig einer Verb. vom F. 123° erhalten, vielleicht die syn-Verb. — *Zimtaldoxim-N-benzyläther*, C₁₆H₁₅ON = C₆H₅CH : CH · CH : N(O) · CH₂C₆H₅. Aus dem syn-Oxim, Benzylchlorid u. NaOH in sd. A. Hellgelbe Platten, F. 130° (vgl. NEUBAUER, LIEBIGS Ann. 298. 192; C. 98. I. 200). — *m-Nitrozimantialdoxim*, C₉H₈O₃N₂. Mit NH₂OH, HCl u. 10%ig. NaOH in A. bei Zimmertemp. oder nach BECKMANN (vgl. oben) bei 60°. Gelbe Platten aus A., F. 157°. — *Acetylverb.*, C₁₁H₁₀O₄N₂. Hellecitronengelbe Platten aus A., F. 136°. Verseifen liefert das Oxim zurück. — *m-Nitrozimnitril*, C₉H₈O₂N₂. Das Oxim wird 1 Stde. mit Essigsäureanhydrid gekocht, dann mit Soda behandelt. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 160°. — *Carbanilinoverb.*, C₁₆H₁₃O₄N₂. Aus den Komponenten in Ä. (2 Tage im Dunkeln). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 140° (Zers.). Beim Verseifen wird das Oxim zurückgebildet. — *o-Nitrozimantialdoxim*, C₉H₈O₃N₂. RehfARBENE perlige Blättchen, F. 134°. — *Acetylverb.*, C₁₁H₁₀O₄N₂. Krystalle aus Bzl., F. 107°. Liefert beim Verseifen das Oxim zurück. — *Carbanilinoverb.*, C₁₆H₁₃O₄N₂. Hellgelbes krystallin. Pulver aus A., F. 104° (Zers.). — *p-Nitrozimantialdoxim*, C₉H₈O₃N₂. Nach BECKMANN'S Methode (50°, 3 Stdn.), krystallisiert aus A. — *Acetylverb.*, C₁₁H₁₀O₄N₂. Tiefgelbe Oktaeder aus A., F. 158°. Gibt durch Verseifen das Oxim zurück. — *p-Nitrozimnitril*, C₉H₈O₂N₂. Gelblichbraune Nadeln aus A., F. 202°. — *Carbanilinoverb.*, C₁₆H₁₃O₄N₂. Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 133°. Liefert durch Verseifen das Oxim zurück, außerdem eine sehr geringe Menge p-Nitrozimtsäure, die offenbar von etwas während der Hydrolyse gebildetem Nitril herrührt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2098—2110. Okt. [27/7.] 1922. London.)

LINDENBAUM.

A. W. K. de Jong, *Über die Konstitution der Truxill- und Truxinsäuren und über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Zimtsäuren und Zimtsäuresalze*. Vf. wendet sich zunächst gegen die von STOERMER (vgl. STOERMER u. BACHÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1860; C. 1922. III. 668) u. STOBBE (vgl. STOBBE u. STEINBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2225; C. 1923. I. 243) gegen seine Arbeiten (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 24. 568; C. 1922. I. 1291) erhobenen Einwände. Einer Übertragung des trans-Anlagerungsprinzips auf die Polymerisationserscheinungen bei den Zimtsäuren ist entgegenzuhalten, daß bei den Zimtsäuren cis- oder trans-Anlagerungen abhängig sind von der Art des Stoffes, u. daß man diesen anomalen Reaktionsvorgang nicht ohne genügende experimentelle Grundlagen auf die Polymerisationsvorgänge übertragen kann. Trans-Anlagerungen sind bisher immer nur in Lsgg. festgestellt worden, niemals bei Vorgängen, die im festen Zustand stattfinden. Da STOERMER (l. c.) sich den vom Vf. aufgestellten Strukturformeln angeschlossen hat, schlägt Vf. für seine früher bezeichneten Derivv. u. für die von STOERMER mit Zahlen bezeichneten Prodd. folgende neue Benennungen vor:

Alte Namen u. Nummern	Neue Namen	Alte Namen u. Nummern	Neue Namen
α -Truxillsäure . . . 1 . . .	α -Truxillsäure	Neotruixinsäure . . . III . . .	α -Truxinsäure
3 . . .	β - "	β -Truxillsäure . . . I . . .	β - "
γ " . . . 2 . . .	γ - "	II . . .	γ - "
4 . . .	δ - "	δ -Truxillsäure . . . VI . . .	δ - "
β -Cocasäure . . . 5 . . .	ε - "	ε - " } . . . IV . . .	ε - "
		ζ - " } . . . V . . .	ζ - "

Mit Bezug auf die Umsetzung der *allo-Zimtsäure* macht Vf. gegenüber STOBBE (l. c.) Prioritätsansprüche geltend.

Es folgen darauf Unterss. über die Einw. des Sonnenlichtes auf die *Zimtsäure* u. die *Salze der trans-Zimtsäure*; über letztere ist folgendes zu sagen: Das neutrale NH_4 -Salz bildet Nadeln, die beim Trocknen an der Luft NH_3 verlieren u. in das saure Salz übergehen; Na- u. K-Salze sind etwas, Cs- u. Rb-Salze sind stark hygroskop. u. eignen sich daher nicht zum Belichten an freier Luft. Sr-, Ba- u. Pb-Salze treten in 2 Formen auf, von denen eine bei gewöhnlicher Temp. metastabil ist. Das metastabile Sr-Salz wird erhalten durch schnelles Abkühlen einer kochenden konz. Lsg. u. bildet flache Nadelchen, die in der Lsg. sich bald in die größeren Nadeln der stabilen Form umwandeln. Das metastabile Ba-Salz, analog wie voriges erhalten, bildet glänzende sechsseitige Blättchen, die beim Stehen in schwach saurer Lsg. zu Nadelchen werden, in neutraler oder schwach alkal. Lsg. in die dickeren stabilen Nadeln übergehend; beide Formen enthalten 2 Mol. W. — Das metastabile Pb-Salz wird erhalten durch Umsetzung einer verd. wss. oder alkoh. Lsg. mit einer ungenügenden Menge Bleiacetat als feine Nadelchen, die beim Stehen in der Lsg. in die längeren des stabilen Salzes übergehen; bei Überschuß von Bleiacetat entsteht die stabile Form schnell. Von bisher noch unbekanntem sauren Salzen wurden folgende hergestellt (alle ohne Krystallwasser): $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Li} + \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$; $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Rb} + \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$; $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cs} + \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$; $(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Sr} + 2\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$; $(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$. Ein saures Ca-Salz herzustellen, gelang nicht. Zum Vergleich hergestellte saure Salze der *Benzoessäure* hatten folgende Formeln: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Sr} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Das Belichten der Zimtsäuresalze erfolgte auf Glasplatten in feinpulverisiertem Zustand in ganz dünner Schicht unter häufigem Durchmischen. Es wurden bei verschiedenen Verss. folgende Ergebnisse erhalten:

Neutrales Li-Salz geht über in β -Truxinsäure u. ε -Truxinsäure

Neutrale Na-, K-, Mg-Salze gehen über in β -Truxinsäure

Neutrales Ca-Salz geht über in β -Truxinsäure u. eine unbekannte Säure

Stabiles Ba- u. saures K-Salz gehen über in β -Truxinsäure u. ε -Truxillsäure

Metastabiles Sr-Salz geht über in β -Truxinsäure u. ε -Truxillsäure

„ Ba- „ „ „ „ „ „ δ -Truxinsäure

Stabiles Zn- „ „ „ „ „ „ „ ε - „

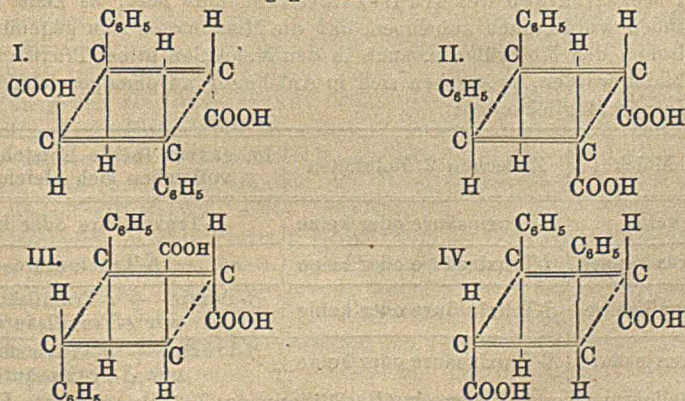
„ Pb- „ „ „ „ „ „ „ δ - „

„ Sr- „ „ „ „ „ „ „ Spur „

Stabiles Sr-Salz, die metastabilen Sr- u. Ba-Salze u. stabiles Ba-Salz, erhitzt, gehen über in β -Truxinsäure.

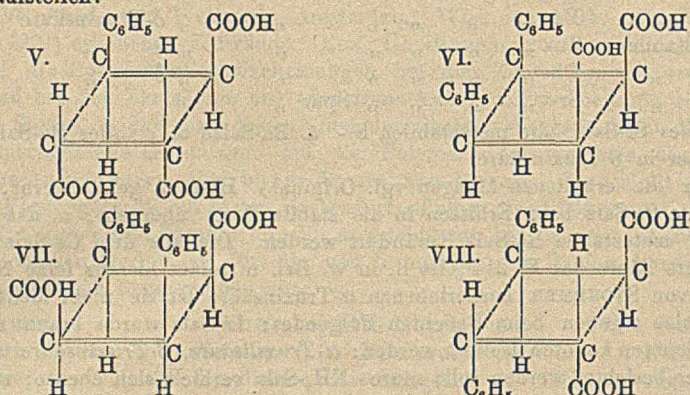
(Über die erhaltenen Mengen vgl. Original.) Hieraus geht hervor, daß das metastabile Sr-Salz beim Erhitzen in die stabile Form übergeht, u. daß auch das stabile u. metastabile Ba-Salz verändert werden. Die aus dem Ca-Salz erhaltene unbekannte Säure hat F. 214°, ist ll. in w. Bzl. u. bildet hieraus feine Nadelchen. Mit der von STOERMER beschriebenen α -Truxinsäure ist sie nicht ident. — Die sauren Salze ergaben beim Belichten Folgendes: Li-Salz wurde braun u. klebrig, nach 2 Monaten konnten isoliert werden: α -Truxillsäure, β -Truxinsäure u. Öl, über das später berichtet werden soll; saures NH_4 -Salz verhielt sich ebenso; saures Na-Salz wurde weniger klebrig als vorige beiden Salze, außer β -Truxinsäure u. Öl wurden Nadeln erhalten, F. 174° (δ -Truxinsäure?); saures K-Salz wird sehr wenig klebrig, isoliert konnten werden β -Truxinsäure, ε -Truxillsäure, wenig Öl; saures Cs-Salz lieferte β - u. δ -Truxinsäure; saures Sr- u. Ba-Salz gaben nur β -Truxinsäure. — Aus dem *Methylester* wurden nach 8-tägigem Belichten feine Nadelchen erhalten, aus A., F. 174–175° (*Dimethylester der α -Truxillsäure*, F. 174°), die beim Verseifen α -Truxillsäure gaben. — Dreimonatiges Belichten von 3 g *Zimtsäure* in 11 l W. ergab außer *allo*- u. *trans*-Zimtsäure 0,01 g α -Truxillsäure u. 0,005 g β -Truxinsäure; diese beiden letzten Säuren entstehen nicht im Dunkeln.

Das Entstehen der *Truxillsäuren* aus fester *trans*-Zimtsäure erklärt Vf. folgendermaßen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die *trans*-Zimtsäure dimorph ist. Der Unterschied beider Formen muß in der verschiedenen Stellung ihrer Atome im Krystallgitter gesucht werden. Nimmt man nun an, daß die Zimtsäuremoleküle die Anziehung der Partialvalenzen der Doppelbindung erleiden, so soll die Stellung der Moleküle in den Keimen so sein, daß die Doppelbindungen der beiden Mol. einander gegenüber gestellt erscheinen. 2 Mol. *trans*-Zimtsäure lagern sich demgemäß wie nachstehend einander gegenüber:



Es entsteht also aus I. α -Truxillsäure aus II. β -Truxinsäure, aus III. ε -Truxill-

säure u. aus IV. δ -Truxinsäure. Bekannt sind bisher nur Zimtsäuren I. u. II., sie besitzen demnach größere Stabilität als III. u. IV. Die Symmetrieeigenschaften, die als Mittel zur Beurteilung der Stabilität der Keime dienen können, nehmen in oben gezeichneter Reihenfolge ab. Für die cis-Zimtsäure lassen sich folgende Formen aufstellen:



Hier ist V. die stabilste Form, muß also der Keim der 68°-Säure sein, dann folgt VI. (Keim der 58°-Säure) u. VII. (Keim der 42°-Säure). Die Richtigkeit dieser Vorstellung läßt sich bei der cis-Säure nicht prüfen, da alle 3 Formen beim Belichten nicht verschiedene Säuren, sondern β -trans-Säure bilden.

Ein Vergleich der oben angeführten Belichtungsvers. der einwertigen Metallsalze u. des Methylsters zeigt, daß zwischen Ester u. Salzen derselbe Unterschied bestehen muß wie zwischen α - u. β -Zimtsäure. Theoret. sollten aus den Salzen 4 verschiedene Formen beim Belichten resultieren, u. die α -Modifikation müßte die beständigste sein. Die Vers. zeigen aber, daß hiervon keine Spur entsteht, woraus folgt, daß durch Eintritt des Metalls auch die Stabilität der möglichen Stellungen geändert wird; man muß annehmen, daß die Metallatome sich immer einander gegenüberstellen. Wenn, wie bei anorgan. Salzen, auch bei organ. Metallatome u. Säurereste in Reihen angeordnet sind, so kann bei Belichtung nur β -Truxinsäure entstehen. Die aus dem Li-Salz daneben noch gebildete ε -Truxinsäure entsteht wahrscheinlich dadurch, daß die Doppelbindung sich öffnet u. in diesem Augenblick die C-Atome, die die C_6H_5 -Gruppe tragen, sich drehen. — Bei den zweiwertigen Metallsalzen der trans-Zimtsäure muß man, da keine α -Truxillsäure gefunden wurde, auch annehmen, daß die Metallatome sich gegenüberstellen. Wenn zwischen den Molekülen u. auch in den Molekülen selbst Truxill- u. Truxinsäuren gebildet werden, so ergeben sich in Anlehnung an oben gezeichnete Formen I.—IV. folgende Möglichkeiten:

	Im Molekül	Zwischen 2 Molekülen	Im ganzen (beide Entstehungsarten vollziehen sich gleichzeitig)
I.	keine	β -Truxinsäure oder keine	β -Truxinsäure oder keine
II.	β -Truxinsäure	β -Truxinsäure oder keine	β -Truxinsäure
III.	ε -Truxillsäure	β -Truxinsäure oder keine	β -Truxin- + ε -Truxillsäure oder nur ε -Truxillsäure
IV.	δ -Truxinsäure	β -Truxinsäure oder keine	β -Truxin- + δ -Truxinsäure oder nur δ -Truxinsäure

Die Belichtungsvers. haben eine Bestätigung der Tabelle gebracht. Das stabile Sr-Salz, sowie die Cu-, Cd-, Mn-, Fe(II)- u. Co-Salze gaben keine Truxill- oder

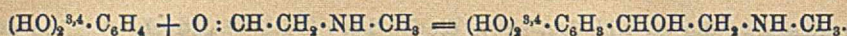
Truxinsäuren, Mg- u. Ni-Salze, sowie die Ba-Salze (bei 100° getrocknet) gaben nur -Säure; das metastabile Sr-Salz u. das stabile Ba-Salz lieferten β -Truxinsäure u. ϵ -Truxillsäure; Ba-Salz (metastabil) u. Pb-Salz (stabil) gaben β - u. δ -Truxinsäure, Pb-Salz (metastabil) viel δ -Truxin-, wenig β -Truxinsäure; diese letztere vielleicht infolge Umlagerung in das stabile Salz; ausschließlich B. von ϵ -Truxillsäure wurde nicht beobachtet. — Belichtung der sauren Salze hatte folgendes Ergebnis: Saures Li-Salz gab β -Truxin- u. α -Truxillsäure, ebenso das NH_4 -Salz; saures Na-Salz gab β -Truxin- u. δ -Truxinsäure (?); saures K-Salz β -Truxin- u. ϵ -Truxillsäure; die sauren Cs-, Sr- u. Ba-Salze gaben β -Truxinsäure u. δ -Truxinsäure.

Die B. von α -Truxillsäure aus dem Li- u. NH_4 -Salz ist wohl auf die infolge Feuchtwerdens stattfindende Spaltung in neutrales Salz u. freie Säure, bezw. letztere allein zurückzuführen. Wie bei den Me-Salzen bildet sich auch hier das noch näher zu untersuchende Öl. — Aus allen Belichtungsverss. zieht Vf. den Schluß, daß die α - u. ϵ -Truxillsäure, sowie β - u. δ -Truxinsäure unter Einw. des Lichts aus trans-Zimtsäure hervorgehen, da gerade diese Säuren stets in größter Menge auftreten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 818—32. 11/4. [16/1.] Haarlem.) HABERLAND.

N. Zelinsky, *Weitere Versuche über die katalytische Dehydrogenisation von hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen.* *o*-Dimethylcyclohexan wurde beim Durchleiten durch Röhren mit Pt-Schwarz bei 300—310° nahezu vollständig dehydrogenisiert zu *o*-Xylol. — *m*-Dimethylcyclohexan (Kp. 121—121,5° [korr.], $n_D^{22} = 1,4239$) analog zu *m*-Xylol. — *p*-Dimethylcyclohexan, Kp. 120,5—121° (korr.), $n_D^{20} = 1,4224$, auf gleiche Art reduziert, spaltete 96% der berechneten Menge H_2 ab. — *Menthan* durch katalyt. Red. von Cymol gewonnen (Pd-Schwarz), Kp. 167 bis 169°, $n_D^{20} = 1,4441$, wurde beim Überleiten über Pd-Schwarz bei 300—305° nahezu vollständig dehydrogenisiert, das Prod. hatte $n_D^{20} = 1,4755$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 787—83. 11/4. [9/2.] Moskau.) HABERLAND.

R. Binaghi, *Einwirkung von Polyhalogenverbindungen des Methans und Äthans auf Magnesylderivate.* II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. 51. II. 330; C. 1922. I. 1025.) Die Einw. von Phenyl- u. Äthylmagnesiumbromid auf Bromoform verläuft wie beim Jodoform. Im ersten Falle wurden neben Tetraphenyläthan beträchtliche Mengen Brombenzol erhalten; Triphenylmethan entstand nicht. Dagegen bildeten sich im zweiten Falle geringe Mengen von Triäthylmethan. Chlf. reagiert mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ wie CHBr_3 , mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ dagegen ganz abweichend. Beim Zusatz des Chlf. zur Mg-Verb. findet keine Gasentw. statt. Augenscheinlich entsteht ein Additionsprod. von der Zus. $\text{CHCl}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, das erst nach längerem Stehen bei Zimmertemp. oder beim Erwärmen in MgBrCl , Methan u. Äthylen zerfällt. Acetylen tritt nicht auf. Dagegen wurden geringe Mengen von Triäthylmethan u. Bromäthyl unter Reaktionsprodd. aufgefunden. (Gazz. chim. ital. 52. II. 132—38. Sept. [Mai] 1922. Cagliari.) OHLE.

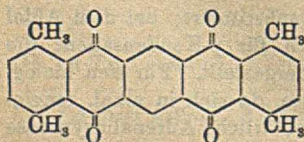
H. Pauly und Heinrich Schanz, *Aldolkondensation zwischen Chloral und Phenolen.* Chloral u. Phenole (z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, p-Kresol, Guajacol, Brenzcatechin, Resorcin) kondensieren sich unter dem Einfluß von K_2CO_3 (am besten wasserfrei) zu Aldolen. Die chem. Eigenschaften der Kondensationsprodd. deuten darauf hin, daß die phenol. OH-Gruppe intakt geblieben ist. Bei freier p-Stellung tritt das Chloral gewöhnlich in diese; beim p-Kresol wird die o-Stellung, beim Resorcin das zu beiden OH-Gruppen o-, bezw. p-ständige H-Atom substituiert; bei dem Aldol aus Guajacol spricht das Auftreten von Vanillin auch für p-Kondensation; die Formel des Brenzcatechincarbinols ist noch nicht sichergestellt. Für den biolog. Aufbau chem. Verbb. ist die Rk. vielleicht von Interesse, da sich in alkal. reagierenden Körperfl. Phenolcarbinole bilden können. Die natürliche Adrenalinsynthese könnte man sich hiernach als Aldolkondensation zwischen Brenzcatechin u. Methylaminoacetaldehyd (event. in maskiertem Zustande) vorstellen:



Experimentelles. *Oxy-4-phenyltrichlormethylcarbinol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3$, Darst.: eine noch fl. Schmelze äquimolekularer Mengen $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ wird mit K_2CO_3 gut durchgerührt, bis Lackmus blau wird, unter Einhaltung dieser Rk. bleibt das Gemisch 6 Wochen bei gewöhnlicher Temp. stehen; aus h. W. Nadeln, F. 87°, ll. in A., Ä., Aceton u. Chlf., weniger l. in W., Bzl., Toluol, Lg. u. CCl_4 , geruchlos, Geschmack schwach bitter, zeigt keine Schlafwrkg., durch k. HNO_3 entsteht eine Nitroverb., mit h. HNO_3 *Pikrinsäure*; mit FeCl_3 Violettfärbung; mit Dimethylsulfat ein allmählich fest werdender Methyläther, der beim Stehen mit Alkali Geruch nach Anisaldehyd entwickelt. Mit konz. H_2SO_4 wasserunl., kreidiger Nd.; *Monoacetylverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3$, aus Bzl. Nadeln, F. 173°, unl. in Alkali; die Carbinolgruppe wird nicht acetyliert. — Kondensation des Oxycarbinols in Eg. mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ in Ggw. von konz. H_2SO_4 führt zu α, α -*Bisoxo-4-phenyl- β, β -trichloräthan*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_3$, F. 202° aus A. + Bzl. — *p-Kresyltrichlormethylcarbinol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3$, aus h. W. Nadeln, F. 147—148°, ll. in A., Ä. u. Aceton, wl. in Bzl., Lg. u. Chlf., unl. in CCl_4 ; l. in Alkali, bei sofortigem Wiederansäuern unverändert fällbar, geruch- u. geschmacklos. — *3-Methoxy-4-oxypheyltrichlormethylcarbinol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3$, aus h. W. Nadeln, F. 118—119°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in Bzl., Lg. u. CCl_4 ; mit FeCl_3 Dunkelfärbung. *Monoacetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_3$, aus Bzl. Nadeln, F. 124°, unl. in Alkali. Das Guajacolcarbinol wurde beim Reduzieren mit Zn-Staub, Acetylieren des Reduktionsprod. u. Oxydation dieses letzteren in Vanillin übergeführt. — *Diguajacyltrichloräthan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}_3 + \text{CCl}_4$, aus vorigem Carbinol + Guajacol, aus CCl_4 Nadelchen, F. 98°, Verb. ohne CCl_4 ist unkrystallin., ohne scharfen F., entsteht auch direkt aus Guajacol u. CCl_3CHO in Eg. bei Ggw. von konz. H_2SO_4 ; mit Chlf. krystallisiert die Verb. mit 1CHCl_3 ; Lösungsmittelfreie Verb. ist ll. in Bzl., Toluol, Lg., A., Ä. u. Aceton. — α, β -*Diguajacyläthylen (Dioxydimethoxystilben)*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$, durch Red. des vorigen mit Zn-Staub + Eg., aus Eg. Nadeln, F. 200°, wl. in organ. Lösungsm. Substanz wie auch Lsg. fluorescieren violett, an Luft leichte Rosafärbung, nach längerem Liegen Geruch nach Vanillin, worin die Acetylverb. durch Ozonisieren ebenfalls überführbar ist. — *2,3- oder 3,4-Dioxyphenyltrichlormethylcarbinol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$, aus $\text{CCl}_3\text{CHO} +$ Brenzcatechin, aus Bzl. keilförmige Krystalle, F. 128—129°, ll. in A., Ä. u. Aceton, l. in W., wl. in KW-stoffen, Lg. u. Chlf.; mit FeCl_3 Grünfärbung, die durch Na_2CO_3 schmutzig-weinrot, durch NH_4OH violettrot wird. — *2,4-Dioxyphenyltrichlormethylcarbinol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$, aus Lsg. von $\text{CCl}_3\text{CHO} +$ Resorcin in Bzl. bei Ggw. von K_2CO_3 , aus Bzl. Nadeln, F. 176°, ll. in A., Ä. u. Aceton, l. in W., wl. in Bzl., Toluol, Lg. u. Chlf.; geruchlos, Geschmack schwach bitter; mit FeCl_3 tiefbraune Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 979—85. 11/4. [1/3.] Würzburg.)

HABERLAND.

Ernst Philippi und Reinhard Seka, *Zur Kenntnis der Dinaphthanthracenreihe*. V. Mitteilung. (IV. vgl. PHILIPPI u. AUSLAENDER, Monatshefte f. Chemie 42. 1; C. 1921. III. 1088). Durch Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit p-Xylol wurden Derivv. der Dinaphthanthracenreihe dargestellt. Die erhaltenen Dinaphthanthracendichinonderivv. brachten in bezug auf B. einer dunkelroten Küpe auch hier eine Bestätigung der von SEER (Monatshefte f. Chemie 33. 535; C. 1912. II. 512) in der Anthrachinonreihe gemachten Beobachtungen, indem *1,4,8,11-Tetramethylidinaphthanthracendichinon* (nebenst. Formel) mit Hydrosulfit keine gefärbte Küpe lieferte, während die entsprechende Tetracarbonsäure mit Hydrosulfit eine blutrote, bei Zusatz von Alkali eine blaue Küpe gab.

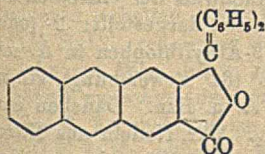


Experimentelles. (Mit Molly Hausenbichl.)
1,5-Di-p-xylylbenzol-2,4-dicarbonensäure u. *1,4-Di-p-xylylbenzol-2,5-dicarbonensäure*,

$C_{26}H_{22}O_6$, aus Pyromellithsäureanhydrid u. p-Xylol bei Ggw. von $AlCl_3$; Säuregemisch aus Eg. umkrystallisiert F. 298°, ll. in h. Eg., wl. in Ä. u. W. — 1,4,8,11-Tetramethyl-5,7,12,14-dinaphthantracendichinon, $C_{26}H_{18}O_4$, aus vorigem durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 , aus Nitrobenzol bei 340° Dankelfärbung, bei 385° verkohlt, unl. in organ. Lösungsm., l. in h. $C_6H_5NO_2$, u. $C_6H_5NH_2$. — 5,7,12,14-Dinaphthantracendichinon-1,4,8,11-tetracarbonsäure, $C_{26}H_{10}O_{12}$, aus vorigem durch Oxydation mit HNO_3 , aus Na_2CO_3 mit HCl gefällt, hellgelber Nd., wird bei 280° dunkel, bei 325° verkohlt. Küpe mit Hydrosulfid siehe oben. Baumwolle wird von der Tetracarbonsäure schwach rosenrot gefärbt. (Monatshefte f. Chemie 43. 615—19. 28/3. 1923. [13/7. 1922.] Wien.)

HABERLAND.

Ernst Philipp und Reinhard Seka, Zur Kenntnis der Dinaphthantraceneihe. VI. Mitteilung. (V. vgl. vorst. Ref.) Derivv. der Dinaphthantraceneihe lassen sich auf folgenden Wegen gewinnen: 1. aus Pyromellithsäureanhydrid u. substituierten Benzolen; 2. aus substituierten Pyromellithsäureanhydrid u. Bzl.; 3. aus 2,3-Anthrachinondicarbonensäureanhydrid u. Bzl.; 4. durch direkte Substitution im Dinaphthantracendichinon. Darst. der Derivv. nach dem ersten Verf. ergab, daß bei B. der Dibenzoylbenzoldicarbonensäuren der Eintritt des neuen Benzolringes entweder in p Stellung zur Carbonylbindung, z. B. bei Toluol, o-Xylol, Anisol u. Brombenzol, oder in o-Stellung zu einem, in m-Stellung zum anderen Substituenten erfolgt: p-Xylol u. Hydrochinondimethyläther. Prakt. zeigte sich, daß bei Toluol, o-Xylol u. Anisol der Ringschluß gar nicht, beim Brombenzol nur schlecht durchführbar war. Bei p-Xylol dagegen gelang der Ringschluß gut. Der zweite u. vierte Weg sind bisher noch nicht beschrritten worden. Das dritte Verf. die Benzoylanthrachinon-o-carbonsäure aus Anthrachinon-2,3-dicarbonensäure + Bzl. bei Ggw. von $AlCl_3$ zu erhalten, hatte keinen Erfolg; dieser trat erst ein — allerdings mit großen Verlusten —, als



das Säureanhydrid zur Synthese verwandt wurde. Anwendung der GRIGNARDSchen Rk. führte nicht zur gesuchten 2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure, sondern zum Anthracen-2,3-dicarbonensäurediphenylphthalid (nebenst.).

Experimentelles (mit Wilhelm Fidor und Rudolf Nemeček). 1,5-Di-o-xyloylbenzol-2,4-dicarbonensäure u. 1,4-Di-o-xyloylbenzol-2,5-dicarbonensäure, $C_{26}H_{22}O_6$, aus Pyromellithsäureanhydrid + o-Xylol bei Ggw. von $AlCl_3$ entsteht das Gemisch beider Säuren; aus Na_2CO_3 mit HCl gefälltes Rohprod. (F. 250°); aus Eg. schwerer l. Prod. F. 312°, leichter l. Teil F. 250°. Verss., die Säuren durch H_2SO_4 oder ihre Chloride durch $AlCl_3$ zur Ringb. zu bringen, gelangen nicht. Dianisoylbenzoldicarbonensäuren, $C_{24}H_{18}O_8$, B. analog vorigen; auch hier entstand ein Gemisch der beiden Säuren, aus Na_2CO_3 mit HCl gefällt Erweichen über 200°, bei 250° geschmolzen. Trennung beider Säuren gelingt durch Lösen in viel W. Die schwerer l. 1,4-Diparamethoxybenzol-2,5-dicarbonensäure, $C_{24}H_{18}O_8$, scheidet sich zunächst ab, aus Eg. F. nicht über 311° (Rohprod. F. ca. 305°); aus der Mutterlauge wurde erhalten 1,5-Di-p-methoxybenzol-2,4-dicarbonensäure, $C_{24}H_{18}O_8$, F. 285° unter vorherigem Verfahren. Ringschluß gelang auch bei diesen Säuren nicht. — Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Hydrochinondimethyläther (+ $AlCl_3$) führte der Analyse nach zu den isomeren Dihydrochinoyldimethylätherbenzoldicarbonensäuren, $C_{26}H_{22}O_{10}$, aus Na_2CO_3 mit HCl gefällter grüner Nd. F. 220° (vorheriges Erweichen). — Verb. $C_{21}H_{14}O_3$ aus Anthracen-2,3-dicarbonensäureanhydrid + Bzl. + $AlCl_3$, rotbrauner Lack, F. unscharf bei 130°. Oxydation mit CrO_3 ergab Verb. $C_{21}H_{12}O_5$ (2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure?), aus Eg. F. 275° (unscharf) gibt mit alkal. Hydrosulfid dunkelbraune Küpe. — Anthracen-2,3-dicarbonensäurediphenylphthalid, $C_{28}H_{18}O_4$, aus Anthracen-2,3-dicarbonensäureanhydrid + C_6H_5MgBr , aus A.

F. 260°. — *Anthrachinon-2,3-dicarbonsäurediphenylphthalid*, $C_{28}H_{16}O_4$, aus A. F. 200°, mit alkal. Hydrosulfit dunkelbraune Küpe, ll. in Eg. u. $C_6H_5NO_2$, wl. in h. A. u. Bzl. — Direkte Bromierung von Dinaphtanthracendichinon führte zu einem *Dibromprod. Verb.* $C_{22}H_8O_4Br_2$, einzelne Fraktionen mit verschiedenen FF. aus Nitrobenzol umkrystallisiert, sintern bei 358°, F. 363°. — *Dinitroderiv. des Dinaphtanthracendichinons*, $C_{22}H_8O_8N_2$, über 380° Dunkelfärbung u. teilweises Schmelzen, bei 400° Verkohlung. (Monatshefte f. Chemie 43. 621—31. 28/3. 1923. [13/7. 1922] Wien.)

HABERLAND.

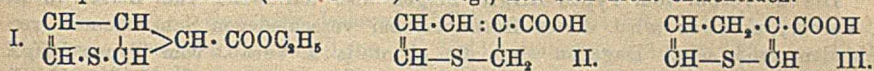
Wilhelm Steinkopf, *Studien in der Thiophenreihe*. XIII. *Über die Einwirkung von Acetylen auf Pyrit*. (Mitbearbeitet von Julius Herold.) (X—XII. vgl. LIEBIGS Ann. 424. 1; C. 1921. III. 1234.) Vf. hat den früher (LIEBIGS Ann. 403. 1; C. 1914. I. 1758) beschriebenen Ofen verbessert u. fängt die Destillate durch fraktionierte Kühlung mit W., Eis u. fester CO_2 + Ä. getrennt auf. Die unter -15° sd. Bestandteile waren hauptsächlich fl. H_2S u. Acetylen. Das zwischen -15 u. $+10^\circ$ sd. Gas wird fast vollständig von Br absorbiert; der Rest ist anscheinend *Butan*. Eine Fraktion vom Kp. -4 bis $+12^\circ$ enthielt beträchtliche Mengen *Butadien-1,3*. In den Fraktionen vom Kp. bis 80° wurden nachgewiesen: Acetaldehyd, wahrscheinlich Äthylacetylen u. andere einseitig u. doppelseitig substituierte Acetylenhomologe, Aceton, beträchtliche Mengen Thiophen u. sehr geringe Mengen Bzl. In den Fraktionen vom Kp. über 90° wurden nachgewiesen: *2-Thiotolen*, *3-Thiotolen* u. wahrscheinlich Toluol (Kp. 109—120°); *2,5-Thioxen*, *3-Äthylthiophen*, *2-Äthylthiophen* u. wahrscheinlich Xylol. — Zum Nachweis der einzelnen Bestandteile der letzten Fraktion wurden folgende Verb. neu dargestellt: *2-* (oder *5-*) *Quecksilberchlorid-3-äthylthiophen*, C_8H_7ClSHg . Aus *3-Äthylthiophen* in A. mit wss. $HgCl_2$ - u. Na-Acetat. Krystalle aus Bzn., F. 67—68° (64° Erweichung), sl. in Essigester u. Aceton, ll. in Bzl., zll. in Ä., wl. in k. A. u. Bzn. Daneben entsteht *2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen*, $C_8H_6Cl_2SHg_2$. Mkr. Nadeln aus Nitrobenzol, F. 295—297° (Schwarzfärbung, Zers.), unl. in Bzn., swl. in A. — Quecksilberchlorid-*3-äthylthiophen* gibt mit 2 Mol. NaSCN kein Rhodanid, sondern *3,3'-Diäthyl-2,2'-(oder 5,5')-quecksilberdithienyl*. Nadelchen aus A., F. 68° (65° Erweichung), ll. in Ä., wl. in k. A. — *Semicarbazon des 2-Äthyl-5-acetothienons*, $C_9H_{13}ON_3S$. Blättchen aus A., F. 215° (vorher Sintern), ll. in h. A., zwl. in Aceton, swl. in h. W., unl. in Ä. u. Bzn.

Vf. nimmt an, daß durch katalyt. Wrkg. des Pyrits aus dem C_2H_2 primär ein ungesätt. Rest $-CH : CH : CH-$ entsteht, der sich dann z. B. mit S zu Thiophen, mit Acetylen u. S zu *2,3-Thioxen* usw. vereinigt. Der Aldehyd entsteht wohl direkt aus Acetylen u. H_2O . Daneben entsteht wahrscheinlich aus Acetylen u. Methan Propylen, das dann Anlaß zur B. der verschiedenen Körper mit ungerader C-Anzahl gibt, also z. B. mit Acetylen u. S *Thiotolen* liefert. Aceton entsteht wahrscheinlich aus Allylen u. W., Toluol aus Bzl. u. CH_4 usw. (LIEBIGS Ann. 428. 123—53. 8/8. 1922. [29/9. 1921.] Dresden.)

POSNER.

Wilhelm Steinkopf, *Studien in der Thiophenreihe*. XIV. *Über die Kondensation von Diazoessigester und Thiophen*. (Mitbearbeitet von Halvard Angestad-Jensen.) (XIII. vgl. vorst. Ref.) Anknüpfend an frühere Beobachtungen BUCHNERS (LIEBIGS Ann. 377. 259; C. 1911. I. 132), nach denen aus Bzl. u. Diazoessigester zuerst Norcaradincarbonsäureester u. dann unter Aufspaltung des Dreirings Cycloheptatriencarbonsäureester (neben Phenylessigester) entstehen, hat Vf. festgestellt, daß sich *Thiophen* gegen Diazoessigester nicht wie eine aliph. ungesätt. Verb., sondern wie Bzl. verhält. Es tritt also offenbar primär N_2 -Abspaltung u. sekundär Anlagerung des Restes $>CH \cdot COOC_2H_5$ ein. Die Ausbeuten sind aber so schlecht, daß die weitere Unters. aufgegeben werden mußte. Das einzige Prod. der Bk. (126—128° 16 Stdn.), das isoliert werden konnte, ist nach seinem Verb. *Bicyclo-*

Δ^2 - α -penthiophen-5-carbonsäureester (I) der Ester oder das zugehörige Amid geben bei der Verseifung mit NaOH die gleiche Säure $C_6H_6O_2S$. Ob hier die Bicyclo-penthiophen-carbonsäure (analog I) oder die durch Ringaufspaltung entstandene Penthiophen-carbonsäure (II. oder III.) vorliegt, ließ sich nicht entscheiden.



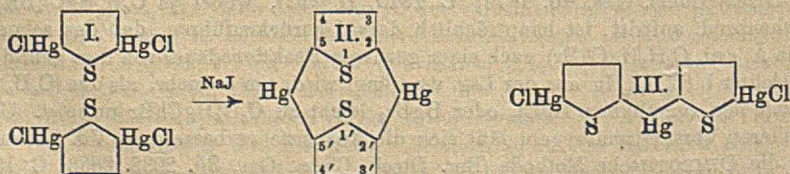
Versuche. *Bicyclo- Δ^2 - α -penthiophen-5-carbonsäureester*, $C_8H_{10}O_2S$ (I), Kp_{13} 113,5—114,5°. Prismen aus A. + W., F. 36,5°. Tiefrot l. in konz. H_2SO_4 (SO_2 -Geruch), ll. in h. W. u. den üblichen organ. Lösungsm., reduziert $KMnO_4$ in der Kälte sofort. — *Bicyclo- Δ^2 - α -penthiophen-5-carbonsäureamid*, C_8H_7ONS . Nadeln aus wss. NH_3 , F. 165°, ll. in den meisten Lösungsm. Konz. H_2SO_4 gibt schwache Gelbfärbung, die allmählich dunkler wird. — *Säure $C_6H_6O_2S$* . Krystalle aus W., F. 107°. Bei längerem Kochen mit W. Zers. Konz. H_2SO_4 gibt Rotfärbung. (LIEBIGS Ann. 428. 154—63. 8/8. 1922. [29/9. 1921.] Dresden.) POSNER.

Wilhelm Steinkopf, Wilhelm Bielenberg und Halvard Angestad-Jensen, *Studien in der Thiophenreihe. XV. Über quecksilberhaltige Ringverbindungen und über Versuche zur Darstellung gemischter Thiophenquecksilberverbindungen.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. a. Hg-Verbb. der Thiophenreihe, die aus verschiedenen Gründen Interesse darbieten würden, standen mehrere Wege zur Verfügung. HILPERT u. GRÜTTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 907; C. 1915. II. 327) haben gemischte Hg-Verbb. durch Einw. einer GRIGNARDlsg. auf ein Alkylquecksilberhalogenid erhalten. Als Vf. demnach C_6H_5MgBr mit Quecksilberchloridthiophen, $C_4H_3S \cdot HgCl$, reagieren ließen, konnten sie jedoch nur $(C_6H_5)_2Hg$ isolieren. Der umgekehrte Weg, Einw. von $C_4H_3S \cdot MgBr$ auf C_6H_5HgCl , ergab ein Prod., dessen S-Gehalt zwischen dem des erwarteten $C_6H_5 \cdot Hg \cdot C_4H_3S$ u. des $(C_4H_3S)_2Hg$ lag, u. dessen F. bei mehrfachem Umkrystallisieren aus A. fortgesetzt anstieg u. sich dem des $(C_4H_3S)_2Hg$ näherte, während in der Mutterlauge $(C_6H_5)_2Hg$ nachweisbar war. Es hatte also wie bei den a. Verbb. von HILPERT u. GRÜTTNER Disproportionierung des offenbar entstandenen $C_6H_5 \cdot Hg \cdot C_4H_3S$ in die beiden s. Verbb. stattgefunden, denn ein ad hoc hergestelltes Gemisch letzterer verhält sich beim Umkrystallisieren wesentlich anders. Die Existenz des $C_6H_5 \cdot Hg \cdot C_4H_3S$, u. zwar eines krystallinen zum Unterschied von den öligen Körpern von HILPERT u. GRÜTTNER ist also bewiesen. — Vf. zeigen bei dieser Gelegenheit, daß die Anwendung von 4 Mol. GRIGNARDreagens statt des theoret. 1 Mol. nicht notwendig ist. Die schlechte Ausbeute an $(C_6H_5)_2Hg$ aus C_6H_5MgBr u. $HgCl_2$ bzw. $HgBr_2$ nach PFEIFFER u. TRUSKIER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1125; C. 1904. I. 1257) bzw. HILPERT u. GRÜTTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1679; C. 1913. II. 252), wobei ja $C_6H_5HgCl(Br)$ als Zwischenprod. auftritt, ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß das schon an sich in Ä. swl. $C_6H_5HgCl(Br)$ nach einer gewissen Reaktionsdauer von dem gebildeten viel leichter l. $(C_6H_5)_2Hg$ aus der Lsg. verdrängt wird, um so mehr, als das $(C_6H_5)_2Hg$ sich mit neu zugefügtem $HgCl_2$ oder $HgBr_2$ leicht zu $C_6H_5HgCl(Br)$ umsetzt. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln läßt sich die Ausbeute verbessern. — Vf. haben sodann die DIMROTHsche Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2032. 2853; C. 1902. II. 112. 1037), welche in der Red. von $RHgCl$ durch alkal. $SnCl_2$ -Lsg. besteht u. nach dem Schema $2RHgCl = R_2Hg + Hg + Cl_2$ verläuft, angewandt, u. zwar in Pyridin, das die $RHgCl$ -Verbb. gut löst. Während aber C_6H_5HgCl u. $C_4H_3S \cdot HgCl$ für sich schon bei Zimmertemp. fast quantitativ zu $(C_6H_5)_2Hg$ bzw. $(C_4H_3S)_2Hg$ reduziert werden, wird aus einem äquimolekularen Gemisch beider nicht die a. Verbb. sondern nur ein Gemisch der beiden s. Verbb. erhalten. — Ebensowenig führte schließlich die Rk. von STEINKOPF (LIEBIGS Ann. 413. 310. 424. 23; C. 1917. I. 652. 1921. III. 1236), Einw. von NaJ auf Quecksilberchloridthiophene nach dem

Schema $2\text{RHgCl} + 4\text{NaJ} = \text{R}_2\text{Hg} + \text{HgJ}_2, 2\text{NaJ} + 2\text{NaCl}$, zum Ziele, denn ein äquimolekulares Gemisch von $\text{C}_4\text{H}_5\text{S}\cdot\text{HgCl}$ u. $\text{C}_4\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_3)\cdot\text{HgCl}$ lieferte nicht das a. Prod., sondern wieder ein Gemisch der beiden s. Verbh.

Die a. Verbh. vom Typus RHgR' neigen also auffallend zum Zerfall in die s. Verbh., u. zwar wird dieses Bestreben bei verschiedenen Substituenten verschieden groß sein. Dagegen sind die ebenfalls a. Verbh. vom Typus RHgX ($\text{X} = \text{Halogen}$ oder Säurerest) relativ sehr beständig, was bei gleichbleibendem R in dem Unterschied von R' u. X begründet sein muß u. sich aus der verschiedenen starken Negativität von R' bezw. X gegenüber R erklärt. Damit im Einklang steht, daß sämtliche Quecksilberjodidthiophenverbh. unter Abspaltung von HgJ_2 in die Dithienylverbh. überzugehen vermögen, wenn auch die Neigung dazu mit der Art der Substituenten wechselt, während die analogen Verbh. des viel negativeren Chlors durchaus beständig sind. — Auch das sehr unterschiedliche Verh. der Verbh. vom Typus RHgCl gegen 2 Mol. NaJ bezw. NaSCN (vgl. STEINKOPF, LIEBIGS Ann. 424, l. c.) erscheint jetzt durchaus nicht mehr so regellos wie früher. Ist R ein aliphat. (nicht negativer) oder arom. (schwach negativer) Rest, so sind die entsprechenden Jodide u. Rhodanide beständig; ist aber R der viel negativere Thierylrest, so wird nur die Dithienylverb. erhalten. Zwischen diesen beiden Extremen liegen die verschieden alkylierten Thiophenderivv., bei denen alle Rhodanide, aber nur ein Teil der Jodide beständig sind (erklärlich durch die stärkere Negativität des Rhodanrestes), indem die Alkyle je nach Art, Zahl u. Stellung die Negativität des Thieryls mehr oder weniger stark herabdrücken. Den Übergang zwischen den verschiedenen Gruppen vermittelt einerseits die 3-Methylthiophenverb., deren Rhodanid noch ganz, Jodid teilweise beständig ist, u. die 3-Äthylthiophenverb., von der auch das Rhodanid nur noch teilweise beständig ist. Der Einfluß der Stellung der Substituenten ist noch nicht durchsichtig, eine CH_3 -Gruppe in β wirkt positiver als in α , bei zwei CH_3 -Gruppen u. einer C_2H_5 -Gruppe ist es umgekehrt. (Es sei auf die Tabelle im Original verwiesen.)

Mit steigender Negativität von R muß auch die Bindung des Hg am Rest R lockerer werden. Vf. haben dies an einer Reihe von Quecksilberrhodanidverbh. einerseits u. von Quecksilberdithienyl- bezw. -diphenylverbh. andererseits bewiesen, indem sie die Geschwindigkeit der HgS -Abspaltung durch Na_2S in Pyridinlg. mit Hilfe eines eigens zu dem Zweck konstruierten einfachen Colorimeters feststellten. Es ergab sich die völlige Übereinstimmung mit den obigen Ergebnissen bei der STEINKOPFSchen Rk. — Die Annahme der verdoppelten Formel für die Verbh. RHgX u. der Konst. $\text{R}_2\text{Hg}, \text{HgX}_2$ lehnen Vf. ab. — Durch Anwendung der STEINKOPFSchen Rk. auf Diquecksilberchloridthiophene (I.) waren hochgliedrige Hetero-



ringe der Formel II., *Diquecksilberdithienylene*, zu erwarten. Vf. haben mehrere derartige Verbh. in stark verd. Pyridinlg. — in allen anderen Lösungsm. sind die Verbh. I. unl. — hergestellt. Die neuen Verbh. sind amorph, äußerst unl. u. beständig, welche Eigenschaften für Hg u. S enthaltende Ringe eigentümlich zu sein scheinen. — Obschon die Theorie für die B. von II. 4 Mol. NaJ bezw. NaSCN auf 1 Mol. I. verlangt, wurde II. auch mit nur 2 Mol. NaJ bezw. NaSCN erhalten. Offenbar wird aus dem primär gebildeten Dijodid bezw. Dirhodanid unter dem Einfluß des mit Mercurihalogenen ebenfalls Additionsprod. liefernden Pyridins

HgJ₂ bzw. Hg(SCN)₂ abgespalten. In der Tat spaltet Pyridin sogar aus I. teilweise HgCl₂ ab unter B. von III. Umgekehrt wird II. durch HgCl₂ nicht völlig zu I., sondern nur zu III. aufgespalten. Völlige Aufspaltung wird aber beim Diäthylderiv. von II. erzielt.

Versuche. *Quecksilberdiphenyl*, (C₆H₅)₂Hg. 1. Aus 5,8 g C₆H₅MgBr (1 Mol.) in 150 ccm Ä. u. 10 g C₆H₅HgCl (ca. 0,9 Mol.). Ausbeute 7,6 g = 67%. — 2. Aus 18,1 g C₆H₅MgBr in 100 ccm Ä. u. 12 g HgCl₂. Letzteres wird sehr langsam zugegeben. Am anderen Tag kurz gekocht. Ausbeute 8,5 g = 55%. — 3. Eine Lsg. von 6,2 g C₆H₅HgCl in 40 ccm Pyridin wird zu einer Lsg. von 2,5 g SnCl₂ in 5 ccm W. u. der nötigen Menge 30%ig. NaOH gegeben. Ausbeute 3,1 g = 90%. F. 124–125°. — *2,2'-Quecksilberdithienyl*, (C₆H₅S)₂Hg. Aus 6,4 g C₆H₅SHgCl in 25 ccm Pyridin u. 4 g SnCl₂ in 10 ccm W. + NaOH. Ausbeute 3 g = 90%. F. 195–196°. — *2,5,2',5'-Diquecksilberdithienylen*, C₆H₄S₂Hg₂ (II). 1. In eine Lsg. von 8 g I. in 800 ccm Pyridin wird eine Lsg. von 10 g NaJ (4 Mol.) in 800 ccm Pyridin in 6 Stdn. eingerührt. Ausbeute 2,05 g = 50%. Schm. über 330°, unl. in allen Lösungsm. — 2. Ebenso mit 2 Mol. NaJ. Ausbeute 72%. — 3. Mit 2 Mol. NaSCN. Ausbeute 24,5%. Mit 4 Mol. NaSCN betrug die Ausbeute 40%. — *2,2'-Diquecksilberchlorid-5,5'-quecksilberdithienyl*, C₆H₄Cl₂S₂Hg₂ (III). Durch Erhitzen einer Lsg. von 10 g I. in 50 g Pyridin auf 70–75° u. schließlich auf 100°. Fast weißer Körper, der über 325° schm., unl. — 2. Aus 0,2 g II. u. 0,2 g HgCl₂ in je 20 ccm Pyridin bei 30°. Die Substanz ist, obwohl vorher in Pyridin gel., jetzt darin unl. Ausbeute 0,21 g. — *3,3'-(oder 4')-Diäthyl-2,5,2',5'-diquecksilberdithienylen*, C₁₂H₁₂S₂Hg₂. Aus 2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen (vgl. STEINKOPF, LIEBIGS Ann. 428. 138; vorvorst. Ref.) u. 4 Mol. NaJ wie oben. Ausbeute 97%. Gelbliches Pulver, Zers. bei 310–315°, unl. — Wird die Verb. mit 2 Mol. HgCl₂ in Pyridin auf 35–45° erwärmt, so läßt sich der ausgefällte u. gereinigte Nd. in einen in Pyridin u. h. Nitrobenzol l. u. einen unl. Teil zerlegen. Ersterer ist 2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen, F. 296–298°. Der unl. Teil ist wahrscheinlich *Diäthyl-2,2'-diquecksilberchlorid-5,5'-quecksilberdithienyl*, C₁₂H₁₂Cl₂S₂Hg₂. — Mit 4 Mol. HgCl₂ ist die Erscheinung äußerlich zwar die gleiche, es entsteht jedoch nur Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen. — *3,4,3',4'-Tetramethyl-2,5,2',5'-diquecksilberdithienylen*, C₁₂H₁₂S₂Hg₂. Aus 2,5-Diquecksilberchlorid-3,4-thiolen u. 4 Mol. NaJ. Ausbeute 96%. Schwärzt sich bei 310°, unl. Mit HgCl₂ tritt bei 40° Lsg. ein. (LIEBIGS Ann. 430. 41–78. 12/12. [21/9.] 1922. Dresden, Organ. Lab. der Techn. Hochschule.)

LINDENBAUM.

Wilhelm Steinkopf, *Beiträge zur Frage der Konstitution des Thiophens*. (Experimentell mitbearbeitet von Halvard Augestad-Jensen u. Hans Donat.) Die für das Thiophen aufgestellten Formeln werden seinen sämtlichen Eigenschaften ebensowenig gerecht wie die verschiedenen Benzolformeln denen des Bzls. Der graduelle Unterschied zwischen Thiophen u. Bzl. muß auch in den Formeln zum Ausdruck kommen. Thiophen ist bedeutend reaktionsfähiger als Bzl., die beiden Verbb. gemeinsamen Rkk. verlaufen bei ihm intensiver, andere Rkk. zeigt das Bzl. wieder gar nicht, so die direkte Mercurierung mit HgCl₂ (STEINKOPF u. Mitarbeiter) u. die Chlorierung bzw. Bromierung nach WOHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 51; C. 1919. I. 275) mit Acetylchlor- oder -bromamid (vgl. STEINKOPF u. OTTO, LIEBIGS Ann. 424. 61; C. 1921. III. 1234). Nach der WOHL'schen Auffassung für den Verlauf dieser Rk. erscheint das Thiophen als eine ungesätt. Verb. mit mindestens einem reaktiven H-Atom. — Ein dem Acetbromamid ganz analog wirkendes Reagens fand Vf. im Bromcyan. Es liefert hauptsächlich Monobromthiophen, während mit Br₂ selbst wesentlich Dibromthiophen entsteht. Die Analogie mit dem Acetbromamid kommt darin zum Ausdruck, daß auch BrCN nur auf ungesätt. Verbb. mit einem reaktionsfähigen H-Atom einwirkt. Auch bei der

Bromierung mit BrCN sind Molekülverb. als Zwischenprodd. anzunehmen, um so sicherer, als bei positivem Verlauf im Anfang immer intensive Färbungen eintreten. So erklärt sich auch die Bromierung von Ketonen vom Typus $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$. In der erst entstehenden Molekülverb. $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} \dots \text{BrCN}$ wird infolge starker Beanspruchung der O-Valenz am Carbonylkohlenstoff Affinität frei, infolgedessen wird das C-Atom der CH_3 -Gruppe fester gebunden, wodurch deren H-Atome locker u. reaktionsfähig werden, so daß die WOHLschen Bedingungen erfüllt sind.

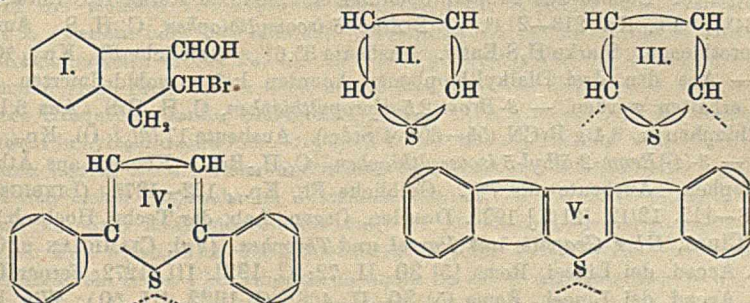
Acetessigester liefert mit Acetbromamid α -, mit BrCN dagegen γ -Bromacetessigester. Vf. nimmt an, daß Acetbromamid mit dem α -C-Atom der Doppelbindung der Enolform zur Molekülverb. zusammentritt, wodurch das an demselben befindliche H-Atom gelockert u. durch Br ausgetauscht wird. Dagegen reagiert der Acetessigester gegen BrCN in der Ketoform wie oben die Ketone, d. h. der H an der CH_3 -Gruppe wird gelockert. — *Inden* liefert merkwürdigerweise *Indenocybromid* (I). Die zunächst gebildete Molekülverb. scheint sich demnach in ein echtes Additionsprod. umzulagern u. darauf CN durch OH ersetzt zu werden. — Von den Homologen des Thiophens reagiert *2-Thiolen* recht leicht mit BrCN , die CH_3 -Gruppe begünstigt also die Rk. Das Br tritt in die andere α -Stellung, aber auch einige α, α -dialkylierte Thiophene konnten bromiert werden, woraus folgt, daß auch die β -H-Atome des Thiophens reaktionsfähiger sind als die H-Atome des Bzls. — BrCN wirkt übrigens auf Thiophen nicht nur bromierend, sondern auch cyanierend, denn dem Bromthiophen sind immer sehr geringe Mengen von Thiophennitril beigemischt. Letzteres entsteht als Hauptprod. in Ggw. von AlCl_3 (vgl. KARRER, REBMANN u. ZELLER, *Helv. chim. Acta* 2. 482; 3. 261; C. 1920. I. 568. III. 342). ClCN reagiert mit Thiophen auch unter Druck nicht, JCN liefert minimale Mengen von *Jodthiophen*.

Aus einer tabellar. Zusammenstellung geht folgendes hervor: Eine CH_3 - oder C_6H_5 -Gruppe in 2 oder zwei CH_3 -Gruppen in 2,3 oder 3,4 verstärken, höhere Alkyle in 2 oder zwei Methyle in 2,4 vermindern die Reaktionsfähigkeit des Thiophens merklich, noch erheblicher ist diese Verminderung bei zwei CH_3 - oder C_6H_5 -Gruppen in 2,5. Aber auch in diesem Falle sind die β -H-Atome noch in gewissem Grade reaktionsfähig. Cl schwächt erheblich, J etwas, während Br merkwürdigerweise verstärkt, womit das oben erwähnte verschiedene Verh. des Thiophens gegen die drei Halogenocyane übereinstimmt. Eine CO_2H -Gruppe setzt die Reaktionsfähigkeit bedeutend herab, völlig aufgehoben wird diese durch eine NO_2 -Gruppe oder wenn beide α -Stellungen durch höhere Alkyle, Halogene oder je ein Halogen u. Alkyl besetzt sind. Auffallend ist, daß das 3,4-Diphenylthiophen, obwohl beide α -Stellungen frei sind, nicht mit HgCl_2 reagiert, wohl aber das 2,5-Deriv., obwohl man das Umgekehrte erwarten sollte.

Ein Vergleich der Olefine, Thiophene u. Benzole — z. B. in ihrem Verh. gegen Halogen — zeigt, daß die Rkk. bei den Olefinen meist bei der Addition stehen bleiben, daß diese Phase jedoch bei den Thiophenen meist, bei den Benzolen stets überschritten wird, so daß schließlich nur Substitutionsprodd. entstehen. Der Unterschied wird am besten durch die THIELESchen Formeln zum Ausdruck gebracht, nach denen die Olefine freie Partialvalenzen, die Benzole nur inakt. Doppelbindungen besitzen. Für das Thiophen haben STEINKOPF u. OTTO (l. c.) Formel II. empfohlen, welche allerdings die Analogie mit dem Bzl., nicht aber den ungesätt. Charakter veranschaulicht. Wahrscheinlicher ist, daß die geringeren Partialvalenzen am S für die völlige Absättigung derjenigen des benachbarten C nicht genügen, so daß an diesem noch Affinitätsreste verbleiben, wie es Formel III zum Ausdruck bringt. Für 2,5- u. 3,4-Diphenylthiophen würden sich danach die Formelbilder IV u. V ergeben, nach denen ihr verschiedenes Verh. gegen HgCl_2 einigermaßen verständlich wird. Die Formeln geben auch eine Erklärung dafür, daß beide Diphenyl-

thiophene sich zu Sulfoxen oxydieren lassen; die 3,4-Verb. hat HINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1611; C. 1915. II. 1076), die 2,5-Verb. Vf. nach noch nicht abgeschlossenen Verss. dargestellt. Dagegen sind erneute Verss., Thiophen selbst zum Sulfoxid oder Sulfon zu oxydieren, ohne Erfolg geblieben. — Die von HINSBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 93. 302; C. 1916. II. 483) aufgestellte Thiophenformel lehnt Vf. als den Tatsachen nicht gerecht werdend ab.

Vf. berichtet anschließend noch kurz über Verss. mit Walter Kühne über den Reaktionsmechanismus der Thiophensynthese aus C_2H_2 u. Pyrit (vgl. STEINKOPF u. HEROLD, LIEBIGS Ann. 428. 123; Seite 1438), wobei reichlich Acetaldehyd entsteht. TSCHITSCHIBABIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 703; C. 1916. I. 920), der letzteren auch aus C_2H_2 u. H_2S (+ Al_2O_3) neben Thiophen u. dieses auch aus Acetaldehyd u. H_2S (+ Al_2O_3) erhalten hat, hat die Frage aufgeworfen, ob bei den C_2H_2 -Rkk. der Acetaldehyd etwa stets das primäre Prod. sei. Vf. erhielten durch Überleiten von A. über Pyrit bei 500° hauptsächlich H_2 , H_2S , Acetaldehyd, CO, CH_4 , dagegen nur Spuren von C_2H_2 u. kein Thiophen. Acetaldehyd, bei 300° über Pyrit geleitet, gab weder C_2H_2 noch Thiophen noch H_2S ; bei 400° neben H_2S sehr wenig C_2H_2 , aber kein Thiophen. Die B. des Thiophens aus C_2H_2 u. Pyrit geht demnach nicht über die Acetaldehydstufe, sondern verläuft direkt.



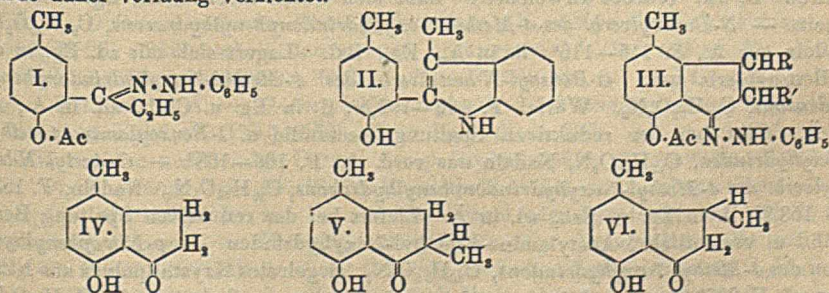
Versuche. *Bromthiophen*, C_4H_3BrS . Aus 20 g Thiophen u. 35 g BrCN ($45-50^\circ$, 12 Stdn.). Mit verd. NaOH kochen u. mit Dampf dest. Das übergegangene Prod. wird mit HAHNSchem Aufsatz fraktioniert. Ausbeute 17,3 g = 45%. Kp. $151-151,5^\circ$. Aus den höher sd. Anteilen wird 4,6 g *Dibromthiophen* (vgl. unten) gewonnen. — *Jodthiophen*, C_4H_3JS , entsteht in sehr kleiner Menge aus Thiophen u. JCN. Nadelchen aus A., F. 227° . — *Dibromthiophen*, $C_4H_2Br_2S$. Aus gleichen Mengen Bromthiophen u. BrCN ($90-100^\circ$, 10 Stdn.). Ausbeute 34%. Kp. $195-205^\circ$. — *Bromthiotolen*, C_8H_7BrS . Aus 10 g 2-Thiotolen u. 15 g BrCN (40° , 4 Stdn.). Ausbeute 4,4 g. Kp. $173-177^\circ$. — γ -*Bromacetessigester* entsteht aus gleichen Teilen Acetessigester u. BrCN ($90-100^\circ$, 8-9 Stdn.) u. fraktionierte Dest. des Prod. im Vakuum. Identifiziert als Amidthiazyllessigester, F. $92-93^\circ$ (vgl. HANTZSCH u. STEUDE, LIEBIGS Ann. 261. 28). — *Brommalonester*. Aus 32 g Malonester u. 24 g BrCN ($100-110^\circ$, 11 Stdn.). Die Hauptfraktion (19,3 g) sd. unter 17 mm bei $120-126,5^\circ$. Identifiziert als Dicarbintetracarbonsäureester, F. $57-57,5^\circ$ (vgl. BLANK u. SAMSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 860; C. 99. I. 1018). — *o*-*Bromacetophenon*. Aus 15 g Acetophenon u. 15,6 g BrCN ($110-115^\circ$, 10 Stdn.). Die Hauptfraktionen, $156-158^\circ$ unter 35 mm u. $167-176^\circ$ unter 38 mm, erstarren durch Einimpfen. F. 50° aus verd. A. Ausbeute 7,7 g = 31%. — *o*-*Bromacetothienon*. Aus gleichen Teilen 2-Acetothienon u. BrCN ($90-100^\circ$, 10 Stdn.). Die Hauptfraktion, $130-134^\circ$ unter 3 mm, welche noch einen bromreicheren Körper enthält, gibt mit Anilin in A. 2-Acetothienonanilid, $C_{12}H_{11}ONS$, Platten aus Bzn., F. $80-81^\circ$. — *p*-*Bromphenol*. Aus 7 g Phenol u. 9,6 g BrCN ($90-100^\circ$, 10 Stdn.).

F. 64°. Ausbeute sehr gering. — *Indenoxybromid* (I). Aus 29 g Inden u. 45 g BrCN (80–90°, 12½, Stdn.). Aus Bzn. Nadeln, F. 129–129,5° (vgl. POPE u. READ, Journ. Chem. Soc. London 99. 2072; C. 1912. I. 249). — *5-Äthyl-2-propiothienon*, C₉H₁₂OS. Aus je 22,5 g 2-Äthylthiophen u. Propionylchlorid u. 1 g P₂O₅ (90–100°, 6 Stdn.; 115–125°, 6 Stdn.; 135–140°, 3 Stdn.). Ausbeute 6,8 g = 20%. Obstartig riechendes Öl, Kp.₁₉, 137–138°. *Semicarbazon*, C₁₀H₁₅ON₃S, F. 195–196° aus A., ll. in Eg, swl. in W., Ä., Bzn., Bzl., Chlf. — *5-Propyl-2-propiothienon*, C₁₀H₁₄OS. 1. Aus je 10 g 2-Propylthiophen u. Propionylchlorid in 50 g CS₂ u. 15 g AlCl₃ in 100 g CS₂ (45–50°, 10 Stdn.). Ausbeute 5,2 g = 36%. — 2. Aus je 22 g der Komponenten u. 1 g P₂O₅ (90–100°, 7 Stdn.; 140°, 4 Stdn.; 150–160°, 5 Stdn.). Ausbeute 11,4 g = 35,5%. Öl, Kp.₁₃, 137–138,5°. Dies Prod. ist reiner wie das unter 1. — *Semicarbazon*, C₁₁H₁₇ON₃S, Prismen aus A., F. 174–175°, ll. in h., wl. in k. A., Ä., Bzn. — *5-Isoamyl-2-acetothienon*, C₁₁H₁₆OS. Aus 39,7 g 2-Isoamylthiophen, 40 g CH₃COCl, 1 g P₂O₅ (60–70°, 8 Stdn.; 120–140°, 9 Stdn.). Ausbeute 16,9 g = 33%. Obstartig riechende Fl., Kp.₁₃, 149–151°. *Semicarbazon*, C₁₂H₁₉ON₃S, Blättchen aus A., F. 212°. — *2-Äthyl-5-propylthiophen*, C₉H₁₄S. Durch Red. des Äthylpropiothienons nach CLEMMENSEN bei 70–80°. Dabei wird etwas H₂S gebildet. Ausbeute 43%. KW-stoffartig riechende Fl., Kp. 196–197°. — *2,5-Dipropylthiophen*, C₁₀H₁₆S. Ebenso aus Propylpropiothienon. Ziemlich starke H₂S-Entw. Ausbeute 34%. Fl., Kp. 213–214°. — *2-Äthyl-5-isoamylthiophen*, C₁₁H₁₈S. Aus Isoamylacetothienon. Starke H₂S-Entw. Ausbeute 35,6%. Gelbliche Fl., Kp.₁₂, 103,5–106,5. — Aus den drei Dialkylthiophenen konnten keine wohldefinierten HgCl-Verbb. erhalten werden. — *3-Brom-2,5-dipropylthiophen*, C₁₀H₁₅BrS. Aus 3,1 g Dipropylthiophen u. 3,4 g BrCN (55–60°, 4 Stdn.). Ausbeute 17,5%. Öl, Kp.₁₀, 130–132,5°. — *3-(4)-Brom-2-äthyl-5-isoamylthiophen*, C₁₁H₁₇BrS. Ebenso aus Äthylisoamylthiophen. Ausbeute nur 7%. Gelbliche Fl., Kp.₁₄, 122–127°. (LIEBIGS Ann. 430. 78–112. 12/12. [21/9.] 1922. Dresden, Organ. Lab. der Techn. Hochsch.) LB.

B. Ciusa, Über Graphite aus Pyrrol und Thiophen. (Vgl. CIAMICIAN u. CIUSA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30 II. 72; C. 1921. III. 1272; ferner CIUSA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30 II. 468; C. 1922. III. 50.) Wie bereits mitgeteilt, spaltet *Tetrajodpyrrol* beim Erhitzen auf 150–200° unter B. einer Verb. C₄NHJ_{4n}, die — wie nunmehr festgestellt wurde — durch Erhitzen auf beginnende Rotglut das letzte J-Atom abgibt u. eine Verb. (C₄NH)_n, den gesuchten *Pyrrolgraphit*, liefert. Schwarze Schüppchen vom Aussehen des Graphits. Die entsprechende Verb. aus *Tetrajodthiophen*, (C₄S)_n, der *Thiophengraphit* konnte in analoger Weise bereitet werden. Die von PAULY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3129; C. 1913. II. 1961) nach dem gleichen Verf. aus Tetrajodimidazol erhaltene Substanz (C₃N₂)_n wäre demnach als *Imidazolgraphit* zu bezeichnen. Um auch zu der analogen Verb. des Furans zu gelangen, hat Vf. das *Tetrajodfuran* dargestellt. Es schm. bei 145°, beginnt von 160° an J abzuspalten u. zers. sich bei 262° unter B. einer schwarzen graphitähnlichen M., die noch nicht näher untersucht worden ist. Gazz. chim. ital. 52 II. 130–31. Sept. [Mai.] 1922. Bologna.) OHLE.

K. v. Auwers, E. Hilliger † und E. Wulf, Über die Wanderungsfähigkeit (von Säureresten in den Acylderivaten der Phenylhydrazone von Oxyketonen. Vf. haben die früheren Unterss. (LIEBIGS Ann. 365. 278; C. 1909. I. 1862) mit dem nächst höheren Homologen des damals untersuchten Acetophenonderiv., mit dem *o-Propio-p-kresol* wieder aufgenommen. Es gelang zunächst auf keine Weise eine O-Acylverb. vom Typus I. darzustellen. Aus dem entsprechenden p-Nitrophenylhydrazon konnte eine sehr zersetzliche O-Benzoylverb. erhalten werden. Schließlich konnte, durch Kondensation der Komponenten bei Ggw. geringer Mengen von Mineralsäure auch die *O-Benzoylverb. I.* dargestellt werden. Ein Umlagerungsvers. durch Kochen mit Eg. lieferte u. a. β-Acetyl-α,α-benzoylphenylhydrazin; eine Wan-

derung des Benzoyls von O zum N hatte also stattgefunden. Daneben war entstanden die O-Benzoylverb. des α , p -Kresyl- β -methylindols (II.), die auch durch direktes Erwärmen des Propiokresolphenylhydrazons mit Benzoylchlorid viel bequemer erhalten wird. Eine derartige B. von Indolderivv. scheint auf besondere Fälle beschränkt zu sein; sie trat z. B. bei dem gewöhnlichen Acetophenonphenylhydrazon nicht ein. Das Hauptergebnis dieser Verss. war, daß unter geeigneten Bedingungen der Säurerest vom O zwar auch am Äthyl vorbei zum N der Seitenkette gelangen, daß aber diese Rk. durch Nebenrkk., stark zurückgedrängt werden kann. Um festzustellen, ob eine bestimmte räumliche Einstellung der Seitenkette die Wanderung der Acylgruppe in Verbb. vom Typus I. verhindert bzw. erleichtert, wurde die O-Acylverb. der betr. o-Oxyhydrindonphenylhydrazone (III.) geprüft, da hier das störende Radikal (C_2H_5 in Formel I) in einer Lage festgehalten wird, in der es den Weg zwischen O u. N nicht versperren kann. Gleichzeitig mußte sich ergeben, ob überhaupt ein Säurerest von einem Ring zum anderen springen kann. Der Nachweis der Struktur dieser O- bzw. N-Acylderivv. gelang nur mit ziemlichen Schwierigkeiten. Die Unters. hat im wesentlichen 2 Ergebnisse von allgemeinerem Interesse gezeitigt. 1. Die Tatsache, daß die O-Acetylverb. vom 4-Methoxyhydrindonphenylhydrazon (III., R u. R' = H) sich mit größter Leichtigkeit in die isomere N-Acetylverb. umlagern läßt, während dies bei Verbb. vom Typus I. garnicht oder nur sehr schwer möglich ist, macht es wahrscheinlich, daß hier die Seitenkette in der Tat bis zu einem gewissen Grade in der in der Formel I. gegebenen Lage festgehalten wird u. daß die Lage der Seitenkette das ausschlaggebende Hindernis für die Umlagerung bildet. Die gleiche Ursache bewirkt, daß sich die Phenylhydrazone der Oxyhydrindone im allgemeinen weit leichter am N acylieren lassen, als die Phenylhydrazone der monocycl. o-Oxyketone. 2. Während es bei den bisher besprochenen Tatsachen möglich ist, mit Hilfe unserer Strukturformeln zu einer annehmbaren Deutung der Beobachtungen zu gelangen, ist dies nicht der Fall hinsichtlich der Feststellung, daß in zwei Fällen Wanderung eines Säurerestes vom N der Phenylhydrazingruppe an das O des phenolischen OH eintritt, die allen bisherigen Beobachtungen widerspricht. Hier scheitern alle Deutungsverss. an dem widerspruchsvollen Verh. der einzelnen ähnlich gebauten Acylderivv. So wandert bei den Verbb. III., in denen R u. R' = H ist, der Essigsäurerest vom O zum N, der Benzoesäurerest aber vom N zum O. Andererseits wandert der Benzoesäurerest, ebenso wie in dem eben erwähnten Falle, vom N zum O, wenn in der Formel III. R = H u. R' = CH_3 ist, dagegen umgekehrt vom O zum N, wenn R = CH_3 u. R' = H ist. Auf die Aufstellung irgendwelcher Hypothesen wurde daher vorläufig verzichtet.



Versuche. Acetylverb. des o-Propio-p-kresols, $C_{11}H_{14}O_2$. Nadeln aus PAc. F. 58°, ll. in A., Ä. Eg., Bzl. Liefert mit Phenylhydrazin unter Abspaltung des Acetyl das Phenylhydrazon des o-Propio-p-kresols, $C_{15}H_{18}ON_2$. Bräunliche Nadeln oder Blättchen aus A. oder Lg. F. 146°, ll. in Ä. u. Bzl., zll. in A. u. Eg. —

Benzoylverb. des Propiokresols, $C_{17}H_{16}O_3$. Prismen aus A., F. 97°, ll. in Bzl. u. Eg., zll. in Ä. — *Oxim des Propiokresolbenzoesäureesters*, $C_{17}H_{17}O_3N$. Quadrat. Prismen aus CH_3OH . F. 138—138,5°, ll. in den üblichen organ. Lösungsmm. Die Acetylverb. des Propiokresols liefert das Oxim des freien Propiokresols. — *Anil des Propiokresols*, $C_{18}H_{17}ON$. Gelbe Nadeln aus A., F. 106—107°, ll. in Ä. u. Bzl., zll. in Eg., von verd. Mineralsäuren zerlegt. Anile des Essigsäure- oder Benzoesäureesters konnten nicht erhalten werden. — *p-Nitrophenylhydrason des Propiokresols*, $C_{18}H_{17}O_3N_2$. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 187—188°, wl. in Ä. u. Bzl., zll. in h. A. u. Eg. Die Acetylverb. des Propiokresols spaltete auch bei der Rk. mit Nitrophenylhydrasin Acetyl ab. — *p-Nitrophenylhydrason des Propiokresolbenzoesäureesters*, $C_{23}H_{21}O_4N_2$. Gelbe Nadeln oder Prismen aus A. F. 159—160° bei schnellem Erhitzen, ll. in Bzl. u. Eg., wl. in Ä. Umlagerung gelang nicht. — *O-Benzoylverb. des o-Propio-p-kresolphenylhydrasons*, $C_{28}H_{22}O_2N_2$ (I). Prismen aus A., F. 92°, ll. in Ä., Eg., Bzl. Liefert bei der reduktiven Spaltung Anilin u. *N-Benzoyl-o-aminopropyl-p-kresol*, $C_{17}H_{16}O_2N$, Nadeln (Drusen) aus verd. CH_3OH , F. 145—146°, ll. in den üblichen organ. Lösungsmm. Das *N-Benzoylphenylhydrason des Propiokresols* konnte nicht erhalten werden. — *O-Benzoylverb. des α -3-Methyl-6-oxyphenyl- β -methylindols*, $C_{23}H_{16}O_2N$. (Analog II). Nadeln aus A. + Bzl., F. 176°, ll. in Bzl., zll. in Ä. u. Eg., wl. in A., unl. in Säuren u. Alkalien, gibt kein Pikrat u. keine Fichtenspank. Das freie *α -3-Methyl-6-oxyphenyl- β -methylindol* (II) bildet gelbrote Nadeln aus verd. A. F. 145—146°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm. (*Benzoylphenylhydrason des Acetophenons*, $C_{21}H_{18}ON_2$. Nadeln aus A. F. 125,5°, ll. in Ä., Eg., Bzl.)

4-Methyl-7-oxyhydrindon-1 (IV). Nadeln. F. 110—111°. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{12}O_2$. Nadeln aus Lg. F. 107°, ll. in A., Eg., Chlf., Bzl., zwl. in Ä. — *O-Acetylverb. des 4-Methyl-7-oxyhydrindonphenylhydrasons*, $C_{18}H_{15}O_2N_2$ (III., R. u. R' = H). Aus vorst. Acetylverb., nicht aber durch Acetylierung des freien Oxyhydrindonphenylhydrasons. Schwach gelbliche rhomb. Krystalle aus Xylol, F. 226°, swl. in den üblichen Lösungsmm., gibt in A. mit $FeCl_3$ keine Farbkr. — *N-Acetylverb. des 4-Methyl-7-oxyhydrindonphenylhydrasons*, $C_{13}H_{10}O_2N_2$. Prismen aus verd. CH_3OH . F. 130—131°, ll. in A., Eg., Bzl., $FeCl_3$ gibt in A. schmutzig blaugrüne, in konz. H_2SO_4 keine Färbung. — *O,N-Diacetylverb. des 4-Methyl-7-oxyhydrindonphenylhydrasons*, $C_{20}H_{16}O_4N_2$. Nadeln aus CH_3OH , F. 132,5°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl. Gibt bei der reduktiven Spaltung anscheinend neben Acetanilid *1-Acetylamino-4-methyl-7-oxyhydrinden*¹⁾, F. 158°. — *Benzoylverb. des 4-Methyl-7-oxyhydrindons*, Krystalle aus CH_3OH , F. 124—125°. — *O-Benzoylverb. des 4-Methyl-7-oxyhydrindonphenylhydrasons*, $C_{23}H_{20}O_2N_2$. Schwach gelbgefärbte rhomb. Krystalle aus Bzl. + Nitrobenzol. F. 247° (vorher Erweichen). Läßt sich durch Kochen mit Eg. nicht umlagern. — *N-Benzoylverb. des 4-Methyl-7-oxyhydrindonphenylhydrasons*, $C_{28}H_{23}O_2N_2$. Nadeln aus A., F. 115—116°, ll. in Ä., Eg., Bzl. Lagert sich mit sd. Eg. in die *O-Benzoylverb.* um. — *O-Benzoyl-N-acetylverb. des 4-Methyl-7-oxyhydrindonphenylhydrasons*, $C_{25}H_{22}O_3N_2$. Würfel, F. 192—192,5°, ll. in Eg. u. Chlf., zll. in A., wl. in Ä. Gibt bei der reduktiven Spaltung Acetanilid u. *1-Benzoylamino-4-methyl-7-oxyhydrinden*, $C_{17}H_{17}O_2N$, Nadeln aus verd. A., F. 166—168°. — *O-Acetyl-N-benzoylverb. des 4-Methyl-7-oxyhydrindonphenylhydrasons*, $C_{25}H_{22}O_3N_2$. Nadeln, F. 152,5 bis 153,5°, ll. in Eg. u. Bzl., wl. in Ä. Liefert bei der reduktiven Spaltung Benz-anilid u. vermutlich *1-Acetylamino-4-methyl-7-oxyhydrinden*. — *p-Nitrophenylhydrason des 4-Methyl-7-oxyhydrindons*, $C_{16}H_{15}O_2N_2$, ziegelrotes Krystallpulver aus Nitrobenzol, F. 298° (Zers.), swl. in den meisten Lösungsmm. — *O-Acetylverb.*, $C_{18}H_{17}O_2N_2$, gelbes Krystallmehl aus Nitrobenzol, F. 264—265° (Zers.). — *O-Benzoylverb.*, $C_{22}H_{19}O_2N_2$,

¹⁾ Hier, wie bei allen 1-Aminoverbb. u. deren Derivv. steht im Original irrtümlich -hydrindon. D. Ref.

gelbes Krystallmehl, F. 299° (Zers.) swl. — *Anil des 4-Methyl-7-oxihydrindons*, $C_{16}H_{16}ON$. Gelbe Nadeln aus A., F. 88—89°, ll. in Ä., Eg., Bzl. Konz. H_2SO_4 löst grün, $FeCl_3$ gibt in A. blaugrüne Färbung. — *Oxim des 4-Methyl-7-oxihydrindons*, $C_{10}H_{11}O_2N$. Nadeln mit Bzl., F. 140°, ll. in A., Ä., Eg., Chlf. — Chlorhydrat, wl. Nadeln. — *Dibenzoylverb. des Oxims*, $C_{24}H_{19}O_4N$. Nadeln aus Bzl., F. 186,5 bis 187,5°, ll. in Eg., zll. in A. u. Bzl., wl. in Ä. — *1-Amino-4-methyl-7-oxihydrinden*. Aus dem Oxim oder Phenylhydrazon durch Red. Das freie Amin konnte noch nicht sicher erhalten werden. F. 112° (?). — *Dibenzoylverb.*, $C_{24}H_{21}O_2N$. Nadeln aus Bzl., F. 150°, ll. in Eg., zll. in A., wl. in Ä. — *Phenylhydrazon des 4-Methyl-7-methoxyhydrindons*, $C_{17}H_{18}ON_2$. Gelbliche Rhomboeder aus CH_3OH . Schuppen aus A., F. 150—152° (vorher Erweichen), unbeständig, ll. in A., Eg., Bzl., zll. in Ä. u. CH_3OH . — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{17}O_3N_3$. Orangegelbe Nadelchen aus A., F. 215°, ll. in Bzl., zll. in A., Eg., Chlf., wl. in Ä. — *Methylphenylhydrazon des 4-Methyl-7-oxihydrindons*, $C_{17}H_{18}ON_2$. Gelbliche Prismen aus CH_3OH , F. 83 bis 85°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm.

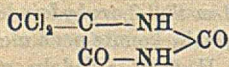
2,4-Dimethyl-7-oxihydrindon (V.). Aus p-Kresol- α -bromisobuttersäureester u. $AlCl_3$ bei 135°. — *Phenylhydrazon des Dimethyloxyhydrindons*, $C_{17}H_{18}ON_2$. Nadeln aus A., F. 136,5°, ll. in Bzl., zll. in Eg., wl. in Ä. — *Acetylverb. des Dimethyloxyhydrindons*, $C_{18}H_{14}O_3$. Nadeln aus A., F. 91,5—92°, ll. in Ä., Eg., Bzl. — *O-Acetylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Gelbliche rhomb. Tafeln aus Bzl., F. 184,5 bis 185,5°, wl. in A., Ä., Eg. Die N-Acetylverb. konnte nicht erhalten werden. — *Benzoylverb. des Dimethyloxyhydrindons*, $C_{18}H_{16}O_3$. Nadeln aus A., F. 113°, ll. in Ä., Eg., Bzl. — *O-Benzoylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{24}H_{22}O_2N_2$. Gelbliche rhomb. Tafeln aus Toluol, F. 232°, swl. in den meisten Lösungsmm. — *O-Benzoyl-N-acetylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{26}H_{24}O_2N_2$. Gelbliche Prismen aus A., F. 171°, ll. in Eg., wl. in Ä. u. Bzl. — *N-Benzoylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{24}H_{22}O_2N_2$. Spieße aus A., F. 133—135°, ll. in Eg. u. Bzl., wl. in Ä. Lagert sich beim Kochen mit A. u. Eg. teilweise in die O-Benzoylverb. um.

3,4-Dimethyl-7-oxihydrindon (VI.). Analog dem 2,4-Dimethylderiv. — *Phenylhydrazon des Dimethyloxyhydrindons*, $C_{17}H_{18}ON_2$. Blättchen aus Bzl., F. 166,5 bis 167,5°, ll. in Eg., wl. in A. u. Ä. — *Acetylverb. des Dimethyloxyhydrindons*, $C_{18}H_{14}O_3$. Prismen aus A., F. 135°, ll. in Eg. u. Bzl., wl. in Ä. — *O-Acetylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Gelbliche Nadeln aus Bzl. + Nitrobenzol, F. 210 bis 211°, wl. in den meisten Lösungsmm., zll. in sd. Eg., ca. 1% in sd. A. Die Umlagerung mit sd. Eg. scheint Diacetylverb. zu geben, die N-Acetylverb. des Phenylhydrazons konnte nicht erhalten werden. — *Benzoylverb. des Dimethyloxyhydrindons*, $C_{18}H_{16}O_3$. Monokline Prismen aus A., F. 106°, ll. in Eg. u. Bzl., wl. in Ä. — *O-Benzoylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{24}H_{22}O_2N_2$. Gelbliche Prismen aus Xylol, F. 221—222°, swl. in den meisten Lösungsmm. Liefert mit sd. Eg. *N-Benzoylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{24}H_{22}O_2N_2$. Nadeln aus A., F. 147—148,5°, ll. in Eg. u. Bzl., wl. in Ä. — *O-Acetyl-N-benzoylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{26}H_{24}O_2N_2$. Nadeln aus Xylol, F. 176,5—177°, ll. in Eg., zll. in Bzl., wl. in A. u. Ä. — Im Anhang werden noch einige Derivv. des *p-Oxyhydrindons* (v. AUWERS, HILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2413; C. 1916. II. 1151) beschrieben: *Benzoylverb.*, $C_{18}H_{16}O_3$. Krystallpulver aus Bzl. + Nitrobenzol oder Pyridin + A., swl. in den meisten Lösungsmm. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{14}ON_2$. Braune Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 165—166°, zll. in A. — *O-Benzoylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$. Bräunliche Blättchen aus A., F. 180—181°, ll. in Bzl. u. Eg., wl. in A. u. Ä. — *N-Benzoylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$. Krystallpulver aus A., F. 227°, ll. in Eg., wl. in Ä. u. Bzl. (LIEBIGS Ann. 429. 190—246. 12/10. [27/4.] 1922. Greifswald u. Marburg.)

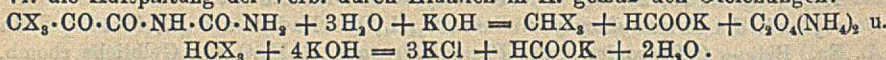
POSNEE.

M. Garino, Über trihalogenierte Pyurine. Das Verf. von GENVESSE (Bull.

Soc. Chim. Paris [3] 7. 83) zur Darst. von *Dichlorbrenztraubensäure* aus Brenztraubensäure u. SO_2Cl_2 liefert die besten Ausbeuten bei 50° ; Versuchsdauer 15 Min. F. der wasserfreien Säure 57° , der mit $\frac{1}{2}$ Mol. W. krystallisierenden $78-79^\circ$, der mit 1 Mol. W. krystallisierenden 119° . Mit Harnstoff kondensiert sich die Dichlorbrenztraubensäure in Ggw. von konz. H_2SO_4 bei 100° in ca. 3 Stdn. zum *Dichlorpyrureid*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$, von nebenstehender Konst., das bereits während des Vers. auskrystallisiert. Es sublimiert bei ca. 170° unzersetzt, F. 286° . Ist durchweg swl.,



am leichtesten in A.; l. in Alkalien. Durch Einleiten von Cl_2 in eine wss. Suspension des Ureids bei 100° erhält man das *Trichlorpyrurin*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_3 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, aus W. weiche Blättchen vom F. 242° (Zers.). Von verd. Alkalien wird es in der Wärme unter B. von CHCl_3 zers., deren Rkk. daher die Substanz zeigt. — *Dichlorbrompyrurin*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}$, analog dargestellt, krystallisiert aus W. in Schuppen vom F. 236° (Zers.), ll. im w. A., wl. in Ä., unl. in Bzl., PAe., CCl_4 . Zers. sich bereits beim Kochen mit W. — *Chlordibrompyrurin*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{ClBr}_2$, aus *Dibrompyrurin* u. Cl_2 , aus W. Blättchen vom F. 238° (Zers.); noch weniger l. als die vorstehende Verb. Zers. sich mit W. bei 65° . — *Dichlorjodpyrurin*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2\text{J}$, dargestellt aus dem Dichlorureid mit J in Ggw. von 2%ig. HJ u. CCl_4 bei 78° , aus A. gelbliche Krystalle, die bereits bei 150° Joddämpfe entwickeln; F. 230° (Zers.). Auch durch sd. W. Zers. Zur Halogenbest. verwendet Vf. die Aufspaltung der Verb. durch Alkalien in A. gemäß den Gleichungen:



Nach 3-std. Kochen unter Rückfluß dest. man den A. in Ggw. eines Stückchens Zn (zur Red. geringer Mengen etwa gebildeten Hypojodits) ab, säuert mit H_2SO_4 an, fügt Eisenammoniumsulfat hinzu u. dest. das entbundene J ab, das in üblicher Weise titriert wird, wie das Cl im Rückstand. — *Dibromjodpyrurin*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2\text{J}$, am Licht gelb werdende Krystalle vom F. 197° (Zers.; Jodabspaltung schon von 105° an), ll. in sd. A., wl. in W. u. Ä. Die wss. Lsg. zers. sich bei 60° . Mit wss. Alkali entsteht Dibromjodmethan. (Gazz. chim. ital. 52. II. 207—20. Okt. [Juni.] 1922. Genua.)

OHLE.

M. Garino und E. Zunini, *Darstellung und Eigenschaften der Trijodbrenztraubensäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. dieser Säure ist infolge ihrer großen Empfindlichkeit mit Schwierigkeiten verknüpft. Am besten eignete sich die *Jodierung der Brenztraubensäure* mit nascerendem J durch Einleiten eines Stromes HJ in eine Lsg. von Brenztraubensäure u. HJO_3 bei 40° . Die Rk. wird unterbrochen, wenn ca. $\frac{1}{3}$ der für *Trijodbrenztraubensäure* erforderlichen J-Menge zugeführt worden ist, da ein Überschuß freien Jods die *Trijodbrenztraubensäure* leicht in *Jodoform* u. *Oxalsäure* spaltet. Die Säure ist in W. ll., zers. sich aber allmählich unter Abscheidung von CHJ_3 . Ggw. von HJO_3 vermindert die Empfindlichkeit. Die *Trijodbrenztraubensäure*, $\text{C}_3\text{HO}_3\text{J}_3$, bildet citronengelbe Krystalle vom F. ca. 97° (Zers.) ll. in A. u. Ae., swl. in CCl_4 . (Gazz. chim. ital. 52. II. 220—25. Okt. [Juni.] 1922. Genua.)

OHLE.

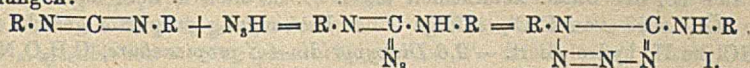
M. Garino und I. Muzio, *Darstellung von Chlorbromjodpyrurin*. (Vgl. vorst. Ref.) Die *Monochlorbrenztraubensäure* läßt sich nach dem Verf. von GENYRESSE krystallisiert erhalten, wenn man einen Überschuß von Brenztraubensäure anwendet, bei Zimmertemp. arbeitet u. Feuchtigkeit sorgfältig ausschließt. Reaktionsdauer 48 Stdn. Das Prod. erstarrt im Exsiccator krystallin. Die wasserfreie Säure wird aus Aus. + PAe. umkrystallisiert; F. 45° ; sehr hygroskop. Aus W. rhomboedr. Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser. Vom F. 55° , zers. sich von 122° an. Unl. in Chlf., Bzl., CCl_4 . In der Kälte mit AgNO_3 kein Nd., in der Wärme Nd. von AgCl , beim Kochen Ausscheidung von metall. Ag. — *Chlorbrombrenztraubensäure*, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{ClBr}$,

F. 111° (Zers.), unl. in k. W., PAe., Lg., wl. in Bzl. u. Chlf., ll. in Aceton u. A. Beim Kochen mit W. Entw. nitrosor Gase, auch mit anderen Solventen in der Hitze Zers. Die farblose Lsg. in H₂SO₄ wird mit Phenol in der Wärme smaragdgrün. An der Luft ist die Substanz lange Zeit haltbar, im geschlossenen Gefäß tritt dagegen schnelle Zers. ein. Selbst schwache Basen wie NH₃ (6-n.) zerreißen die C-Kette schon bei 0° unter B. von *Methylaminoglyoxim*, CH₃·C(=NOH)·C(=NOH)·NH₂ u. *Benzamid*. — *β-Methylbenzoylglyoxim*, C₁₀H₁₀O₃N₂, aus A. Prismen vom F. 193–194° (Zers.), aus W., verd. A. oder Toluol Blättchen, außerdem ll. in Ä. u. Aceton, unl. in Bzl., Chlf., Lg. Löst sich in Alkalien mit goldgelber Farbe, in H₂SO₄, ohne, auch bei 100°, von ihr verändert zu werden. Die wss. Lsg. greift bei 100° metall. Ni, Co, Cu u. Fe lebhaft an. — Ni-Salz, (C₁₀H₉O₃N₂)₂Ni, amorpher Nd., in der Kälte gefällt, hellgelb, in der Wärme rotbraunes Pulver, aus Bzl. blutrote, abgeplattete Nadeln vom F. 258°, Zers. bei 260°, unl. in W., Lg., swl. in A., Ä., Aceton, in k. Bzl. u. Chlf. Verd. Essigsäure zerlegt es in der Kälte nicht, aber beim Kochen; 20%₀ig. NaOH löst es allmählich mit orangeroter Farbe u. Abscheidung von Ni(OH)₂. — Cu-Salz, (C₁₀H₉O₃N₂)₂Cu, kaffeebraunes Pulver vom F. 201° (Zers.), durchweg unl., ll. in 20%₀ig. NaOH mit grünlichbrauner Farbe unter Zers.; gegen verd. Essigsäure auch in der Wärme ziemlich beständig. — Co-Salz, (C₁₀H₉O₃N₂)₂Co, braunviolettes Pulver, das bei 300° noch nicht schm.; gibt mit verschiedenen organ. Solventen kolloidale Lsgg., l. mit gelbbrauner Farbe in Alkalien; wird von verd. Essigsäure auch in der Wärme kaum angegriffen. — Das entsprechende *Co-Salz des Dimethylglyoxims*, (C₄H₇O₂N₂)₂Co, bildet sich nur beim langen Erwärmen einer wss. Lsg. des Dioxims mit metall. Co auf dem Wasserbad. (Durch Fällung entsteht stets das Salz des dreiwertigen Co.) Kaffeebraunes Pulver mit violetter Reflex, das sich bei ca. 200° ohne zu schm. zers. — *Diacetylverb. des Methylbenzoylglyoxims*, C₁₄H₁₄O₆N₂, Prismen vom F. 68° (die trübe Schmelze wird erst bei 100° klar). Verwandelt sich im Exsiccator über H₂SO₄ in eine opake, viscose M., die nach Umlösen aus A. wieder Prismen vom F. 68° liefert. Unl. in W., PAe., Lg. Bei der Verseifung mit 20%₀ig. NaOH erhält man das *β-Dioxim* zurück, nicht das Furazan (vgl. Diacetylverb. des *α-Dioxims*). — *Dibenzoylverb.*, C₂₄H₁₈O₆N₂, aus Chlf. Prismen vom F. 220–221° (Zers.), unl. in W. u. Lg., swl. in A., Ä., Aceton. — *Methylbenzoylfuroxan*, C₁₀H₈O₃N₂, aus A. lange Nadeln vom F. 70°, unl. in W., sonst l. Bei der Red. mit Zn-Staub u. Eg. wird *β-Methylbenzoylglyoxim* regeneriert, reagiert selbst bei 100° nicht mit NH₃, mit 20%₀ig. NaOH bereits in der Kälte völlige Zers. — *α-Trioxim des Methylphenyltriketons*, C₁₀H₁₁O₃N₃, aus W. prismat. Nadeln vom F. 204° (Zers.), ll. in A., Ä., Aceton, sonst fast unl., farblos l. in Alkalien, NH₃, H₂SO₄. Die wss. Lsg. löst metall. Ni, Co, Cu u. Fe. — Ni-Salz, (C₁₀H₁₀O₃N₂)₂Ni, orangefelbes Pulver, das sich bei ca. 220° zers., ohne zu schm., ll. in Aceton, unl. in W., sonst in Spuren l., in 20%₀ig. NaOH rotbraun l. Wird von 50%₀ig. Eg. nur langsam zerlegt. — *Triacetylderiv.*, C₁₅H₁₇O₆N₃, aus Lg. Prismen vom F. 111°, ll. in A., Chlf., sd. Bzl. u. Aceton, unl. in W. u. Ä. — *β-Trioxim des Methylphenyltriketons*, C₁₀H₁₁N₃O₃, aus verd. A. oder W. Nadeln vom F. 196° (Zers.), ll. in A., Ä., Aceton, unl. in Bzl., Chlf., Lg. Seine wss. Lsg. löst schnell metall. Fe, langsam Ni, während Co u. Cu nicht angegriffen werden. — Ni-Salz, (C₁₀H₁₀N₃O₃)₂Ni, aus wss. Lsg. gefällt gelbe, amorphe Flocken, aus A. orangerote Blättchen vom F. 236° (Zers.), unl. in W., Bzl., Lg., wl. in Ä., Chlf., Aceton; l. in Alkalien mit orangegelber Farbe, wird von verd. Essigsäure langsam angegriffen. — *Triacetylverb.*, C₁₆H₁₇O₆O₂, aus A. Prismen vom F. 107°, ll. in sd. A., Aceton, Chlf., Bzl., wl. in Ä. u. sd. Lg., unl. in W. (Gazz. chim. ital. 52. II. 145–60. Sept. [Mai] 1922. Turin.)

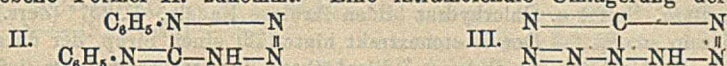
E. Oliveri-Mandalà, *Die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an benach-*

OHLE.

barte Doppelbindungen. Über 1-Phenyl-5-anilidotetrazol und über die Azide der Dithiocarbaminsäure. VIII. (VII. vgl. Gazz. chim. ital. 43. I. 538; C. 1913. II. 668.) Stickstoffwasserstoffsäure reagiert mit Carbodiphenyldiimid, dargestellt nach WEITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 10) aus Thiocarbonylid, im Sinne folgender Gleichungen:

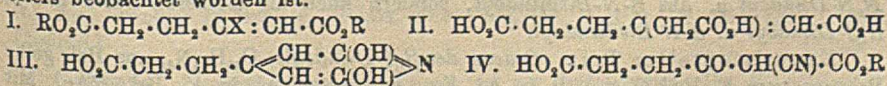


unter B. von 1-Phenyl-5-anilidotetrazol, $C_{13}H_{11}N_5$ (I), aus A. weiche Nadeln vom F. 162°. — Aus alkoh. Lsg. mit $AgNO_3$ fällt ein Ag-Salz aus. — Acetylverb. $C_{12}H_{10}N_5O$, aus verd. A. umgelöst, F. 87°. — Die Base ist ident. mit der von BUSCH u. BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1058; C. 1900. I. 1073) aus Aminodiphenylguanidin mit HNO_3 erhaltenen Substanz, der also nicht die von jenen Vffn. zugeschriebene Formel II. zukommt. Eine intramolekulare Umlagerung der beiden



Formen ineinander bei der Salzb. ist indessen nicht ausgeschlossen. Beim Erhitzen über ihren F. stürmische Zers. in Phenylcarbylamin, N_3H , u. 1-Phenyltetrazol ($\equiv N$ -Phenylpyrro-a,b,b'-triazol) vom F. 65°. — Mit CS_2 tritt N_3H zu einer sehr explosiven Verb. zusammen, der augenscheinlich die Konst. $S \equiv C(N_3) \cdot SH$ zukommt, also als Dithiocarbaminsäureazid aufzufassen ist. Das Na-Salz wurde analysiert u. entspricht der Formel CS_2N_3Na . Beim gelinden Erwärmen mit verd. HCl zersetzt es sich unter Entw. von N_2 u. Abscheidung von S, u. es resultiert Thiocyanensäure. Aus konz. Lsg. scheidet sich auch ihr Zersetzungsprod. die gelbe Verb. $H_2C_2N_2S_2$, ab. — Die von THIELE u. INGLE (LIEBIGS Ann. 287. 239; C. 95. II. 602) als Tetrazylazoimid angesprochene Substanz dürfte eher nach Formel III. zu formulieren ein. (Gazz. chim. ital. 52. II. 139—44. Sept. [Juni] 1922. Palermo.) OHLE.

Ernest Harold Farmer, Über die Anlagerung von Natriumcyanessigester und Natriummalonester an Muconsäureester. CHANDRASENA u. INGOLD (Journ. Chem. Soc. London 121. 1306; C. 1923. I. 192) haben gezeigt, daß Muconsäureester, abweichend von der THIELESchen Theorie, Br_2 in 1,2- statt in 1,4-Stellung anlagert, u. es war daher von Interesse, zu untersuchen, wie sich a. Addenden verhalten würden. Der Muconsäureester liefert mit Na-Cyanessigester u. Na-Malonester Verb. der Struktur I. ($X = \text{Cyanessigester- oder Malonesterrest}$). Die Konst. folgt aus der Hydrolyse beider Verb. zu der Tricarbonensäure II, die bei der Oxidation Bernsteinsäure u. Oxalsäure ergibt, während keine Spur Tricarballylsäure auftritt. Aus der Cyanessigesterverb. entsteht außerdem das Pyridinderiv. III. — Wenn man die B. von I. als 1,2-Addition auffaßt, wobei zunächst die Verb. $RO_2C \cdot CH : CH \cdot CHX \cdot CH_2 \cdot CO_2R$ gebildet würde, so müßte man die Annahme einer Wanderung der Doppelbindung von α nach α' während der Anlagerung machen, die jedoch niemals beobachtet worden ist. Denn daß diese Wanderung nicht etwa bei der Hydrolyse stattfindet, beweist die Oxidation des Esters I. (aus Na-Cyanessigester) selbst zu Oxalsäure u. der Estersäure IV. Es bleibt demnach nur die Möglichkeit, daß Addition in 1,3-Stellung stattgefunden hat, wie es auch in der Glutaconsäuregruppe öfters beobachtet worden ist.



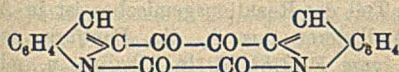
Versuche. $\Delta\alpha$ -Buten- α,δ -dicarboxy- β -cyanessigsäureäthylester, $C_{15}H_{21}O_6N$. [I, $X = CH(CN)CO_2C_2H_5$]. Aus gleichen Moll. Na-Cyanessigester u. Muconsäureester in Ä. u. wenig A. bei Zimmertemp. Nach 1 Woche wird mit W. durchgeschüttelt. Ausbeute 90%. Viscoses, hellgelbes Öl, Kp_{33} 210°, zers. sich bei Dest.

unter höherem Druck. — $\Delta\alpha$ -Buten- α , δ -dicarbäthoxy- β -malonsäurediäthylester, $C_{17}H_{30}O_8$ [I., X = CH(CO₂C₂H₅)₂]. Ebenso mit Na-Malonester, aber ohne Zusatz von A. Das Rohprod. wird durch Dampfdest. gereinigt. Ausbeute 90%. Öl, Kp_{14} 215°. — Der entsprechende Monoäthylester, $C_{15}H_{22}O_8$, wird in kleiner Menge durch Ansäuern der bei der Darst. abfallenden alkal. Fl. erhalten u. über das Na-Salz gereinigt. Öl, wird von FeCl₃ infolge einer Beimengung purpurrot gefärbt u. von konz. HCl zu II. hydrolysiert. — 2,6-Dioxyppyridin- β -propionsäure, $C_8H_9O_3N$ (III.). Aus der Cyanessigesterverb. I. u. dem gleichen Vol. konz. H₂SO₄ bei Zimmertemp. Nach 5 Tagen wird mit W. verd. u. 12 Stdn. gekocht, wobei der A. zu entfernen ist. Die sd. Lsg. wird mit Ba(OH)₂ gefällt, aus dem Filtrat scheidet sich etwas 2,6-Dioxyppyridin aus. Nach Entfernung der letzten Spuren H₂SO₄ mit BaCl₂ wird mit HCl eingedampft u. mit Aceton extrahiert. Der Rückstand wird mit Alkali neutralisiert. Die Verb. verhält sich einerseits wie eine zweibas. Säure, andererseits wie eine Base. Sulfat u. Chlorhydrat bilden farblose Nadeln. F. 257° (Zers.), meist unl. außer in sd. W. — Der Acetonextrakt hinterläßt einen Sirup, der durch Verestern mit alkoh. H₂SO₄ $\Delta\alpha$ -Buten- α , δ -dicarbäthoxy- β -essigsäureäthylester liefert. Öl, Kp_{19} 195—205°. — $\Delta\alpha$ -Buten- α , δ -dicarboxyl- β -essigsäure, $C_8H_{10}O_8$ (II.) (Form A.). Durch Verseifen der vorigen Verb. Besser direkt aus der Malonesterverb. I. mit sd. konz. HCl bis zur Lsg. Krystallin. Verb. aus Essigäther, F. 179° meist wl. Größere Mengen werden aus h. W. + konz. HCl umgefällt. Entfärbt sofort KMnO₄. Ag-Salz, $C_8H_9O_8Ag_3$, käsiger Nd. — Anhydrid, $C_8H_8O_6$. Mit sd. CH₃COCl in 20 Stdn. u. Extraktion mit Bzl. Nadeln, F. 116°. — $\Delta\alpha$ -Buten- α , δ -dicarboxyl- β -malonsäures Na, $C_9H_9O_8Na_4$. Durch kurzes Erhitzen der Malonesterverb. I. mit alkoh. C₂H₅ONa-Lsg. auf dem Dampfbad u. gründliches Auswaschen des Nd. mit absol. A. Hellgelbes, sehr hygroskop. Pulver. — $\Delta\alpha$ -Buten- α , δ -dicarboxyl- β -essigsäure, $C_8H_{10}O_8$ (II.) (Form B.). Aus der wss. Lsg. des eben beschriebenen Na-Salzes mit der berechneten Menge HCl u. Extraktion mit Ä. Der gummiartige Rückstand wird im Vakuum teilweise fest, mit Ä. behandelt u. der Prozeß wiederholt. Die Substanz wird erst aus Essigäther, dann aus Ä. umkrystallisiert. Krystallin. Pulver, F. 152°, sll. in W., fast unl. in Bzl., Chlf. Ag-Salz, $C_8H_9O_8Ag_3$, käsiger Nd. Ausbeute an fester Substanz äußerst gering. — Bei der Oxydation der Säure II. (Form A) mit 3%/ig. KMnO₄-Lsg. bei 0° werden 6 Atome O verbraucht. Bei der üblichen Aufarbeitung werden nur Oxalsäure u. Bernsteinsäure erhalten. — Das obige Tetra-Na-Salz verbraucht 4 Atome O. Sonst ist das Resultat ebenso. — α -Cyan- β -keto-adipinsäuremonoäthylester, $C_9H_{11}O_5N$ (IV.). Durch gleiche Oxydation der Cyanessigesterverb. I. unter Verbrauch von 3 Atomen O. Die schließlich resultierende Lsg. wird ausgeäthert, der Ä. hinterläßt einen braunen, nach Wochen teilweise krystallisierenden Sirup. Nadeln aus W., F. 104°. Die alkoh. Lsg. wird von FeCl₃ tiefrot gefärbt. Ident. mit der Verb. von BEST u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 95. 1523; C. 1909. II. 1561). Außerdem entsteht Oxalsäure. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2015—22. Okt. [5/7.] 1922. South Kensington.) LINDENBAUM.

G. Sanna, Über α -Diketon der Indolgruppe. I. (Vgl. Kensing. u. SANNA, Gazz. chim. ital. 51. II. 339; C. 1922. I. 1032.) Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Indol-MgHlg bilden sich nicht nur die 3 früher beschriebenen Verbb. β , β -Diindoyl, N,N -Diindoyl u. das β - N -Bisdiindoyl, sondern auch die Isomeren α , α -Diindoyl, α , β -Diindoyl u. α - N -Bisdiindoyl.

Experimenteller Teil. Osazon des β , β -Diindoyls, $C_{30}H_{24}N_6$, aus Bzl. gelbe Prismen vom F. 158° (Zers.), ll. in A., Eg., Essigester, wl. in Ä., Bzl., PAe. Mit FeCl₃ in A. bildet sich das entsprechende Osotetrazon. — β , β -Diindylchinoxalin, $C_{34}H_{18}N_4$. Durch Kondensation von β , β -Diindoyl mit o -Phenylendiamin in Eg. Aus Bzl. ziegelrote Krystalle vom F. 163° (Zers.), ll. in A. u. Eg. Gibt die allgemeinen Chinoxalinrkk., mit konz. HCl violette Farbe, mit PtCl₄ Entfärbung u.

Nd., rotes wl. Oxalat, mit HgCl_2 , roten Nd. — Das *Ag-Salz des β,β -Diindoyls* fällt aus der wss.-alkoh. Lsg. mit AgNO_3 + einigen Tropfen NH_3 als graugelber Nd. — Bei der Oxydation mit H_2O_2 liefert das β,β -Diindoyl β -Indolcarbonsäure vom F. 212—213°. Die Kalischmelze führt zum gleichen Resultat. — α,α -Diindoyl (2,2-Indil), $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, ist in dem weniger l. Anteil des Reaktionsgutes enthalten, woraus es durch sorgfältige fraktionierte Krystallisation in hellgelben Prismen vom F. 273° abgetrennt werden kann. Ll. nur in W., A. In verd. Alkalien unl., in konz. l., in der Wärme unter Zers. — Das *Osazon*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6$, aus Bzl. gelbe Prismen vom F. 170° (Zers.). Gibt die Rk. auf Osotetrazone. — α,α -Diindylchinoxalin, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4$, aus Bzl. rote Prismen vom F. 154° (Zers.). Gibt die allgemeinen Chinoxalinrkk. — Bei der Oxydation mit H_2O_2 liefert das α,α -Diindoyl α -Indolcarbonsäure, desgleichen bei der Kalischmelze.



— α -N-Bisdiindoyl (nebenst. Formel) ist in den am schwersten l. Anteilen enthalten. Gelbe Schuppen vom F. 320°.

Ausbeute sehr gering, daher nicht analysiert. Gibt kein *Ag-Salz* u. wird von konz. NaOH in α,α -Diindoyl umgewandelt. — Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von Magnesyndol mit Oxalylechlorid wurde einmal in sehr geringer Menge ein Prod. vom F. 163° erhalten, zl. in A., aber unl. selbst in konz. Alkalien. (Gazz. chim. ital. 52. 165—70. Okt. [Juli] 1922. Cagliari.) OHLE.

G. Sanna, Synthesen von β -Diketonen in der Indolgruppe. I. (Vgl. vorst. Ref.)

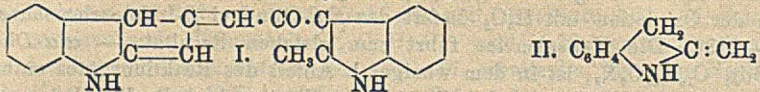
Bei der Einw. von Malonylchlorid auf Indol-MgBr entsteht β,β -Diindoylmethan, wahrscheinlich als einziges Reaktionsprod. Es verhält sich wie ein echtes β -Diketon, liegt in festem Zustand in der Ketoform vor, die sich in Lsg. in der Kälte langsam, in der Wärme schnell in die Enolform umlagert. Von sd. Alkalien wird es in β -Indolcarbonsäure u. β -Indolmethylketon gespalten.

Experimenteller Teil. β,β -Diindoylmethan (β,β -Diindyl- β,β -propandion), $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_6\text{N} - \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_6\text{N}$, aus viel A. mkr. Nadelchen. Nach Sintern bei 230°, F. 287° (Zers.). Fast durchweg unl. mit Ausnahme von A. u. Eg., mäßig l. in Alkalien u. in H_2SO_4 mit hellgelber Farbe. — Cu-Salz, $(\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Cu}$, aus der sd. alkoh. Lsg. in Cu-Acetat, beim Erkalten braunes amorphes Pulver, beim Eindunsten der Lsg. rotbraune prismat. Krystalle vom F. 254°. — Konz. AgNO_3 -Lsg. gibt mit β,β -Dinindoylmethan keinen Nd., erst auf Zusatz von HN_3 weißer, käsiger Nd. des *Ag-Salzes*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}_2$. — Mit Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-3,5-diindylpyrrazol, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_4$, aus Bzl., gelbe Prismen vom F. 236°, ll. in A. u. Eg. Bei der Red. mit Na in A. geht sie in die entsprechende Pyrazolinbase über, die in konz. H_2SO_4 mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ violette, mit NaNO_2 purpurrote Farbe gibt. — Mit NH_2OH kondensiert sich das Diindoylmethan bei 48std. Kochen zum 3,5-Diindylpyrazol, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ON}_2$, aus A. gelbliche Nadeln vom F. 219° (Zers.), l. in A., Eg., weniger in Bzl. unl. in Ä., PAe., kaum l. in konz. HCl. Unterbricht man die Rk. früher, so erhält man geringe Mengen des *Ozims* vom F. ca. 170° (Zers.), sehr feine Nadelchen. — Noch langsamer reagiert das Diindoylmethan mit Semicarbazid. Nach 3tägiger Versuchsdauer erhält man unter Abspaltung von CO_2 u. NH_3 das 3,5-Diindylpyrazol, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4$, aus A. gelbes krystallin. Pulver vom F. 229° (Zers.), ll. in A., Eg., weniger in Bzl., Ä. (Gazz. chim. ital. 52. II. 170—76. Okt. [Juli] 1922. Cagliari.) OHLE.

G. Sanna, Synthesen von β -Diketonen in der Indolgruppe. II. (I. vgl. vorst.

Ref.) Bei der Einw. von Malonylchlorid auf die Mg-Verb. des Methylketols (= α -Methylindol) entsteht als Hauptprod. β,β -Diketoylmethan und zwar in der Enolform, während die Ketoform nur in geringer Menge auftritt. Daneben findet sich in geringer Menge ein um 1 Mol. ärmeres Kondensationsprod., Anhydrodimethyl-

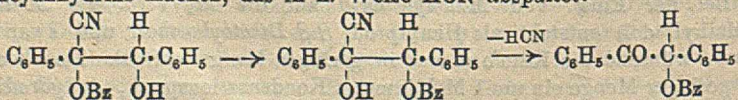
ketoilmethan, dem wahrscheinlich Formel I. zuzuerteilen ist. Es wäre demnach von der tautomeren Form des Methylindols (II.) abzuleiten.



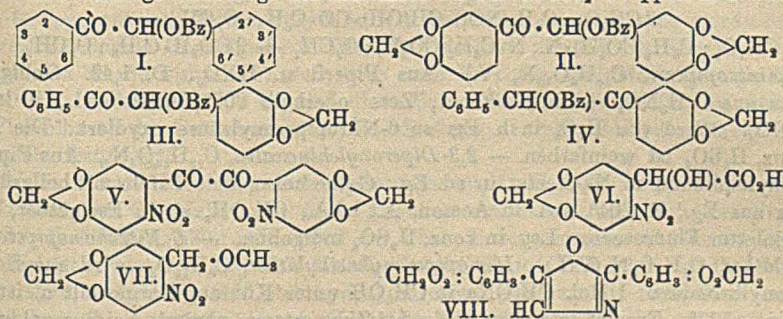
Experimenteller Teil. Das aus Methylketol-MgBr u. Malonylchlorid erhaltene Reaktionsgemisch gibt nach der Zerlegung mit Eis an Ä. ein pechartiges Prod. ab, aus dessen alkoh. Lsg. sich nach Behandlung mit Tierkohle die *Ketoform des β, β -Dimethylketoilmethans*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, abscheidet. Rhomboedr., gelbe Täfelchen vom F. 219°; in reiner Form unl. in Ä. u. Chlf., ll. in Eg. u. sd. A. Löst sich nicht in Alkalien u. färbt sich kaum mit FeCl_3 ; erst in der Wärme entwickelt sich die grüne Farbe. — Der größte Teil des Reaktionsgemisches ist in Ä. unl. u. liefert nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ä. die *Enolform des β, β -Dimethylketoilmethans*. Gelbe Stäbchen vom F. 219°, ll. in Alkalien u. mit hellgelber Farbe in H_2SO_4 . — Cu-Salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Cu}$, aus Ä. Oktaeder mit violetter Reflex. F. 220° (Zers.). Beim Zerreiben gelbliches Pulver. — Ag-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}_2$. — Die alkoh. Lsg. des Oxyketons gibt mit FeCl_3 eine smaragdgrüne Farbe, die bald in violett umschlägt. — *1-Phenyl-3,5-dimethylketylpyrazol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$, aus Bzl. sägenartige Konglomerate hellgelber Prismen vom F. 192° (Zers.). Geht durch Red. mit Na u. A. in die entsprechende *Pyrazolinbase* über. — *3,5-Dimethylketylisoaxazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_2$, aus Ä. gelbliche Prismen vom F. 174° (Zers.), l. in Ä., Eg, wl. in Bzl., sonst unl. Die Lsg. in verd. HCl trübt sich auf Zusatz von NH_3 , PtCl_4 oder AuCl_3 . — *3,5-Dimethylketylpyrazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4$, aus Ä. Nadelchen vom F. 247° (Zers.), ll. in Eg., sonst unl. Wird durch Na in Ä. zum entsprechenden *Pyrazolin* reduziert. — *Anhydrodimehylketoilmethan*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus den Mutterlaugen vom Dimethylketylmethan. Aus Ä. hexagonale, gelbe Prismen vom F. 22–24° (Zers.). (Gazz. chim. ital. 52. II. 177–84. Okt. [Aug.] 1922. Casgliari.)

OHLE.

Herbert Greene und Robert Robinson, *Über den Mechanismus der Bildung von Benzoylbenzoin durch Behandlung von Benzoylmandelnitril mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat*. Vff. zeigen, daß die von ROBINSON u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 105. 1456; C. 1914. II. 642) gegebene Erklärung für die B. von Benzoylbenzoin (I.) aus Benzoylmandelnitril u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ als eine Kondensation von zwei Mol. des Nitrils nicht richtig ist, sondern daß auch in diesem Falle die Formulierung von LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 83. 1004; C. 1903. II. 666) für den Mechanismus der Benzoinbildung anzuwenden ist. Denn die Vermehrung der Ausbeute durch Zusatz von Benzaldehyd, wie sie in der Tat festzustellen ist, ist im Falle der Kondensation zweier Nitrilmol. ganz unverständlich, leuchtet jedoch leicht ein, wenn als erste Stufe des Prozesses der Zerfall eines Nitrilmol. in Benzoesäureester, NaCN u. Benzaldehyd u. als zweite Stufe die Kondensation des letzteren mit einem weiteren Nitrilmol. angenommen wird. Denn auch das Benzoylpiperoin (II.) entsteht in bedeutend besserer Ausbeute aus dem entsprechenden Nitril u. Piperonal als aus dem Nitril allein, u. aus Benzoylmandelnitril u. Anisaldehyd wird ein Methoxybenzoylbenzoin erhalten. Aldehyd u. Nitril kondensieren sich zunächst aldolartig, u. da das so entstehende Prod. unter Abspaltung von HCN nicht die Enolform des Benzoylbenzoins bilden kann, so muß man die Annahme einer Wanderung der Benzoylgruppe unter B. des Benzoylbenzoincyanhydrins machen, das in n. Weise HCN abspaltet:

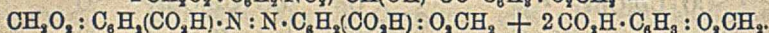
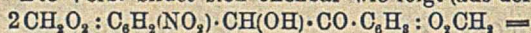


Die Rk. entspricht der Pinakon-Pinakolin- u. Borneol-Camphen-Umlagerung (vgl. dazu ROBINSON, Mem. Manchester Phil. Soc. 64. IV. 7. [1920]). Daß diese Benzoylwanderung wirklich stattfindet, wird wie folgt bewiesen. Benzoylmandelnitril u. Piperonal einerseits, Benzoylmethylendioxymandelnitril u. Benzaldehyd andererseits geben zwei isomere Prodd., denen die Formeln III. u. IV. zukommen. III. ist nämlich leicht nitrierbar zu einer 6'-Nitroverb., IV. dagegen nicht, u. es läßt sich ferner beweisen, daß Verb. der Form III. schon unter gemäßigten Bedingungen nitriert werden, unter denen solche der Form IV. nicht angegriffen werden. Piperoin u. Benzoylpiperoin (II.) geben Mononitroderiv. unter Bedingungen, welche Piperil unverändert lassen. Dieses wird erst bei stärkerer Einw. nitriert, u. zwar zu einem Dinitroderiv. (V.), u. bei gleicher Behandlung wird allerdings auch das Mononitropiperoin weiter nitriert. Ferner liefern Methylendioxymandelsäure u. Homopiperonylmethyläther leicht die Nitroverb. VI. u. VII., während Piperonal u. Piperonyläthylketon nicht nitriert werden. — Es sei noch hervorgehoben, daß Piperil in n. Weise ein Chinoxalinderiv. bildet, V. dagegen nicht dazu befähigt ist infolge des Einflusses der beiden NO₂-Gruppen in O-Stellung.



Versuche. *Benzoylbenzoin* (I.) Aus 1 Mol. Benzoylmandelnitril (vgl. FRANCIS u. DAVIS, Journ. Chem. Soc. London 95. 1404; C. 1909. II. 1227) u. ca. 2 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. C₂H₅ONa in A. unter Kühlung. Das Prod. wird aus A. umkrystallisiert, F. 125°. — *Benzoylpiperoin*, C₂₂H₁₆O₇ (II.). Ebenso aus gleichen Mol. Benzoylmethylendioxymandelnitril u. Piperonal. Prismen aus Eg., F. 169°, swl. in Ä., A., Aceton, zl. in Eg., ll. in Chlf., Bzl. Lsg. in konz. H₂SO₄ rotbraun. — Einmal wurde bei der Einw. von C₂H₅ONa auf das gleiche Nitril allein außer Benzoylpiperoin eine Verb. C₁₇H₁₁O₅N isoliert. Grünlichgelbe Flocken aus A., F. 153°, wl. in A., Ä. Hat dieselbe Zus., aber ganz andere Eigenschaften als die folgende Verb. — *2,5-Dipiperonyloxazol*, C₁₇H₁₁O₅N (VIII.). In die äth. Lsg. von 1 Mol. Methylendioxymandelnitril (aus Piperonalbisulfit u. KCN) u. 1 Mol. Piperonal wird unter starker Kühlung mehrere Stdn. HCl eingeleitet, die ausgeschiedene Substanz mit 90% ig. A. gewaschen u. aus Essigsäure umkrystallisiert. Nadeln, F. 213°, ll. in Eg., h. Bzl., zl. in k. Bzl., swl. in A. Die Lsgg. fluorescieren violett. Die rote Lsg. in konz. H₂SO₄ fluoresciert stark u. wird beim Erhitzen grünlichbraun. Gibt in Eg. ein kanariengelbes Nitroprod. — *4'-Methoxybenzoylbenzoin*, C₂₂H₁₈O₄. Aus Benzoylmandelnitril u. Anisaldehyd. Prismen aus 90% ig. A., F. 119,5–120,5°, zl. in A., wl. in Ä. Lsg. in konz. H₂SO₄ grünlichblau, beim Erhitzen olivgrün. — *3',4'-Methylenedioxybenzoylbenzoin*, C₂₂H₁₆O₅ (III.). Ebenso mit Piperonal. Das Rohprod. wird erst aus Ä. + PAe., dann 90% ig. A. umkrystallisiert. Prismen, F. 134–135°, meist wl. Lsg. in konz. H₂SO₄ dunkelgrün bis braun. — *6'-Nitroverb.*, C₂₂H₁₅O₇N. In Eg. mit HNO₃, D. 1,42. Hellgelbe Nadeln aus Essigäther, Platten aus Butylalkohol, F. 172°. Lsg. in konz. H₂SO₄ blutrot. — *3,4-Methylenedioxybenzoylbenzoin*, C₂₂H₁₆O₅ (IV.). Aus Benzoylmethylendioxymandelnitril

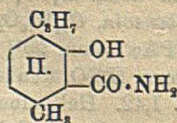
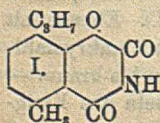
nitril u. Benzaldehyd. Oktaeder aus 90%ig. A., F. 147,5—148,5°, meist wl. In konz. H_2SO_4 gelb bis rotbraun. — 6'-Nitropiperoin, $C_{16}H_{11}O_8N$. Durch Nitrieren von Piperoin (dargestellt nach PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 59. 164) in Eg. mit HNO_3 , D. 1,42. Citronengelbe Nadeln aus A. oder Essigäther, F. ca. 166° (Zers.), swl. in Chlf., Ä., wl. in Bzl., zl. in A., Eg., Aceton. Wird am Licht dunkelgelb. Lsg. in konz. H_2SO_4 rotbraun. — 6'-Nitrobenzoylpiperoin, $C_{22}H_{15}O_9N$. Durch gleiche Nitrierung von II. Hellgelbe Nadeln aus CH_3OH , dann Essigäther, F. 160,5 bis 161,5°, meist wl. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb bis purpurrot. — 6,6'-Dinitropiperoin, $C_{16}H_{10}O_{10}N_2$. Durch weiteres Nitrieren von Nitropiperoin oder besser von Piperoin direkt mit HNO_3 , D. 1,42, ohne Eg. Fischschwanzförmige Krystalle aus Eg., zers. sich beim Erhitzen, meist wl., zl. in Aceton. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist weinfarben. — Sowohl Mono- wie Dinitropiperoin geben mit sd. $C_6H_5NO_2$ Dimethylen-dioxyabenzoldicarbonsäure, $C_{16}H_{10}O_8N_2$, ziegelrotes Prod., das sich in konz. H_2SO_4 intensiv blau löst u. von HNO_3 übergeführt wird in 6,6'-Dinitro-3,4,3',4'-dimethylen-dioxyabenzol (vgl. ROBINSON u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 107. 1753; C. 1916. I. 468). Die Verb. bildet sich offenbar wie folgt (aus der Mononitroverb.):



6,6'-Dinitropiperil, $C_{16}H_9O_{10}N_2$ (V.). Aus Piperil u. HNO_3 , D. 1,42. Goldgelbe Nadeln aus $C_6H_5NO_2$ + Butylalkohol, Zers. oberhalb 200°, meist swl., ll. in h. $C_6H_5NO_2$. Wird von H_2O in h. Eg. zu 6-Nitropiperonylsäure oxydiert. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist weinfarben. — 2,3-Diperonylchinoxalin, $C_{22}H_{14}O_4N_2$. Aus Piperil, o-Phenylendiamin u. Na-Acetat in sd. Eg. Gelbe hexagonale Tafeln mit hellgrünem Reflex aus Eg., F. 204°, swl. in Aceton, Ä., h. A., CH_3OH , zl. in Essigäther, Bzl. mit violetter Fluorescenz. Lsg. in konz. H_2SO_4 indigoblau. — 6-Nitrohomopiperonylmethyläther, $C_9H_9O_5N$ (VII.). Homopiperonylmethyläther, $C_9H_{10}O_5$, wird aus Homopiperonylbromid u. 1 Mol. CH_3ONa in CH_3OH unter Kühlung dargestellt u. ist ein Öl, K_p 22, 127°. Er wird wie oben in Eg. bei Zimmertemp. nitriert. Seidige goldgelbe Nadeln aus A., F. 114,5—115,5°, meist wl. — 6-Nitropiperonylessigsäuremethyläther, $C_{10}H_9O_6N$. Durch Nitrieren von Piperonylessigester in Eg. oder durch Verestern von 6 Nitropiperonylessigsäure (FOULDS u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 105. 1963; C. 1914. II. 1188) mit CH_3OH u. H_2SO_4 . Hellgelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 105°. — Ebenso leicht wird Methylendioxymandelsäure zu ihrem 6-Nitroderiv., F. 181—183° (Zers.) nitriert. — 3-Methoxy-4-benzoyloxybenzoylmandelnitril, $C_{28}H_{17}O_5N$. Aus je 1 Mol. Vanillin, KOH , KCN u. 2 Mol. C_6H_5COCl in eisk. W. Oktaeder aus A., F. 143—148°, meist wl. Ließ sich nicht in ein Benzoideriv. überführen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2182—96. Okt. [26/7.] 1922. St. Andrews.) LI.

Efsio Mameli, Über Benzoxazin-1,3. Übergang von Isonitrosocumaranon in Derivate des Benzoxazins-1,3. Durch Einw. von PCl_5 auf 4-Methyl-7-isopropyl-2-isonitrosocumaranon-3 (vgl. Gazz. chim. ital. 52. I. 322; C. 1923. I. 765) entsteht nach dem Schema der BECKMANNschen Umlagerung 5-Methyl-8-isopropyl-2,4-diketobenzoisoxazin-1,3 (I), dessen Konst. durch Verseifung zum Amid der Thymol-o-carbonsäure (II) bewiesen wird.

Experimenteller Teil. 5-Methyl-8-isopropyl-2,3-diketobenzoisoxazin-1,3, $C_{13}H_{13}O_5N$ (I), aus A. feine Nadelchen vom F. 152—153° (Zers. bei 177°), aus W.



Schüppchen, im allgemeinen ll. Löst sich langsam in Alkalicarbonaten, leicht in hydraten, die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ in der Kälte nicht, beim Erwärmen strohgelb. — K-Salz, $C_{13}H_{12}O_5NK$, kristallin. Pulver. — Ag-Salz, $C_{13}H_{11}O_5NAg$,

weißer Nd. — Methyläther, $C_{13}H_{13}O_5N$, aus CH_3OH Nadeln vom F. 129°. — Äthyl-

äther, $C_{14}H_{17}O_3N$, aus A. krystallin. Pulver vom F. 104° . — Beim Kochen mit Alkalien in wss. oder alkoh. Lsg. zerfällt es in CO_2 u. das Amid der Thymol-*o*-carbonsäure, $C_{11}H_{15}O_2N$, aus A. Nadeln vom F. 137° (Zers. bei 205°), durchweg ll. Gibt mit $FeCl_3$ Blaufärbung, seine Lsg. in Bzn. hat grüne oder violette Farbe, die beim Erwärmen in rotviolett übergeht. Wird durch sd. konz. HCl nicht verändert. Gibt mit H_2SO_4 keine Farbenrk. u. in alkoh. Lsg. keinen Nd. mit Pikrinsäure. Das Amid erhält man auch durch 8-std. Erhitzen der Säure in mit NH_3 bei 0° gesätt. A. auf 130° . (Gazz. chim. ital. 52. II. 184—89. Okt. [Mai] 1922. Parma.) OHLE.

Ernst Späth, Erich Mosettig und Othmar Tröthandl, *Zur Kenntnis der Alkaloide von Corydalis cava*. Aus einem alkoh. Extrakt der Knollen von *Corydalis cava* wurden zwei bisher unbekannte Alkaloide isoliert. Die eine Verb., stark rechtsdrehend, hatte die Formel $C_{21}H_{25}O_4N$ u. erwies sich als die Rechtsform von Tetrahydropalmatin (vgl. SPÄTH u. LANG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3064; C. 1922. I. 873). Bei Unters. der in *Corydalis cava* vorkommenden Phenolbasen wurde neben *Bulbocapnin* noch *Corybulbin* erhalten, dessen von GADAMER u. BRUNS (Arch. der Pharm. 241. 634; C. 1904. I. 180) angegebene Konst. als ein an einer OCH_3 -Gruppe entmethyliertes Corydalin Vff. bestätigen konnten. Es wurde ferner eine rechtsdrehende Phenolbase, F. 236 — 237° , isoliert, die Vff. als *Corypalmin* bezeichnen; es wurde festgestellt, daß diese neue Base ein Rechtstetrahydropalmatin mit $3OCH_3$ - u. $1OH$ -Gruppe ist, daß diese Base also in naher Beziehung steht zu den Phenolbasen der Colombowurzel. Die Stellung der phenol. Hydroxylgruppe ist noch nicht festgelegt.

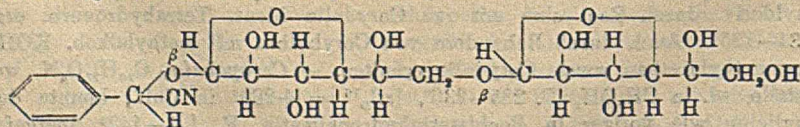
Experimentelles. *Rechtstetrahydropalmatin*, $C_{21}H_{25}O_4N$, durch Verarbeitung der Knollen von *Corydalis cava* nach Angaben von GADAMER (Arch. der Pharm. 240. 21; C. 1902. I. 529); Abtrennen der Phenolbasen von den alkylierten Verbb. durch Schütteln der äth. Lsg. mit $NaOH$. In $NaOH$ unl. Teil blieb mit HCl einige Tage stehen, wobei sich das Chlorhydrat abschied, aus dem die freie Base isoliert werden konnte. Aus Bzn. oder A. Krystalle, F. 142° , färben sich an Luft oder bei höherer Temp. gelb, indem teilweise Umwandlung in die Dehydroverb. eintritt; im Dunkeln bläuliche Luminescenz, ll. in meisten organ. Lösungsm., schwerer in Ä. u. PAe.; $[\alpha]_D^{17} = +292,5^\circ$. Chlorhydrat, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl$, wl. in W. u. HCl ; *Jodmethylat*, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot (CH_3J)$. — Erhitzen der freien Base mit alkoh. Jodlsg. im Rohr auf 100° gab eine Dehydroverb., aus A. F. 238 — 239° (Schwärzung u. Aufschäumen). Einw. von CH_3MgJ auf diese Verb. führte zu einer Dihydroverb., die bei der Red. eine Base mit F. 164 — 165° lieferte u. sich als ident. erwies mit einer von SPÄTH u. LANG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3076; C. 1922. I. 874) aus Palmatinjodid + CH_3MgJ erhaltenen Verb.; die Dehydroverb. war demnach *Palmatin*, was durch Darst. von Tetrahydropalmatin, sowie einiger Salze bestätigt wurde. — Zur Gewinnung der Phenolbasen *Corybulbin* u. *Corypalmin* wurde der äth. Knollenextrakt zur Abscheidung von *Bulbocapnin* erst einige Tage stehen gelassen, danach mit KOH extrahiert, die alkal. Auszüge sauer gemacht, mit Na_2CO_3 versetzt u. stehen gelassen. Nd. wird mit $Chlf.$ + HCl geschüttelt. Es fällt zunächst noch etwas *Bulbocapnin*chlorhydrat aus. Isolierung der beiden anderen Basen gelingt durch öfteres Umkrystallisieren aus CH_3OH . *Corybulbin*, F. 239 — 241° , wird durch alkoh. Jodlsg. in *Dehydrocorybulbin* übergeführt, dessen Methylderiv. durch Red. eine mit rac. Corydalin ident. Tetrahydroverb. ergab, F. 134 — 135° . Auch durch Behandeln von *Corybulbin* mit methylalkoh. KOH + Nitrosomethylurethan wurde Corydalin erhalten. — *Corypalmin*, $C_{20}H_{23}O_4N$, weiße Krystalle, wl. in CH_3OH , F. 235 — 236° , $[\alpha]_D^{16} = +280^\circ$ in $Chlf.$, konnte durch Methylieren wie voriges in Rechtstetrahydropalmatin, F. 141 — 142° übergeführt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 875—79. 11/4. [10/2.] Wien.) HABERLAND.

Ernst Späth und Georg Koller, *Die Konstitution des Ricinins*. Die Auf-

klärung der Konst. des *Ricinins* gelang auf folgende Weise: Die durch Kochen von Ricinin mit K_2CO_3 erhaltene sogen. *Ricininsäure*, ein Deriv. des 4-Oxypyridins, wurde über die Chlorverb. in ein methoxylfreies Deriv. übergeführt, das Vf. als *Ricinidin* bezeichnen. Durch Langen entsteht aus diesem unter Abspaltung von NH_3 *1-Methyl-2-pyridon-3-carbonsäure* (I), aus deren Amid durch Abspaltung von W. ein mit Ricinidin ident. Prod. erhalten werden konnte; statt der bisherigen Formeln kommt demnach dem *Ricinidin* die Konst. eines *1-Methyl-3-cyan-4-methoxy-2-pyridons* (II) zu. In Übereinstimmung hiermit wurde gefunden, daß Ricinidin mit $POCl_3$ u. PCl_5 *2-Chlor-3-cyanpyridin* lieferte, das synthet. dargestellt werden konnte aus *2-Chlorpyridin-3-carbonsäureamid*. Über Verss. zur Synthese des Ricinins selbst soll später berichtet werden.

Experimentelles. Aus Ricininsäure entsteht durch $POCl_3$ eine chlorhaltige Verb. $C_7H_5ON_2Cl$, aus A. F. 159°, zum Niesen reizend, durch CH_3OH wieder in Ricinin überführbar. Durch katalyt. Hydrierung ($Pd-BaSO_4$) wird Cl hieraus abgespalten u. *Ricinidin*, $C_7H_5ON_2$, erhalten, F. 140°, Kp_{13} 243°, woraus beim Kochen mit CH_3ONa (5 Stdn.) eine Verb. $C_7H_5O_2N_2$ durch Anlagerung von H_2O an Ricinidin entstand (vgl. unten), aus Cumol F. 216°. Längeres Kochen (62 Stdn.) dieser Verb. mit CH_3OH führte unter Abspaltung von NH_3 zu I. — *2-Pyridon-1-essigsäure*, $C_7H_5O_2N$, aus 2-Methoxypyridin u. Jodessigsäuremethylester, aus Cumol F. 220—223°, nicht ident. mit I. — *1-Methyl-2-pyridon-6-carbonsäure* erhalten aus dem Disilbersalz der 2-Oxypyridin-6-carbonsäure, aus W. Krystalle, F. 247—248°, war ebenfalls nicht ident. mit der aus Ricinidin erhaltenen Säure. — *1-Methyl-2-pyridon-3-carbonsäure*, $C_6H_4O_2N \cdot CH_3$ (I). B. durch Methylieren des Disilbersalzes der 2-Oxypyridin-3-carbonsäure oder durch Lösen dieser Säure in CH_3ONa u. Erhitzen des Eindampfrückstands mit CH_3J , aus W. Nadeln, F. 183°, im Vakuum sublimierbar, ident. mit der aus Ricinidin erhaltenen Abbausäure. — *Amid der 1-Methyl-2-pyridon-3-carbonsäure*, $C_7H_5O_2N_2$, aus voriger Säure mit $SOCl_2$ u. NH_4OH , aus A., F. 216 bis 217,5° ident. mit obigem aus Ricinidin + CH_3ONa erhaltenen Körper der gleichen Formel. Geht mit P_2O_5 im Vakuum dest. oder durch Erhitzen mit $POCl_3$ über in *Ricinidin*, im Vakuum sublimiert, F. 138—140°. — *2-Chlor-3-cyanpyridin*, $C_6H_4N_2Cl$, aus 2-Oxypyridin-3-carbonsäure mit PCl_5 + $POCl_3$ u. NH_4OH entsteht das Amid $C_6H_4ON_2Cl$, im Vakuum sublimiert, F. 161—163°, aus A., F. 163—164°, das mit P_2O_5 im Vakuum erhitzt 2-Chlor-3-cyanpyridin gibt; F. 103—105°. Dieselbe Verb. wird erhalten durch Erhitzen von Ricinidin mit $POCl_3$ + PCl_5 bei 150° im Rohr. — 2-Chlor-3-cyanpyridin wurde auch erhalten aus dem Amid u. $POCl_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 880—87. 11/4. [10/2.] Wien.) HABERLAND.

Richard Kuhn, *Die Biase des Amygdalins*. Die Natur der Amygdalinbiase läßt sich feststellen durch Unters. der Mutarotation des Traubenzuckers, der bei rascher enzymat. Hydrolyse abgespalten wird. Vom Vf. angestellte Verss., in denen nach Sistierung der Enzymwrkg. durchweg Drehungszunahme beobachtet wurde, beweisen, daß beide Glucosereste in β -Form vorliegen. Das Disaccharid des Amygdalins ist also nicht Maltose, sondern *1,6- β -Glucosidoglucose*; *Amygdalin* ist demnach folgendermaßen konstituiert:



Zur Bezeichnung der Glucoside weist Vf. darauf hin, daß die übliche Unterscheidung der α - u. β -Glucoside nach ihrem Verhalten gegen Enzyme unsicher ist.

Als α -Glucoside sollten die halbacetalartigen Derivv. der α -Glucose ($[\alpha]_D = 110^\circ$), als β -Glucoside die der β -Glucose ($[\alpha]_D = 19^\circ$) betrachtet werden. Die Entscheidung über α - oder β -Form ist durch Unters. der Mutarotation des bei enzymat. Hydrolyse entstehenden Zuckers möglich. — Im experimentellen Teil der Arbeit weist Vf. nach, daß die Enzymwrkg. durch $HgCl_2$ sofort völlig unterbrochen wird. Die Zunahme der Drehung ist nach 2—3 Stdn. beendet, die Enddrehung entspricht einer Spaltung von ca. 50% des vorhandenen Glucosids; das Enzym wirkt also nicht weiter. Der Einwand, daß die Drehungszunahme in sekundären, nicht enzymat. Rkk. ihre Ursache haben könnte, wird gleichfalls entkräftet. (Versuchseinzelheiten vgl. Original). Zur Unters. der Mutarotation des aus Amygdalin abgespaltenen Zuckers ist es nötig, die gleichzeitig erfolgende Racemisierung des Mandelsäurerests auszuschalten; dies gelingt durch Behandeln des Glucosids mit Alkalien vor Einw. des Enzyms; die Bindungsart der Zuckerreste wird dadurch nicht beeinflußt. — Das von DAKIN (Journ. Chem. Soc. London 85. 1512; C. 1905. I. 182) beschriebene *Isoamygdalin* entbindet unter Einw. von Emulsin gleichfalls 2 Mol. Glucose. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 857—62. 11/4. [5/2.] München.) HABERLAND.

K. Alb. Vesterberg, *Über Betulin*. Die von SCHULZE u. PIEROH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2332; C. 1923. I. 252) sowie DISCHENDORFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3692; C. 1923. I. 259) über den gleichen Gegenstand veröffentlichten Mitteilungen veranlassen Vf., darauf hinzuweisen, daß er bereits früher (LIEBIGs Ann. 428. 246; C. 1922. III. 1007) als wahrscheinlichste Formel für *Betulin*, $C_{30}H_{48}(OH)_2$, angegeben hat, u. daß dieser zweiwertige Alkohol dem α - u. β -*Amyrin*, $C_{30}H_{46}(OH)_2$, nahesteht. Durch Verseifungsverss. mit Betulindiacetat (F. 218—218,5°) wurde ein Äquivalentgewicht gefunden, das dem berechneten sehr nahe kommt. Bei Einw. von $KBrO_3$, KCl und HCl auf Betulin, zwecks Best. der Jodzahl wurde ein *Brombetulindiacetat*, $C_{30}H_{47}Br(C_2H_5O_2)_2$, F. 193° gefunden, das auch von DISCHENDORFER (l. c.) dargestellt worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 845. 11/4. [9/2.] Stockholm.) HABERLAND.

Alexander Rollett und Klothilde Bratke, *Über das β -Amyrin aus Manila-Elementars.* 2. Mitteilung. (I. vgl. ROLLETT, Monatshefte f. Chemie 43. 413; C. 1923. I. 1037.) *Oxy- β -amyrinacetat*, $C_{30}H_{47}O \cdot OOC \cdot CH_3$, durch Oxydation von β -*Amyrin* in 90%ig. CH_3COOH (Eg. bewirkt Zers.) mit $K_2S_2O_8 + H_2SO_4$, aus A. Plättchen, F. 291—292°, wl. in A., Eg. u. Lg., ll. in den anderen üblichen Lösungsmm., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe u. rotvioletter Fluorescenz. — Verseifung mit methylalkoh. $NaOH$ ergibt *Oxy- β -amyrin*, $C_{30}H_{47}O \cdot OH$, aus A. oder Aceton prismat. Krystalle, F. 200—201°, ll. in allen Lösungsmm.; Lsg. in konz. H_2SO_4 wie bei vorigem. Läßt sich zu vorigem acetylieren. — Daraus mit CrO_3 in Eg. *Oxy- β -amyranon*, $C_{30}H_{46}O_2$, aus A. Nadeln, F. 216—217°, ll. in A. (w.), Ä., Chlf. u. Essigester, Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. — *Oxy- β -amyranonoxim*, $C_{30}H_{45}O \cdot NOH$, aus A. Rhomboeder, F. 243—251°, ll. in Ä., w. A. u. Eg., Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb (Monatshefte f. Chemie 43. 685—88. 28/3. 1923. [14/12. 1922.] Graz.) HABERLAND.

E. Biochemie.

Marcel Prenant, *Über die Oxydasen des Kerns und des Cytoplasmas und deren physiologische Bedeutung*. Es wird der anderweitige Befund bestätigt, daß die Oxydasen im Zellkern keineswegs ein konstantes Verh. zeigen, was nach Vf. daran liegt, daß je nach dem verwandten Reagens eine verschiedene Wrkg. auf das O_2 -haltige W. ausgeübt wird. Physiolog. Oxydationen sind nicht als ident. mit dem V. von Oxydasen zu betrachten. (C. r. soc. de biologie 87. 972—74. 28/10. 1923.*)

LEWIN.

I. Pflanzenchemie.

T. E. Wallis, *Florida-Arrowroot von Zamia floridana, A. DC.* Florida Arrowroot wird nach J. K. SMALL aus den knolligen Stengeln der zu den Cycadaceen gehörigen Pflanze *Zamia floridana* A. DC. gewonnen. Es ist unwahrscheinlich, daß SMALLS *Zamia floridana* A. DC. mit *Zamia integrifolia* Aiton identisch ist, auch ihre Identität mit der DE CANDOLLESchen bedarf weiterer Unters. Es ist ungewiß, ob die von REICHERT beschriebene *Zamiastärke* von *Z. integrifolia* Ait. oder einer anderen *Zamia*art stammt. Die vorliegende Arbeit enthält eine vergleichende Beschreibung der Handels-Floridastärke u. der Stärke von SMALLS *Zamia floridana*, in der ihre Identität durch typische Ca-Oxalatkrystalle bestätigt wird. (Pharmaceutical Journ. 110. 235—37. 17/3. [13/3.*]) DIETZE.

H. Guyot, *Eine neue durch chemische und pharmakodynamische Studien aufgefundene Verwandtschaft zwischen den Polycarpiceen und den Rhoeadalen.* Es besteht eine chem. Verwandtschaft zwischen dem *Narcotin*, dem Alkaloid aus der Reihe der Rhoeadalen, u. dem aus der Reihe der Polycarpiceen stammenden Alkaloid *Hydrastin*, ebenso eine pharmakodynam. Verwandtschaft in dem Sinne, daß beide den Tonus der glatten Muskulatur herabsetzen. Gewisse alkaloid. Derivv. der beiden botan. Reihen haben mit dem Hydrastin stypt. Eigenschaften gemeinsam; so besitzt das *Kotarnin*, das Deriv. eines Alkaloids von *Papaver somniferum*, eine hämostat. Wrkg. wie das Hydrastinin, das Deriv. des Hydrastins. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 61. 146—50. 22/3.) DIETZE.

Cyrril W. Maplethorpe, *Eine Notiz über Cotorinde.* Die Rinde von *Nectandra Coto* Rusby wurde von **Harvey A. Seil** chem. untersucht; er fand 24,83% Gesamtätherextrakt, 1,89% flüchtiges Öl, 1,67% Asche u. 2 neue Alkaloide, *Parostemin* u. *Parosteminin*. *Nectandra Coto* ist eine echte *Coto*, da sie *Cotoin* enthält. (Pharmaceutical Journ. 110. 238—39. 17/3. [13/3.*]) DIETZE.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

L. E. Walbum, *Über die Bildung des Diphtherietoxins.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 130. 25; C. 1922. III. 1176.) Vf. hält an seiner Theorie der B. eines Prototoxins fest. Außerhalb des Bakterienleibes geht dieses dann wahrscheinlich auf enzymat. Wege in das Toxin über. Bei dem ebenfalls extracellulär gebildeten *Staphylolysin* ist keine enzymat. Einw. anzunehmen. (C. r. soc. de biologie 87. 1224—26. 9/12. [25/11.*] 1922. Kopenhagen.) LEWIN.

Igor N. Asheshov, *Die Gewöhnung des Bakteriophagen.* Da ein Bakteriophagenstamm gefunden wurde, der entgegen den bisherigen Erfahrungen auch in sauer werdendem Medium wirksam blieb, wurde versucht, ob auch andere, an sich diese Eigenschaften nicht besitzende Stämme, an Säure gewöhnt werden können. Dies gelang in der Tat bei einem Stamme mit Passagen durch eine Reihe von Medien mit wachsender [H]. (C. r. soc. de biologie 87. 1343—45. 23/12.* 1922. Dobrovnik [Jugoslawien]) SPIEGEL.

M. Lemoigne, *Butylen glykolyse durch einige Bakterien der Proteusgruppe.* Bei 3 untersuchten *Proteus*stämmen konnte Vf. die Butylen glykolyse auf glucosehaltigem Nährboden durch Isolierung des *Acetylmethylcarbinols* u. *2,3-Butylen glykols* mittels Vakuumdest. sicherstellen. Das Butylen glykol wird durch Bromwasser in *Acetylmethylcarbinol* übergeführt, dieses durch spezif. Rk. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 131; C. 1920. IV. 734) bestimmt (vgl. auch C. r. soc. de biologie 83. 336; C. 1920. I. 781). (C. r. soc. de biologie 88. 467—68. 24/2.* Paris.) WOLFF.

A. Besson und V. de Lavergne, *Über die Aertryckosen beim Menschen.*

Bakteriolog. u. klin. Studie über den *Bac. Aertryck*. (Ann. Inst. Pasteur 36. 502 bis 527. Juni 1922.) LEWIN.

4. Tierphysiologie.

Alphonse Labbé, *Über die Verteilung der Tiere in salzwasserhaltigen Sümpfen in bezug auf die Wasserstoffionenkonzentration*. Das V. halophiler Organismen steht in strenger Abhängigkeit von der [H]. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 913—15. 13/11. 1922.*) LEWIN.

Alfons Trias und H. Dorlencourt, *Über die optimalen Bedingungen der Resorption von Adrenalin vom Verdauungskanal aus*. (Vgl. DORLENCOURT, TRIAS u. PAYCHÈRE, C. r. soc. de biologie 86. 1129; C. 1922. III. 935.) Die Resorption ist am günstigsten, wenn das Adrenalin in isoton. Lsg. verabfolgt wird. (C. r. soc. de biologie 87. 1189—90. 9/12. 1922.*) LEWIN.

Henri Coupin, *Über den Ursprung des Kieselsäurepanzers der Diatomaceen*. In den vom Vf. angelegten Kulturen von Süßwasserdiatomaceen wurde Si nur aus Kaolin u. Feldspat assimiliert. Si ist bei diesen Organismen unentbehrlich zum Leben, obgleich es mit der eigentlichen Ernährung des Protoplasmas nichts zu tun hat. Na- u. K-Silicat konnten die Diatomaceen nicht assimilieren. Al-Silicat ist die wichtigste Quelle für die B. des Kieselsäurepanzers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1226—29. 11/11. 1922.*) LEWIN.

L. Garrelon, D. Santenaise und B. Thuillant, *Über den Parallelismus zwischen der Empfindlichkeit gegenüber dem okulo-kardialen Reflex und der Sensibilität gegenüber toxischen Wirkungen*. Den Zusammenhang zwischen tox. Wrkg. u. Vagotonus studierten Vff. mittels Prüfung des okulokardialen Reflexes unter der Giftwrkg. des *Doppelcyanids* von Zn und K. Es fand sich strenge Abhängigkeit der Giftwrkg. vom Zustand des vegetativen Nervensystems. Die Giftempfindlichkeit war höher bei gesteigertem okulo-kardialen Reflex. Der Stoffaustausch der Nervenzellen ist im hypertonen Zustand gesteigert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1240—43. 11/12. 1922.*) LEWIN.

E. Thoma, *Experimentelle und klinische Beobachtungen zur Kieselsäuretherapie bei akuten und chronischen Infektionskrankheiten*. (Vgl. Münch. med. Wchschr. 69. 1603; C. 1923. I. 367.) Durch kolloide SiO₂ (*Siliquid*) ist bei manifester tuberkulöser Infektion durch intravenöse oder subcutane Injektion kein Erfolg, sondern eher eine Verschlimmerung zu erzielen. Bestehen bleibt die Verwendungsmöglichkeit zur Prophylaxe u. bei latenten Initialfällen. Bei akuten Infektionskrankheiten sind dagegen günstige Resultate zu erreichen, weil es sich hier weniger um eine spezif. SiO₂- als um eine Adsorptionswrkg. einer Lsg. mit großer Oberfläche u. um sogenannte Protoplasmaaktivierung handelt. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 141. 175 bis 194. Dezember 1922. Freiburg.) FRANK.

H. Cardot, *Über die Reaktion des Herzens der Schnecke auf eine Vermehrung von Kalium*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 813; C. 1922. I. 477.) Die Veränderung des Herzschlags beim Übergang in eine hypertone Lsg. kommt auf Rechnung der K-Wrkg. (C. r. soc. de biologie 87. 1193—94. 9/12. 1922.*) LEWIN.

Léon Blum, *Diuretische Wirkung des Wismuts; Angriffspunkt dieser Wirkung*. Bi übt eine in ihrem Ablauf der des Hg gleiche diuret. Wrkg. aus. Im Anfang überschießende NaCl- u. geringe Harnstoffausscheidung. Die Ursache ist hier wie beim Hg in direkter Wrkg. auf das Nierengewebe zu suchen. (C. r. soc. de biologie 88. 461—63. 17/2. [9/2.*] Straßburg.) WOLFF.

Pierre Girard, *Wirkung von Bleinitrat auf den Implantationskrebs. Zur Mitteilung von Borrel, de Coulon und Boez*. Bei Übertragung seiner elektro-endosmot. Verss. (vgl. GIRARD u. MORAX, C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 821; C. 1920. III. 62) auf Tumoren, u. zwar auf ein gezüchtetes u. implantiertes fusocelluläres

Sarkom, fand Vf. in Übereinstimmung mit BOEREL u. Mitarbeitern (C. r. soc. de biologie 87. 1118; C. 1923. I. 787) kleinste Dosen von PbNO_3 sicher wirksam. (C. r. soc. de biologie 88. 487—88. 24/2.*)

WOLFF.

France Gueylard und Marcel Duval, *Über die vergleichsweise Giftigkeit verschiedener Säuren für Fische (Stichlinge)*. Die Giftigkeit von Säuren war nur bis zu einem gewissen Grade von der $[\text{H}^+]$ abhängig. Bei $\text{pH} = 4$ lebten die Stichlinge länger als 8 Stdn. in Phosphorsäure, $2\frac{1}{2}$ Stdn. in Milchsäure, nur 11 Min. in Essigsäure, noch geringere Zeit in Propionsäure. Die Art der Säure spielt also auch eine gewisse Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1243—45. 11/12. 1922.*) LE.

Elena Puscariu und I. Nitzulescu, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Adrenalins auf den Pneumococcus*. (Vgl. MARIE, Ann. Inst. Pasteur 33. 645; C. 1920. I. 100.) Der Pneumococcus wird in seiner Entw. durch Zusatz von Adrenalin zum Nährboden nicht gehemmt, dagegen in wss. Suspension durch Adrenalin abgetötet. Ulcus serpens der Hornhaut wird verhindert, dagegen nicht Infektion (Iritis, Hypopyon) nach Impfung in die vordere Augenkammer. Bei sehr geringer Pneumokokkenmenge u. reichlicherem Adrenalinzusatz kann auch hier die Entzündung gehemmt oder verhindert werden. (C. r. soc. de biologie 88. 540—41. 24/2. [31/1.*] Jassy.)

WOLFF.

Jacques Goldner, *Wirkung des Adrenalins auf die Thymus*. Die Einw. besteht in einer Beschleunigung u. Betonung der n. Vorgänge der Evolution u. Involution. (C. r. soc. de biologie 88. 545—48. 24/2. [31/1.*] Jassy.)

WOLFF.

H. Vollmer, *Über die zweiphasische Wirkung des Adrenalins*. Nach Adrenalinverabreichung fand sich eine ausgesprochene Ca-Vermehrung im Serum, der bald eine ebensolche Verminderung folgte. Der Phosphat Spiegel zeigte ein entgegengesetztes Verh., kurz nach Adrenalinzufuhr nahmen die Blutphosphate oft um 50% u. mehr ab, um bald darauf anzusteigen u. nach einigen Stdn. die Vorversuchswerte deutlich zu übersteigen. Die Phosphate verdrängen Ca aus dem Blute u. fördern die Ca-Bindung an die Kolloide. Die Adrenalin Symptome der 1. (acidot.) Phase zeigen alle die der floriden Rachitis: Acidose u. K- u. P-Verminderung im Blut, Hyperglykämie, vermehrte Säureausscheidung mit dem Harn, Stoffwechselverlangsamung, die der 2. (alkalot.) Phase alle Symptome der manifesten Tetanie: Alkalose, Ca-Verminderung, K- u. P-Vermehrung im Blute, Hypoglykämie, verminderte Säureausscheidung mit dem Harn, Stoffwechselbeschleunigung. Der Verschiebung des Phosphatgehaltes u. der $[\text{H}^+]$ des Blutes nach Adrenalininjektion kommt größte Bedeutung zu. (Klin. Wchschr. 2. 593—94. 26/3. Heidelberg.)

FRANK.

H. Dorencourt und H. Lemaire, *Über die Läsionen der Magendrüsen bei der experimentellen Vergiftung mit Pilocarpin und Atropin-Pilocarpin*. Beim Kaninchen bewirkt Injektion schwacher Dosen Pilocarpin fettige Degeneration der Belegzellen. Daneben findet sich gesteigerte Tätigkeit der Hauptzellen mit darauffolgender Plasmolyse. (C. r. soc. de biologie 87. 1186—88. 9/12. 1922.*)

LEWIN.

E. Chauvin, *Über die Giftigkeit der Volvaria gloeocephala D. C.* Für Hunde, Meerschweinchen u. Menschen erwies sich Volvaria als unschädlich. Allerdings ließ sich aus diesem Organismus ein ganz schwach wirkendes Hämolyysin darstellen. Die Giftigkeit der Volvaria dürfte aber in einzelnen Fällen nur sehr gering sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1231—33. 11/12. 1922.*)

LEWIN.

E. Gley, *Wirkung der Extrakte von sklerotischem Pankreas auf (durch Pankreasexstirpation) diabetische Hunde*. Aus Anlaß der Veröffentlichungen von MACLEOD teilt Vf. jetzt ein bereits 1905 deponiertes „pli cacheté“ mit, in dem die Gewinnung eines Extraktes aus Pankreas, das auf seinen endokrinen Teil beschränkt wurde, u. die Anwendung solchen Extraktes bei Hunden beschrieben wird. (C. r. soc. de biologie 87. 1322—25. 23/12.* 1922. Paris.)

SPIEGEL.

Léon Blum und Henri Schwab, *Einfluß des Insulins auf die Blutzuckerkurve beim Diabetes*. Das Pankreasextrakt Insulin erniedrigt die Hyperglykämie Zuckerkranker nach 2—4 Stdn. für ca. 8 Stdn. Schnelligkeit u. Stärke der Wrkg. sind abhängig von der (subcutan) eingespritzten Menge, der Schnelligkeit der Resorption u. dem Grade der Erkrankung. (C. r. soc. de biologie 88. 463—64. 17/2. [9/2.*] Straßburg.) WOLFF.

L. Ambard und A. Caillet, *Über die Anästhesie durch Stickoxydul*. Die Wrkg. des N_2O wird in erster Linie als sedative gegenüber dem Nervensystem betrachtet. Ist dadurch einmal Anoxämie erzeugt, so genügt CO_2 , um die eingetretene Unempfindlichkeit aufrechtzuhalten. (C. r. soc. de biologie 87. 1371—74. 23/12. [8/12.*] 1922. Paris.) SPIEGEL.

Siegfried Silberstein, *Über Verstärkung baktericider Mittel durch intravenöse hypertensive Traubenzuckerlösungen*. Intravenöse Traubenzuckerinjektionen wirken offenbar im Sinne einer Protoplasmaaktivierung, u. zwar nicht nur auf Körperzellen, sondern auch auf manche Mikroorganismen (Spirochäten, Gonokokken), eine Protoplasmaaktivierung im Sinne einer Steigerung spezif. Hämolyse u. Agglutinine gelang im Tierkörper durch intravenöse Traubenzuckerinjektionen nicht. Durch intravenöse hyperten. Traubenzuckerinjektionen wird die baktericide Wrkg. von Salvarsan nicht nur gegenüber Syphilisspirochäten u. Gonokokken, sondern auch gegenüber den Naganatrypanosomen im Blute der Maus erheblich verstärkt, was durch hyperten. NaCl-Lsgg. nicht ganz so kräftig zu erzielen ist. Auch die Wrkg. chemotherapeut., lokalwirkender Desinfizienten (Rivanol) kann durch gleichzeitige Anwendung hyperten. Traubenzuckerlsgg. verstärkt werden. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 345—47. 16/3. Königsberg i. Pr.) FRANK.

Wittrock, *Liquitalis, ein neues Kardiaceum und Diureticum bei Tieren*. Bericht über gute Erfahrungen bei Hunden, Schweinen u. Pferden. Das Präparat eignet sich auch zur intravenösen Anwendung. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 336—37. Flensburg.) BORINSKI.

C. I. Reed und Erma Smith, *Einige Wirkungen von Epinephrin auf das Herz des gewöhnlichen „bull-frog“ (Rana catesbiana)*. Das isolierte Herz des Ochsenfrosches reagiert auf Durchspülung mit Suprarenin sehr ungleich. Oft kommt Vorhofventrikeldissoziation vor; der Vorhof ist weniger empfindlich als der Ventrikel. Im allgemeinen vermehrt Suprarenin mehr die Kraft als die Frequenz. (Amer. Journ. Physiol. 63. 566—82. 1/2. 1923. [1/12. 1922.] Lawrence.) MÜLLER.

Ada Wagner, *Erfahrungen über Behandlung mit Novalgin*. Bei akuten Erkrankungen kann das Novalgin nicht immer voll die Salizylpräparate ersetzen, wohl aber bei leichteren, akuten Muskelerkrankungen u. dergl. gute Dienste leisten. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 255. 23/2. Berlin.) FRANK.

A. Sartory und L. Maire, *Durch Amanita echinocephala Vitt. hervorgerufene Unglücksfälle*. Der Genuß rief in 2 in Heilung ausgegangenen Fällen Erscheinungen hervor, die den durch Entoloma lividum verursachten ähneln (Erbrechen, blutige Durchfälle usw.). Die Natur des giftigen Inhaltsstoffes ist noch ungeklärt. (C. r. soc. de biologie 88. 437—39. 17/2. [9/2.*] WOLFF.

R. Heinz, *Über die Giftigkeit des Tabakrauches, insbesondere des Zigarettentrauches*. Der Rauch feuchter Zigarren enthielt 50—70%, mehr Nicotin als der trockener Zigarren, da hinter der Glühstelle die Temp. sehr rasch abnimmt, das Nicotin dann nicht mehr zerstört u. bei einer feuchten, wärmeleitenden Zigarre leichter nach dem Munde hin durch Ansaugen „destilliert“ wird. Bei den Verss. wurden Zigarren u. Zigarettens in einem den natürlichen Bedingungen möglichst nahekommenen App. verraucht u. das Nicotin in einer Weinsäurelsg. aufgefangen. Seine Menge wurde nicht chem., sondern physiolog. an Fröschen, die auf eine bestimmte Menge Nicotin bestimmte typ. Vergiftungserscheinungen zeigen, festgestellt.

Beim sogenannten Inhalieren des Rauches wurde 8mal mehr Nicotin resorbiert als beim „Mundrauchen.“ (Dtsch. med. Wchschr. 49. 318—19. 9/3. Erlangen.) FRANK.

Gertrud Kurtzahn, *Selbstmord durch Kieselfluornatrium*. Vergiftungsfall durch Orwin, ein Mäusegift mit 95% Na_2SiF_6 . (Dtsch. med. Wchschr. 49. 319—20. 9/3. Königsberg.) FRANK.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

B. Appelmans, *Über die Rolle der Schilddrüse beim Phänomen der Anaphylaxie*. (Vgl. KEPINOW, C. r. soc. de biologie 87. 494; C. 1923. I. 990.) Vers. an Meer-schweinchen erbringen keinen Beweis dafür, daß die Anaphylaxie im Zusammen-hang mit der Schilddrüse steht. (C. r. soc. de biologie 87. 1242—44. 9/12. [2/12.*] 1922. Löwen.) LEWIN.

Z. Gruzewska und Fauré-Fremiet, *Über die maximalen Mengen der Glykogen-reserve in der Leber von Hunden verschiedenen Alters*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 254; C. 1922. III. 175.) Eine längere Zeit fortgesetzte Überernäh-rung wurde nur von jungen u. kräftigen Hunden ertragen. Die glykogenet. Funk-tion der Leberzelle nimmt mit dem Alter ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1237—40. 11/2. 1922.*) LEWIN.

Charles D. Snyder, *Die vom schlagenden Herzen gebildete Wärme*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 59. 254; C. 1923. I. 468.) Die in der anoxybiot. Phase der Herz-contraktion durch rein elast. Kräfte gebildete Wärme beträgt 1×10^{-3} , die zu-gleich thermochem. gebildete 0,00029, die ganze 0,00129 Kalorien. — Die in der oxydativen Phase gebildete verhält sich zur Gesamtwärme wie 1:1,29, genau wie theoret. verlangt. — Der im Vers. gefundene Zuckerverbrauch, als Milchsäure be-rechnet, ergibt 0,00104 Kalorien, die Wärmebildung 0,00100. Auch der im Vers. gefundene O_2 -Verbrauch entspricht der Theorie genau bis auf 10%. (Amer. Journ. Physiol. 63. 583—89. 1/2. 1923. [2/12. 1922.] JOHNS HOPKINS Univ. Med. School.) MÜLLER.

Tracy Jackson Putnam, *Das lebende Peritoneum als Dialysenmembran*. In die Bauchhöhle von Katzen eingeführte u. durch Troicart entfernte Lsgg. enthalten Spuren Eiweiß; die gel. Stoffe stehen von der Bauchhöhle aus in osmot. Ausgleich mit dem Blutplasma. Kolloide gehen in das Blut, aber nicht umgekehrt aus ihm in die Bauchhöhle. — Der osmot. Ausgleich erfolgt qualitativ, wie physikal. zu erwarten, doch quantitativ etwas anders. — Im allgemeinen ist die Peritoneal-membran eine permeable Kolloidmembran, doch kommen für Kolloide u. einige gel. Stoffe noch besondere Momente (Phagocytose?) hinzu. (Amer. Journ. Physiol. 63. 548—65. 1/2. 1923. [1/12. 1922.] JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

I. Newton Kugelmass, *Einfluß der Konzentration der verschiedenen Bestand-teile der Thrombinlösungen auf die Gerinnungsgeschwindigkeit des Blutes*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 883; C. 1923. I. 708.) Bezeichnet man mit C die Konz. der Thrombinlg., so ist die Gerinnungszeit (t) auszudrücken durch die Gleichung $Ckt = \text{Konstante}$, worin k eine Konstante ist. Von den Bestandteilen der Thrombin-lg., Serum, Ca u. Cytozym, übt das Serum den Haupteinfluß. (C. r. soc. de bio-logie 87. 998—99. 28/10. [14/10.*] 1922. Brüssel.) SPIEGEL.

I. Newton Kugelmass, *Änderungen der Viscosität und des Transparenzgrades während der Gerinnung des Blutes*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Verh. in beiden Be-ziehungen entspricht dem Typus einer autokatalyt. Rk. mit langsamen Änderungen in der Latenz- u. schnellen in der eigentlichen Gerinnungsperiode. (C. r. soc. de biologie 87. 1000—1. 28/10. [14/10.*] 1922. Brüssel.) SPIEGEL.

F. Petitjean, *Einfluß der Gerinnung auf den Gehalt des Blutes an Aminostickstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Da nach ZUNZ u. LA BARRE (C. r. soc. de biologie 85. 1107; C. 1922. I. 433) bei der Blutgerinnung auch gewisse Peptide oder Aminosäuren beteiligt

sind, wurde geprüft, ob bei diesem Vorgange der Gehalt des Blutes an Amino-N Änderungen erleidet. In den meisten Fällen ergab sich in der ersten Zeit nach der Entnahme eine geringe Verminderung, dann ständige Zunahme, so daß der Gehalt nach vollendeter Gerinnung dem ursprünglichen sehr nahesteht oder ihn sogar überschreiten kann. In anderen Fällen zeigt sich ständige Zunahme des Amino-N schon von Anfang an, wieder in anderen keine Änderung. Eine befriedigende Erklärung für diese Verschiedenheiten kann vorläufig nicht gegeben werden. Die Absorptionsverhältnisse des Blutkuchens für Aminosäuren wechseln von Probe zu Probe, aber nicht parallel den obigen Verhältnissen. Man könnte an Desaminierung durch Änderungen der $[H]$ im Laufe der Gerinnung einerseits, Freiwerden von Aminosäuren aus Polypeptiden durch proteoklast. Wrkgg. andererseits denken. (C. r. soc. de biologie 87. 1001—4. 28/10.* [14/10.*] 1922. Brüssel.) Sp.

G. S. Eadie, *Die täglichen Blutzuckerschwankungen beim Kaninchen und die Wirkung subcutaner Traubenzuckerinjektion*. Nach SHAFFER u. HARTMAN (Journ. Biol. Chem. 45. 349; C. 1921. II. 775) ist der wahrscheinliche Fehler bei Blutzuckerbest. im Venenblut 8,2 mg-% u. bei Kaninchen der Durchschnittsgehalt 116 mg-%. — Einige Tiere haben zwischen 1—3 Uhr nachmittags niedrigen Blutzucker. — 1 g Traubenzucker subcutan bewirkt stellen Anstieg, Maximum nach $\frac{1}{2}$ Stde., Dauer 3 Stdn. Dann folgt zweiter kleinerer Anstieg, keine Hypoglykämie. — 2 g bewirken stärkeren Anstieg, doch ist das Maximum recht verschieden. Dauer 3—5 Stdn. Der zweite Anstieg kehrt nach 7 Stdn. zur Norm zurück. (Amer. Journ. Physiol. 63. 513—19. 1/2. 1923. [23/11. 1922.] Toronto.) MÜLLER.

Ernest L. Scott und Thomas H. Ford, *Die Zuckerkonzentration im Blut des Kaninchens während Hunger und nach Traubenzuckeraufnahme*. (Vgl. EADIE, vorst. Ref.) Nach MCLEANS Methode (Biochemical Journ. 13. 135; C. 1919. IV. 719) enthält arterielles Kaninchenblut 118 mg-% Traubenzucker mit ± 22 mg Abweichung. — Nach Fütterung mit 1 g Traubenzucker pro kg steigt der Blutzucker innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. zum Maximum, Dauer 2 Stdn. Es folgt 3 Stdn. nach Aufnahme deutliche Hypoglykämie. — Nach 2—4 g bildet sich ein Maximumplateau. Hypoglykämie fehlt innerhalb 3 Stdn. (Amer. Journ. Physiol. 63. 520—34. 1/2. 1923. [23/11. 1922.] New York.) MÜLLER.

P. Lecomte du Noüy, *Über die Oberflächenspannung des Serums*. III. *Über die Wiederherstellung der Oberflächenspannung nach Senkung durch oberflächenaktive Stoffe*. IV. *Über die Wirkung der Temperatur*. (II. vgl. Journ. Exp. Med. 35. 707; C. 1922. III. 453.) III. Die n. Oberflächenspannung des Serums befindet sich in einem schwer zu erschütternden Gleichgewicht. Selbst stark oberflächenaktive Substanzen wie Na-Oleat, Glykocholat oder Taurocholol führen nur bei hoher Konz. zu dauernder Senkung der Oberflächenspannung. Nach der anfänglichen schnellen Senkung tritt Erhöhung ein, u. zwar bei reinem Serum in 2—6 Minuten. Es handelt sich hier um eine Abwehrr. des Organismus gegenüber dem Freiwerden oberflächenaktiver Stoffe wie Galle. Die Erholung beruht auf der Adsorption der oberflächenaktiven Stoffe von seiten der großen Micellen des Serums. Dies geht daraus hervor, daß die Erholungskurven Übereinstimmung zeigen mit gewöhnlichen Adsorptionskurven. Es fand sich auch, daß bei Senkung der Oberflächenspannung von Gelatine oder Gummi arabicum durch Na-Oleat die gleiche Erholung wie beim Serum eintrat. In verd. Serum geht die Erholung langsamer vor sich als bei reinem Serum, u. die endgiltige Oberflächenspannung erreicht nicht mehr ihre n. Höhe. Bei einer Verd. von 1:10000 tritt keine Erholung ein. Die Erhöhung tritt besonders leicht ein, wenn die oberflächenaktive Substanz in pulverisiertem Zustande oder in hoher Konz. zugesetzt wird u. wenn man nicht umrührt. In solchen Fällen scheint die Erholung nicht umgekehrt proportional der Konz. an Na-Oleat zu sein, denn bei Verdoppelung der Konz. bis 1:2000 z. B. erhält man die gleiche Er-

holungskurve. Die Erholung ist kein rein phys. Phänomen, also nicht reine Adsorption u. auch nicht spezif. für Serum. Der Vorgang folgt einem logarithm. Gesetz, das Vf. schon früher durch $\gamma = ae^{bx}$ ausdrückte. Temp. beeinflußt den Vorgang, anfangs im Sinne einer Förderung durch Steigerung der Temp., später im Sinne der Abnahme. Hier scheint ein Zusammenhang mit dem Komplement des Serums zu bestehen.

IV. Bei Erhitzen reinen Serums auf 55° nimmt die Oberflächenspannung progressiv ab. In 168 Stdn. beobachtete Vf. eine Senkung bis zu 8,2 Dyn. Das Mittel der Senkung betrug 5,7 Dyn. in 120 Stdn. u. 4 Dyn. in 96 Stdn. Bei Konz. von 10^{-1} — 10^{-6} wird die anfängliche Oberflächenspannung kaum durch Temp. beeinflußt. Die Senkung in der Zeit trat schon in 2 Stdn. ein, wenn auf 55 , 70 u. 100° erhitzt wird. Bzgl. der Senkung in der Zeit verhält sich jedes Serum individuell, aber es besteht eine allgemeine Neigung zur Zunahme der Senkung in der Zeit bei Konz. von 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} u. 10^{-5} , zur Abnahme bei 10^{-4} , wenn 55° erhitzt wird, zur Abnahme bei Konz. von 10^{-1} , 10^{-2} u. 10^{-3} , u. zur Zunahme bei 10^{-4} , wenn auf 100° erhitzt wird. Annähernde Konstanz zeigt sich nur bei den Konz. unterhalb 10^{-3} . Die Konz. 10^{-4} scheint einem Zustande größerer Labilität zu entsprechen. Die maximale Senkung bei der Konz. 10^{-4} spricht für die Existenz einer monomolekularen Schicht. Unter Anwendung des Prinzips von GIBBS läßt sich vielleicht hier die Größe eines Moleküls oder einer Molekülgruppe im Serum berechnen. (Journ. Exp. Med. 36. 115—34. 1/7. 5/4. 547—58. 25/5. 1922. ROCKEFELLER Inst.) LEWIN.

Roger Fischer, *Über das kolloidale Gleichgewicht normaler und pathologischer Blutsereen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 124; C. 1922. III. 974.) Das Gleichgewicht zwischen den Albuminen u. Globulinen n. Serums bezeichnet Vf. als *Prostaxie*. In einer Reihe von klin. Fällen fand er Störungen dieses Gleichgewichts, besonders bei der paroxysmalen Hämoglobinurie, wo die Krisen durch die Destabilisierung der Prostaxie zustande kommen. (C. r. soc. de biologie 87. 958—61. 28/10.* 1922. Genf.) LEWIN.

Ernst Sieburg und Adolf Keßler, *Die Erhöhung der Calciumionen im menschlichen Serum nach intravenöser Zufuhr von Kalksalzen.* Die Möglichkeit einer Erhöhung des Ca⁺⁺-Spiegels wurde dadurch studiert, daß n. Menschen verschiedene Ca-Salze — CaCl_2 , $\text{CaH}_4(\text{PO}_3)_2$, $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — injiziert wurden in Mengen, welche den Ca⁺⁺-Gehalt des Serums unmittelbar nach der Injektion auf das Doppelte des n. (6,3 mg pro 100 ccm) erhöhten. Die Ca⁺⁺-Best. im Serum erfolgte durch Verss. an überlebenden Froschherzen nach TRENDLENBURG & GOEBEL (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 89. 171; C. 1921. III. 57). Die Verss. ergaben, daß nach Injektion wss. Ca-Salzlsgg. der Überschuß der eingeführten Ca⁺⁺ bei Chlorid, Formiat, Propionat u. Lactat fast gleichmäßig innerhalb einer halben Stde. im Serum wieder ausgeglichen ist. Die Verweildauer vergrößert sich nicht, wenn das Chlorid, Formiat u. Lactat gleichzeitig mit Gelatine injiziert wird, sie erhöht sich um etwa 25% bei gleichzeitiger Injektion von Gummi arabicum. Bei Hypophosphit sind schon nach 10 Min. überschüssige Ca⁺⁺ nicht mehr nachweisbar, wahrscheinlich* infolge der raschen Oxydation zu wenig dissoziiertem Phosphat. Gleichzeitige Injektion von Gummi arabicum erhöht die Verweildauer auf das Doppelte. Verss. an Kaninchen, welche durch Aderlaß lipämisch gemacht worden waren, bewiesen, daß eine Anreicherung von Lipoiden ohne Einfluß auf die Verweildauer der Ca-Salze im Serum ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 96. 180—90. 25/2. 1923. [12/10. 1922]. Hamburg.) GUGGENHEIM.

C. H. Boissevain, *Über die spezifische Agglutination durch mit normalen Antikörpern beladene Antigene.* N. Agglutinine sind streng spezif., solange sie mit ihrem

Antigen vereinigt sind. Jeder n. Antigen-Agglutinin-komplex ist imstande, nach gründlichem Auswaschen von neuem das gleiche Antigen zu agglutinieren, doch nicht ein heterologes. (C. r. soc. de biologie 87. 1255—57. 9/12. [2/12.*] 1922. Brüssel.)

LEWIN.

C. H. Boissevain, *Über die Beziehungen zwischen Agglutininen von normalem Serum und Immunagglutininen.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Antigen-Agglutinin-komplex enthält nach der Theorie des Vf. ein wahres Immunagglutinin. Die Spezifität des letzteren würde sich daraus erklären, daß das Antigen das spezif. Element darstellt. Dies gilt nach der Theorie allgemein für die Immunagglutinine. Experimentell zeigt Vf., daß Blutkörperchen, die sich nicht mit n. Agglutininen beladen, nicht B. von Immunagglutininen hervorzurufen vermögen. (C. r. soc. de biologie 87. 1257—59. 9/12. [2/12.*] 1922. Brüssel.)

LEWIN.

V. Kafka, *Über das „Mittelstück“-Phänomen der Lumbalflüssigkeit.* Die lipoide Natur des Komplementmittelstücks wird bestätigt. (Klin. Wchschr. 1. 2527. 16/12. 1922. Hamburg.)

FRANK.

H. A. Dietrich, *Veränderungen des Blutes bei Krebskranken. (Herabgesetzte Hemmung der Gallenhämolyse.)* Bei Gallenhämolyseverss. mit Na-Taurocholat zeigte sich die hemmende Wrkg. des Carcinomserums geringer als die des n. Serums. Die herabgesetzte Hemmungsfähigkeit des Serums Carcinomkranker ist auf eine Verminderung der Eiweißstoffe zurückzuführen. (Vgl. KAHN u. POTTHOFF, Klin. Wchschr. 1. 372; C. 1922. I. 839.) (Klin. Wchschr. 1. 2382. 25/11. 1922. Göttingen, Univ., Frauenklin.)

FRANK.

R. Kraus und Rocha Botelho, *Zur Frage der Auswertung antitoxischer Schlangenserum.* (Ein weiterer Beitrag zur Avidität der Antitoxine.) (Vgl. KRAUS, Wien. med. Wchschr. 73. 24; C. 1923. I. 798.) Neben quantitativen Eigenschaften der Antitoxine konnten auch solche qualitativer Natur festgestellt werden. Nach EHRLICH wird die Quantität der Antitoxine, nicht aber ihre Avidität berücksichtigt, die aber geprüft werden muß, weil die Toxine im Organismus möglichst rasch gebunden werden sollen u. beide Werte nicht immer parallel laufen. Das antitox. Schlangenserum besitzt ebenfalls qualitative u. quantitative Eigenschaften, die sich durch besondere Prüfung ermitteln lassen. (Münch. med. Wchschr. 70. 354—56. 23/3. Butantan, Sao Paulo [Brasilien].)

FRANK.

August v. Wassermann, *Über experimentelle Grundlagen für eine spezifische Serodiagnostik auf aktive Tuberkulose.* Das Serum von tuberkulös Kranken ist ausgesprochen lipophil, es verlangt daher im Antigen die Ggw. einer bestimmten Menge von Phosphatiden u. gehört deshalb prodiagnostisch in eine Gruppe mit dem Syphilisserum. Das Serum der tuberkulös Kranken unterscheidet sich von dem Syphilisserum dadurch, daß es mit dem Lipoid allein nicht reagiert, sondern außer diesem noch einer andern Komponente im Antigen bedarf, die optimal im Tuberkelbacillenprotoplasma enthalten ist. Andererseits unterscheidet sich das Serum des tuberkulös Erkrankten vom Serum eines gesunden, mit Tuberkelbacillen vorbehandelten Organismus dadurch, daß ersteres mehr Lipoide im Antigen benötigt, um eine positive prodiagnost. Rk. zu ergeben. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, durch vorheriges Entfetten von Tuberkelbacillen u. nachträglich abgestimmten Zusatz von Phosphatiden ein Antigen so einzustellen, daß es bei der Prodiagnostik am Menschen nur mit dem Serum von Individuen, welche tuberkulöses Gewebe besitzen, spezif. Serorck. ergibt. Dieser positive serolog. Ausfall ist deshalb entscheidend für die Diagnose auf aktive Tuberkulose. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 303—8. 9/3. Berlin-Dählem.)

FRANK.

Paul Kahn, *Ein Fall von paradozer Fiebersteigerung nach Natrium salicylicum.* Nach Natrium salicylicum traten bei einem an akuter Polyarthrits Erkrankten

anaphylakt. Fiebererscheinungen auf, wahrscheinlich auf einer Eiweißidiosynkrasie beruhend. (Klin. Wchschr. 2. 594—95. 26/3. Berlin-Schöneberg.) FRANK.

Harold Borchardt, *Weitere Beobachtungen und Erfahrungen über Gallensäuren bei Icterus im Harn, Blut, Duodenalsaft und Liquor cerebrospinalis.* (Vgl. Klin. Wchschr. 1. 988; C. 1922. III. 303.) Im Liquor konnte bei intakten Gefäßen Bilirubin selbst bei intensivstem Icterus nicht nachgewiesen werden, Gallensäuren dürften deshalb im Liquor cerebrospinalis überhaupt nicht auftreten. (Klin. Wchschr. 2. 541—42. 19/3. Charlottenburg.) FRANK.

L. Camus und E. Gley, *Koagulierende Wirkung der Prostataflüssigkeit des indischen Kaninchens auf den Inhalt der Samenbläschen.* Fortsetzung früherer gleichgerichteter Unterss. (vgl. C. r. soc. de biologie 87. 207—9; C. 1923. I. 616) bei zwei Exemplaren von Dipus. (C. r. soc. de biologie 87. 320—21. 1/7. 1922.) RÖTHIG.

M. Polonovski, E. Duhot und Morel, *Adrenalinhyperglykämie und -hyperglykorachie.* (Vgl. POLONOVSKI u. DUHOT, C. r. soc. de biologie 84. 687; C. 1921. III. 1339.) Schwankungen im Zuckergehalt im Blut u. im Lumbalpunktat gehen wie in der Norm auch nach Adrenalininjektionen durchaus parallel. Nur treten sie im letzteren etwas später auf u. sind nicht ganz so groß wie im Blut. (C. r. soc. de biologie 87. 679—80. 22/7. [10/7.*] 1922. Lille.) SCHMIDT.

A. Wittgenstein, *Zur klinisch-diagnostischen Bewertung des Zuckergehaltes der Zerebrospinalflüssigkeit.* Der n. Wert lag zwischen 45 u. 60 mg %, u. betrug etwa 50—80% des Blutzuckerwertes. Bei relativer Hyperglykämie wurde die Konstante des Blutzuckerwertes nicht verändert, wohl aber bei absol. Der erhöhte Liquorzuckerwert erwies sich von differentialdiagnost. Bedeutung bei Encephalitis. Epileptiker zeigten erhöhten Liquorzuckerwert, der bei Hysterikern n. war. Differentialdiagnose zwischen Epilepsie u. Hysterie.) Dem Zuckergehalt der Zerebrospinalfl. kommt wahrscheinlich auch bei syphilit. Erkrankungen des Zentralnervensystems differentialdiagnost. Bedeutung zu. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 246—48. 23/2. Berlin.) FRANK.

K. Arai, *Cholin als Hormon der Darmbewegung. VII. Cholingehalt des Magendarmkanals im Hunger und nach Morphin.* (VI. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193 359; C. 1922. I. 889.) Nach bis 90 Stdn. Hunger enthält Magen u. Dünndarm von Katzen ebensoviel Cholin wie nach Fütterung. — Nach 6 mg pro kg Morphin subcutan ist bei Hunden der Cholingehalt von Magen u. Dünndarm 24 Stdn. lang vermindert. Die isolierten Darmstücke von n. u. morphinisierten Hunden waren gleich empfindlich gegen das Dialysat von Magen u. Darm n. u. morphinisierten Hunde. — Bei Katzen wirkten 6 mg Morphin wenig, 20 mg stark vermindert, 1 mg nicht. — Koloquintendurchfall ändert den Cholingehalt nicht. Bei Stopfen durch Morphin nimmt der des Magens etwas ab. — Die Stopfwrkg. hat mit Cholinverlust nichts zu tun. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 390—409. 21/7. [28/3.] 1922. Utrecht.) MÜLLER.

Wilhelm Hueck und Thilo Brehme, *Experimentelle Untersuchungen zur Urobilinogenbestimmung nach Eppinger-Charnas.* Der Urobilinogengehalt beim n. Menschen beträgt 20—26 mg, bezogen auf 100 g Stuhl, ist abhängig von der Nahrung u. nimmt nach animal. Kost zu. Bei perniziöser Anämie im Stadium der Remission wurde eine Verdoppelung der Werte gefunden. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 141. 233—42. Dezember. 1922. Würzburg.) FRANK.