

# Chemisches Zentralblatt.

1924. Band II.

Nr. 7.

13. August.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Ernst Darmstädter**, *Geber-Handschriften*. Aus einer Bologneser Handschrift geht hervor, daß am Anfang des 15. Jahrhunderts außer der „Summa perfectionis“ auch die übrigen Schriften unter dem Namen des „Geber“ bekannt waren. Es erscheint nicht unmöglich, daß der „Liber Fornacum“ eine Übersetzung aus dem Arabischen, entstanden in Spanien, ist. (Chem.-Ztg. 48. 441—42. München.) JUNG.

**M. Pflücke**, *Albert Hesse*. Nachruf, gehalten in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 16. 6. 1924 in Berlin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. Abt. A. 49—52.) PFLÜCKE.

**P. Alexander**, *Albert Hesse* †. Nachruf. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 469—73. Berlin.) PFLÜCKE.

**H. Danneel**, *Die Wertigkeit der Edelgase und ihre Stellung im periodischen System*. Gegen den Vorschlag von VON ANTROPOFF (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 217; C. 1924. I. 2853) bestehen einige Bedenken. Wenn man auch den Edelgasen die Wertigkeit 8 gegen  $O_2$  zuteilen kann, muß aber gegen  $H_2$  die Wertigkeit 0 beibehalten werden. Die Edelgase schließen ihre Horizontalreihe gegen die folgenden Alkalimetalle kraß ab, während die Triaden ohne Abgrund zu den folgenden Elementen hinüberleiten. Auch vom Standpunkt der Atombaulehre bestehen Bedenken. Durch Einreihen der Edelgase in Gruppe 8 würde das Verhältnis der beiden Nebengruppen zueinander ein völlig anderes sein als bei den anderen Gruppen. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 290.) JUNG.

**D. Balarew**, *Ein Versuch zur Demonstration der Tammannschen Theorie des Glaszustandes*. Durch Veränderung der Bedingungen des Schmelzens von  $Cd_2P_2O_7$  u.  $Zn_2P_2O_7$  am Pt-Draht kann die Tamannsche Theorie leicht demonstriert werden. Ist die Perle noch nicht frei von nicht geschmolzenen Krystallen, so krystallisiert die Masse beim Erkalten. War sie ganz geschmolzen, so geht sie bei raschem Erkalten in den Glaszustand, bei langsamem Erkalten in den krystallisierten Zustand über. Glasige Perlen wiederholt erhitzt, krystallisieren erst vor dem Schmelzen. Ein Gemisch von  $Cd_2P_2O_7$  u.  $Zn_2P_2O_7$  erhitzt u. erkalte, zeigt Krystallisation an den Rändern u. Glaszustand in der Mitte.  $Na_3P_2O_7$  u.  $Cu_2P_2O_7$  kann man nicht in den Glaszustand bringen. Zur Herstellung von  $Cd_2P_2O_7$  u.  $Zn_2P_2O_7$  fällt man mit  $CH_3COOH$  angesäuerte Lsgg. von  $CdSO_4$  u.  $ZnSO_4$  mit einer mit  $CH_3COOH$  angesäuerten Lsg. von  $Na_3P_2O_7$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 221—22. Sofia, Inst. f. anorg. Ch.) GOTTFRIED.

**Pierre Girard** und **Marcel Platard**, *Neuer Oxydations-Reduktionsmechanismus. Das Phänomen von Becquerel. — Neuer Oxydations-Reduktionsmechanismus ohne Intervention von Katalysatoren*. Die Ergebnisse sind schon nach C. r. d. l'Acad. des sciences (S. 420) referiert. (C. r. soc. de biologie 90. 932—33. 933—34.) SPI.

**Pierre Girard** und **Marcel Platard**, *Über einen neuen Oxydations-Reduktionsmechanismus ohne Katalysatoren*. (Vgl. S. 420.) Von abnormen Rkk., die sich abspielen, wenn 2 Elektrolyten durch eine selektiv durchlässige Wand getrennt sind, wird noch der Fall  $Fe_2(SO_4)_3 - K_3Fe(CN)_6$  erwähnt. In der Lsg. des zweiten bildet sich der unl. Ferroferrikomplex  $Fe_3(CN)_3$  von PELOUZE u. im Niveau der Wand

treten *Turnbullsblau* u. anscheinend ein unbeständiges *Ferrocyanid*  $\text{Fe}_3(\text{CN})_6$  auf. — Um den Austausch der Elektronen zu erklären, wird die Existenz von W.-Molekülen angenommen, die ihnen als Träger dienen, einer Art neuer Ionen  $(\text{H}_2\text{O})'$ , die n. in Lsgg. vorhanden sein müssen, sich unaufhörlich bilden u. spalten, eine chem. Rolle aber nur spielen, wenn die Einschaltung einer Wand mit besonderer Auswahl der Ionen ein elektrostat. Gleichgewicht herzustellen strebt. Dies geschieht dann durch Wanderung der  $(\text{H}_2\text{O})'$  nach der Region, in der die Kationen sich zu sammeln streben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1393—95.) SPIEGEL.

**Pierre Girard** und **Marcel Platard**, *Oxydation und Reduktion ohne Beihilfe eines Katalysators. Bemerkungen über den Mechanismus und seine chemischen Konsequenzen.* Ist teilweise nach C. r. d. l'Acad. des sciences referiert (S. 420) u. deckt sich andernteils mit dem vorst. Ref. (C. r. soc. de biologie 90. 1020—22.) SPIEGEL.

**Pierre Girard**, *Oxydationen-Reduktionen im Laufe des Austausches durch ein Septum. Schema der katalytischen Aktivierung durch eine Wand.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die Beobachtungen über die Folgen der selektiven Durchlässigkeit einer Scheidewand u. der damit verbundenen Rkk. durch Elektronenwanderung entwirft Vf. ein Schema für den Einfluß, den eine Begrenzungswand, wie sie im Falle der Diastase durch gleichmäßig verteilte kolloidale Körnchen gegeben wäre, bei Bespülung mit einem definierten Elektrolytenmedium als Katalysator üben kann. Er stellt sich vor, daß auch hier eine Störung des elektrostat. Gleichgewichtes erfolge, indem eine dichte Schicht von W.-Moll. eine  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Atmosphäre, welche die Wandung positiv oder negativ ladet, abschließt. Es werden so Schwärme von Ionen eines Zeichens an der Wandung, solche von Ionen entgegengesetzten Zeichens im Innern eines Vol.-Elementes entstehen, u. die gegebene Gleichgewichtsstörung kann zu einer Abgabe von Elektronen seitens gewisser negativer Moll. an gewisse positive mit B. von  $(\text{H}_2\text{O}^-)$ -Ionen führen. Dadurch können Oxydations-Reduktionsrkk. zustande kommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1847—49.) SP.

**Pierre Girard**, *Durch Austausch durch die Scheidewände bedingte Oxydationen-Reduktionen. Ähnlichkeiten mit der Katalyse. — Durch Austausch durch die Scheidewände bedingte Oxydationen-Reduktionen. Ähnlichkeiten mit der Elektrolyse. — Schema der katalytischen Aktivierung durch eine Oxydations-Reduktions-Diastase.* Die Ergebnisse sind im vorst. Ref. wiedergegeben. (C. r. soc. de biologie 90. 1236—37. 1238—39. 1406—8.) SPIEGEL.

**Richard Lorenz** und **W. Herz**, *Nachtrag zu unserer Arbeit „Dielektrizitätskonstante und Raumerfüllung.“* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 369; C. 1923. III. 1336.) Neuberechnungen mit den von GRIMM u. PATRICK (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2794; C. 1924. I. 735) bestimmten DEE. lieferten eine Bestätigung der erhaltenen Resultate. Bzl., *Toluol*, *m-Xylol*, *p-Cymol*,  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{CS}_2$  zeigen annähernd den n-Wert  $\psi$ , u. haben keinen Dipolcharakter. Bei 29 anderen Verbb. sind die Molekeln als Dipole aufzufassen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 370—71.) JUNG.

**Richard Lorenz** und **W. Herz**, *Vergleich von Raumerfüllungszahlen.* I. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 205; C. 1923. III. 706.) Die auf opt. Wege berechneten *Raumerfüllungszahlen* betragen stets erheblich weniger als die nach dem Verf. von VAN LAAR (vgl. LORENZ, Raumerfüllung u. Ionenbeweglichkeit 1922. 48) aus der Zustandsgleichung berechneten, durchschnittlich doppelt so hohen (Tabelle im Original). Am nächsten stehen sich die beiden Verff. beim  $\text{CS}_2$ , die Differenz ist am größten beim  $\text{H}_2$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 372—73.) JUNG.

**Richard Lorenz** und **W. Herz**, *Ein Versuch, Umwandlungstemperaturen in die Regeln der übereinstimmenden Zustände einzubeziehen.* Wenn man sich vorstellt, daß beim Umwandlungspunkt nur eine Steigerung derselben Individualität wie beim F. vorliegt, konnte man annehmen, daß beim Quotienten der *Umwandlungs-*

temp.  $T_u$  durch die FF.  $T_s$  sich diese Individualität teilweise heraushebt. Bei einer Zusammenstellung von 52 anorgan. Stoffen ergab sich bei den Ausdrücken  $T_u : T_s$  ein Allgemeinverhalten zu erkennen. Das Gesamtmittel von 22 Mineralien beträgt 0,707, das Mittel aus den häufigsten Fälln 0,807. 7 Elemente u. Perchloräthan u. Tetrabrommethan liefern fast genau die gleichen Mittelwerte. Die Angaben über Umwandlungspunkte von C-Verbb. sind dürftig. Als Mittelwert für  $T_u : T_s$  kann etwa 0,8 angesetzt werden. Die Abweichungen sind nicht allein auf größere Individualität der Stoffe zurückzuführen, sondern es könnte eine falsche Auswahl getroffen sein, wenn der Stoff mehrere Umwandlungspunkte hat. Die Feststellung kann dazu veranlassen, beim Fehlen von Umwandlungspunkten in der Nähe von  $T_u/T_s = 0,8$  zu suchen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 374—79. Frankfurt a. M., Breslau, Univ.) JUNG.

Eduard Zintl und Alwin Meuwesen, Über einige fundamentale Atomgewichte Vff. bestimmen auf Grund des Verhältnisses  $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$  neu die At.-gew. von Na, Cl u. Ag u. finden  $\text{Na} = 22,9985 \pm 0,0012$ ,  $\text{Cl} = 35,457 \pm 0,0006$  u.  $\text{Ag} = 107,880 \pm 0,0016$ . Zur Umwandlung des Nitrats, das sich in hinreichend definiertem Zustand zur Wägung bringen läßt, wurde der „bottling apparatus“ von RICHARDS u. PARKER (Proc. Am. Acad. 32. 53) verwendet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 223—37. München. Akad. d. Wissenschaften.) GOTTFRIED.

O. Hönigschmid, E. Zintl und M. Linhard, Revision des Atomgewichtes des Antimons. Analyse des Antimontrichlorids und -tribromids. Aus den Verhältnissen  $\text{SbBr}_3 : 3\text{Ag} : 3\text{AgBr}$  u.  $\text{SbCl}_3 : 3\text{Ag} : 3\text{AgCl}$  wurde das At.-Gew. des Sb zu  $121,76 \pm 0,009$  neu bestimmt. Die Ergebnisse aus den beiden Verhältnissen sind vollkommen übereinstimmend. —  $\text{SbBr}_3$  u.  $\text{SbCl}_3$  wurden in einem eigens konstr. App. durch direkte Vereinigung der Komponenten unter Ausschluß von Luft u. Feuchtigkeit hergestellt. (Ztsch. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 257—82. München, bayr. Akad. d. Wissensch.) GOTTFRIED.

Theodore William Richards, Atomgewichte und Isotope. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 929; C. 1923. I. 1205.) Vf. behandelt den derzeitigen Stand der Methoden zur Best. u. unsere Kenntnis von den At.-Geww. wie von den Isotopen. Da die letzte internationale Tabelle von 1921 veraltet ist, gibt er eine mit G. P. BAXTER ausgearbeitete Tafel der At.-Geww. von 1923 wie auch eine Tafel der Isotopen. (Chem. Rev. 1. 1—40. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) BEHRLE.

Ernst Cohen und H. R. Bruins, Die potentiometrische Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in Quecksilber. (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 397—421. — C. 1924. II. 422.) ULMANN.

Ernst Cohen und H. R. Bruins, Piezochemische Studien. XXV. Der Einfluß des Druckes auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in Quecksilber. (XXIV. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 108. 103; C. 1924. I. 2559.) (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 422—30. — C. 1924. II. 422.) ULMANN.

L. S. Ornstein, Anisotropie der flüssigen Krystalle bezüglich ihrer Dielektrizitätskonstanten und ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Beitrag zur Theorie der flüssigen Krystalle. Die Messungen von KAST (Ann. der Physik [4] 73. 145; C. 1924. I. 403) an p-Azoxyanisol u. p-Azoxyphenetol stimmen mit der statist. Orientierungstheorie des Vfs. überein. Sie gestatten die Berechnung des permanenten magnet. Moments der orientierten Teilchen, der sich aus der Änderung der DE. u. der Leitfähigkeit zu  $8,5-9,5 \cdot 10^{-17}$  ergibt, also ca.  $10^4$  Bohrschen Magnetonen entspricht. Diese für ein Mol. unmögliche Zahl deutet darauf hin, daß die die fl. Krystalle bildenden Teilchen fertige Elementarkrystalle sind. Auch die Lichtzerstreuung in fl. Krystallen (vgl. RIWLIN, Archives néerland. sc. exact. et nat. [IIIa] 7. 95;

C. 1924. I. 398) kann auf Grund der Krystalltheorie der Extinktion erklärt werden. (Ann. der Physik [4] 74. 445—57. Utrecht, Univ.)

BIKERMAN.

### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**A. Miethe**, *Der Zerfall des Quecksilberatoms*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. gelang es zusammen mit **H. Stammreich**, den Zerfall von Hg (At.-Gew. 201) in Au (At.-Gew. 197) nachzuweisen. — Bei Verwendung von Quecksilberlampen nach A. JAENICKE zur Erzeugung ultravioletter Strahlen, bei denen das Elektrodenmaterial mit der Luft kommuniziert, wurde gefunden, daß die Lampen bei zu hoher Belastung schnell altern u. schwarze Innenbeschläge bilden. Bei Analyse eines Rückstandes, 0,5 g von 5 kg Lampenquecksilber, wurde Gold gefunden, es handelt sich um Mengen in der Größenordnung von  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{10}$  Milligramm. Mit sehr sorgfältig nach HABER analysiertem goldfreiem Hg wurden die Verss. wiederholt (Spannung an den Elektroden 170 Volt, Stromverbrauch 400—2000 Watt, Stromdauer 20—200 Stdn.) u. nach Abschluß des Vers. im Rückstand jedesmal Au mit seinen chem. Rkk. u. physikal. Eigenschaften identifiziert. Eine Best. des At.-Gew. war infolge der geringen Menge unausführbar. — Die Goldbildung erfordert ein gewisses Minimum von Spannung u. Potentialgefälle; es konnte auch in lang benutzten Hg-Lampen des Handels keine Spur Au nachgewiesen werden. (Naturwissenschaften 12. 597 bis 98. Charlottenburg, Techn. Hochschule.)

BEHRLE.

**F. Haber**, *Der Zerfall des Quecksilberatoms*. Zu den Verss. von MIETHE u. STAMMREICH (vorst. Ref.) teilt Vf. mit, daß von den in seinem Institut analysierten 14 Hg-Proben, von deren Ursprung er keine Kenntnis hatte, eine weder Au noch Ag, eine zweite eine Spur Au ( $1 \times 10^{-9}$  Au auf 1 g Hg) ohne Ag, die andern entweder etwas Ag ohne Au, bezw. Spuren Au neben etwas mehr Ag enthielten. (Naturwissenschaften 12. 635.)

BEHRLE.

**A. Schleicher**, *Der Molekülkrystall. Röntgenspektroskopie und Konstitution*. Vf. sucht die Frage zu beantworten, ob die das Mol. beherrschende Symmetrie allgemeinerer Natur als die des Krystalls ist. Was für den Krystall das Achsenkreuz bedeutet, kann im hypothet. Sinne für die Valenzen des Mol. übertragen gelten. Ähnliche Symmetrieverhältnisse müssen auch hier die Mannigfaltigkeit der Ebenen u. Achsen erklären u. zur Erforschung der Konst. beitragen. An den Beispielen des *Äthans* u. seiner Substitutionsprodd., des *Graphits* u. *Benzols* sowie der ein- u. mehrkernigen anorgan. Komplexe suchte Vf. die Behandlung dieser Fragen zu erläutern. Die Rationalität der Achsenabschnitte, d. h. der Valenzkräfte der Atombindung an ein Zentralatom, ist einer direkten Messung noch nicht zugänglich. Doch lassen sich schon Schlüsse ermöglichen, die die Erforschung der Konst. dienlich sein können, wie auch der Begriff der gequantelten Elektronenbahnen nach dieser Richtung hinweisen mag. — Quantitativ lassen sich die Gesetze der Krystallographie noch nicht ohne weiteres auf den Molekülkrystall übertragen, doch in qualitativer Hinsicht erkennt man in den auf die Valenzen als Achsen bezogenen Formen einen Ausdruck für den Energieinhalt, wodurch das System der Molekülkräfte von dem der Molekülmasse deutlich unterschieden u. getrennt erscheint. (Journ. f. prakt. Ch. 107. 225—31. Aachen.)

HONST.

**J. Frenkel**, *Beitrag zur elektrischen Theorie der festen Körper*. Es wird eine Reihenentw. für die elektrost. Energie des festen Körpers gegeben, wobei außer der relativen Lage der Nachbaratome ihre relative Orientierung u. die Phasendifferenz in den Elektronenbewegungen der Atome berücksichtigt wird. Im Falle gleicher Atome spielen die konstanten Phasendifferenzen eine fundamentale Rolle; auch verschiedene Atome erleiden bei B. eines Krystalls Änderungen der Umlaufzeiten ihrer Elektronen im Sinne einer „gegenseitigen Synchronisation“. Auf *Diamant* angewandt, ergibt die Theorie — wenn für das C-Atom das Würfelmodell LANDÉS (Ztschr. f. Physik 2. 380; C. 1922. III. 206) angenommen wird — daß die

Elektronen der Nachbaratome in entgegengesetzter Phase sind; für die Energie eines  $g$ -Atoms liefert sie 171 Cal., für den Kompressibilitätsmodul  $1,4 \cdot 10^{13}$  dyn/qcm; sie erklärt auch den tetraedr. Typus der Diamantkrystalle. Die Anwendung auf heteropolare Krystalle vom NaCl-Typus führt zu unzutreffenden Resultaten. (Ztschr. f. Physik 25. 1—30. Petersburg, Phys.-techn. Röntgeninst.) BIKERMAN.

**Victor F. Hess und Robert W. Lawson**, *Die Zahl der von Radium ausgesendeten  $\alpha$ -Teilchen*. Die Abweichung der von GEIGER u. WERNER (Ztschr. f. Physik 21. 187; C. 1924. I. 1481) gefundenen Zahl von der der Vf. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 127. IIa. 405 [1918]) rührt wahrscheinlich von der Unzweckmäßigkeit des Behälters für das Ra-Präparat, der Unvollkommenheit des ZnS-Schirmes u. den persönlichen Fehlern der Beobachter her. Auch die Wärmetönung der Ra-Umwandlungen stimmt mit der Zahl der Vf. besser überein. (Ztschr. f. Physik 24. 402—10. Graz u. Sheffield, Univ.) BIKERMAN.

**Dagmar Pettersson**, *Teilchen großer Reichweite vom aktivem Niederschlag des Radiums*. (Vgl. S. 428.) Vf. weist auf die weitgehenden theoret. Folgerungen hin, die eine Bestätigung des Befunds von BATES u. ROGERS (S. 427) über die Existenz von Partikeln großer Reichweite im akt. Nd. des Ra im Gefolge haben würde. Eine Nachprüfung der Verss. dieser Autoren, bei welcher durch besondere Rücksichtnahme auf möglichst völlige Gasfreiheit der die  $\alpha$ -Teilchen absorbierenden Substanzen (dünne Au- u. Cu-Folien) eine Entstehung sekundärer H-Teilchen hintanzuhalten versucht wird, zeigt nur noch spurenweises Vorhandensein von H-Teilchen größerer Reichweite als 9,2 cm u. völliges Fehlen von  $\alpha$ -Teilchen von Reichweiten  $> 9,2$  cm. Es erscheint daher als äußerst zweifelhaft, daß irgendwelche H- oder  $\alpha$ -Teilchen größerer Reichweiten aus dem RaC abgegeben werden, zum mindesten könnte ihre Zahl nur einen kleinen Prozentsatz der von BATES u. ROGERS angegebenen betragen. (Nature 113. 641—42. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) FRANKENBURGER.

**Gerhard Kirsch und Hans Pettersson**, *Über die Atomzertrümmerung durch  $\alpha$ -Partikeln*. (Vgl. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIa, 55; C. 1924. I. 2561.) Vf. untersuchen nach der Capillarmethode, welche kurz beschrieben wird, As, Co u. Sc auf H-Strahlen, welche möglicherweise aus dem durch  $\alpha$ -Partikel von RaC zertrümmerten Atomen dieser Elemente stammen. Als oberen Grenzwert von  $n/q$  finden Vf.  $2,10^{-8}$  —  $5,10^{-8}$ . Vorläufige Messungen von V u. Sn ergaben das gleiche Resultat. — Vermittelt eines kurz beschriebenen Atomzertrümmerungsapp., bei welchem Cu-Folie statt Quarz als Unterlage benutzt wird, finden Vf. für die maximale Reichweite von H-Partikeln einiger Elemente: Be = 18 cm, Si = 12 cm, Mg = 13 cm ( $n/q = 10^{-8}$ ,  $6,10^{-8}$ ,  $6,10^{-9}$ ). (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIa, 299—307. Inst. f. Radiumforsch.) ULMANN.

**D. Skobelzyn**, *Über eine Art der Sekundärstrahlung der  $\gamma$ -Strahlen*. Die von der Comptonschen Theorie (Physical Review [2] 21. 483; C. 1924. I. 895) geforderten Rückstöße der die Lichtquantenzerstreuung hervorruhenden Elektronen können nach C. T. R. WILSON's Expansionsmethode sichtbar gemacht werden, wenn man durchdringliche  $\gamma$ -Strahlen statt Röntgenstrahlen verwendet. Bei Bestrahlung einer Wilsonschen Kammer mit durch Pb- u. Cu-Schirme filtrierten  $\gamma$ -Strahlen werden in der Tiefe der Kammer Elektronenbahnen beobachtet, deren Länge von der Ordnung 1 cm war, obwohl auch längere (8—12 cm) Wege sichtbar waren. Die vorherrschende Richtung der Elektronen scheint unter dem Winkel von ca.  $90^\circ$  zur Richtung der  $\gamma$ -Strahlen zu liegen. Die Reichweiten sind viel kleiner als diejenigen, die sich bei Übertragung des ganzen Energiequantums auf das Elektron ergeben würden. (Ztschr. f. Physik 24. 393—99. Petersburg, Polytechn.) BIKERMAN.

**W. Jevons**, *Die Bandenspektren der Oxyde und Nitride des Bors*. (Vgl. S. 430.)

Vf. schließt aus früheren Verss. mit  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  u.  $\text{TiCl}_4$ , daß auch  $\text{BCl}_3$ -Dampf, gemischt mit  $\text{O}_2$ , beim Durchströmen einer Entladungsröhre die charakterist. Banden des Boroxydes aufweisen wird; diese Vermutung bestätigt sich; das Bandenspektrum des Oxyds tritt noch prägnanter als bei der üblichen Methode seiner Erzeugung hervor. Das sonst noch gleichzeitig auftretende, seiner Verursachung nach unerklärte Bandenspektrum fehlt bei dieser Anregungsart völlig, was gegen dessen Zurückführung auf ein Monoxyd, dagegen für eine solche auf ein Nitrid des B spricht. (Nature 113. 785. Woolwich, Artill. Coll.) FRANKENBURGER.

**H. M. Hansen und Sven Werner**, *Das optische Spektrum des Hafniums*. (Vgl. S. 431.) Vf. geben eine Tabelle der stärksten Hafniumlinien zwischen 7241 u. 2277 Å. Bemerkenswert ist, daß die stärksten Hf-Linien früher als schwache Zr-Linien angesehen wurden, was ganz natürlich ist, da alle Zr-Mineralien ja Hf enthalten, die künftigen Zr-Salze weisen von  $\frac{1}{2}$ —5% Hf auf. (Naturwissenschaften 12. 528—30. Kopenhagen.) BEHRLE.

**Georg Scheff**, *Über die Lichtabsorption des bei der Orcinreaktion der Pentosen entstehenden Farbstoffes*. Vf. untersucht den amyalkoh. Auszug einer mit Bialschem Reagens behandelten Lsg. von *Arabinose* u. *Xylose* mit dem Spektroskop u. findet 2 Absorptionsmaxima. Der violettwärts gelegene Streifen (zwischen  $624 \mu\mu$  u.  $609 \mu\mu$ ) wird mit dem Königschen Spektrophotometer genauer untersucht; das Maximum der Lichtabsorption liegt für *Arabinose* bei etwa  $617,7 \mu\mu$ , für *Xylose* bei etwa  $615,4 \mu\mu$  (in annähernder Übereinstimmung mit BERGELL u. PSCHORR, Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 19; C. 1903. I. 1316). Der andere (angwelligere) Streifen hat seine violette Grenze bei etwa  $656,5 \mu\mu$ . (Biochem. Ztschr. 147. 90—93. Budapest, Univ.) KIELHÖFER.

**Pauthenier**, *Isotrope Erhöhung des Brechungsindex von Flüssigkeiten im elektrischen Feld*. (Vgl. Ann. d. Physique [9] 14. 239; C. 1921. III. 581.) Die durch Elektrostriktion bewirkte Erhöhung des Brechungsindex ist an *Bzl.* u.  $\text{CCl}_4$  beobachtet. Die Helmholtzsche Theorie wird der Größenordnung nach bestätigt; die Erhöhung im  $\text{CCl}_4$  (prakt. keine elektr. Doppelbrechung) ist von der Polarisation des durchgehenden Lichts unabhängig; die im *Bzl.* (schwache elektr. Doppelbrechung) ist größer für das in der Feldrichtung schwingende Licht. — Die Fl. befanden sich in einem 90 cm großen Kondensator, in dem das Feld 51000 V/cm erzeugt wurde; die Dauer der Einw. des Feldes betrug  $10^{-5}$ — $20 \cdot 10^{-5}$  sec. (C. r. d. l'Acad. de sciences 178. 1899—902.) BIKERMAN.

**Harold Hunter**, *Die Erscheinung der Rotationsdispersion. Eine Erwiderung an Prof. Patterson*. Vf. lehnt die Ausführungen von PATTERSON (S. 433) ab u. weist auf die durch das Hinscheiden von DRUDE u. Voigt der theoret. Forschung dieses Spezialgebietes entstandene Lücke. (Chemistry and Ind. 43. 539—42. London.) K. WOLF.

**T. S. Patterson**, *Einige Bemerkungen zur optischen Rotationsdispersion*. (Vgl. vorst. Ref.) Eine Erwiderung an HUNTER. (Chemistry and Ind. 43. 614—16. Glasgow, Univ.) K. WOLF.

**Friedrich Bürki**, *Über Anomalien der Rotationsdispersion*. (IV. Mitteilung über Rotationsdispersion.) (III. vgl. S. 280.) Vf. weist an einigen Beispielen nach, daß der von RUPE (LIEBIGS Ann. 420. 1; C. 1920. I. 633) eingeführte Begriff der „relativen Anomalie“ nicht überflüssig ist, wie LOWRY u. ABRAM (Journ. Chem. Soc. London 115. 300; C. 1919. III. 821) meinen. Es existiert ein Grad von Anomalie, der von dem Kriterium von LOWRY u. DICKSON (Journ. Chem. Soc. London 107. 1174; C. 1915. II. 1130), nach dem  $1/[\alpha]$  in linearer Beziehung zu  $\lambda^2$  stehen soll, nicht erfaßt wird. Beim Auftragen von  $1/[\alpha]$  über  $\lambda^2$  gemäß dem Vorschlag von LOWRY u. DICKSON resultieren z. B. bei den *Mentholestern* der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Phenylzimtsäure gerade Linien, die auf n. Dispersion schließen lassen. Trägt

man jedoch nach dem Vorschlage des Vfs.  $\log \lambda^2 \cdot [\alpha]$  als Funktion des Quadrats der Schwingungszahlen auf, so ergibt sich, wie schon früher RUPE (LIEBIGS Ann. 409. 341; C. 1915. II. 888) aus anderen Gründen geschlossen hat, daß der  $\beta$ -Phenylzimmtsäuremethylester deutlich anomales Verh. zeigt, während der Ester der  $\alpha$ -Säure n. dispergiert. Analoge Abweichungen ergeben sich mit 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-phenyläthylketon u. Kctosäurementholestern. (Helv. chim. Acta 7. 759—62. Basel, Univ.)

HABERLAND.

T. Martin Lowry und E. E. Walker, *Induzierte Asymmetrie von ungesättigten Radikalen in optisch aktiven Verbindungen*. Vff. kamen unabhängig voneinander zum Schluß, daß es besser ist anzunehmen, daß chromophore Gruppen eine „induzierte Asymmetrie“ aufweisen können, als die frühere Ansicht, daß die asymmetr. Zentren der Moleküle die Absorptionsfrequenzen der chromophoren Gruppe annähmen. Nach dieser neuen Annahme können dann ungesätt. chromophore Gruppen auch opt. Aktivität entwickeln, wofür Vff. sowohl experimentelle wie theoret. Gründe auführen. — Da z. B. in der Campherreihe beim Aufspalten einer doppelten Bindung 2 stereoisomere Prodd. nicht im Verhältnis 1 : 1, sondern 8 : 1 erhalten werden, rechtfertigt sich in diesem Falle eines asymm. Mol. die Hypothese, daß die 2 Bindungen einer Doppelbindung nicht gleich sind. — Die polare Auffassung der Aufspaltung einer Doppelbindung (vgl. LOWRY, S. 418) kann in asymmetr. Molekülen dazu führen, daß das aktive Prod. nicht eine Mischung von gleichen Teilen zweier enantiomorpher Formen d. h. eine Racemform ist, wobei dann die polare Form des Chromophors leicht opt. Aktivität zeigen kann. Diese induzierte opt. Aktivität würde auch bei Rückkehr aller Moleküle in den Ruhezustand nicht verschwinden, da die Elektronen der 2 Bindungen der Doppelbindung noch in einem asymmetr. elektr. Feld wären u. dadurch zur elektron. Dissymmetrie, dem Grund der opt. Aktivität, beitragen könnten. — BOHR'S Atomtheorie zeigt auch Möglichkeiten für die Entw. von Asymmetrie bei gesätt. Gruppen wie aber auch bei ungesätt. Gruppen, die sich in asymmetr. Umgebung befinden. Dabei tritt opt. Aktivität nur dann auf, wenn Bedingungen vorliegen, die zur B. von ungleichen Teilen der beiden enantiomorphen Formen führen. Induzierte Asymmetrie ergibt nur dann beträchtliche Beträge an opt. Drehung, wenn sie sich auf ungesätt. oder chromophore Gruppen erstreckt. (Nature 113. 565—66.)

BEHRLE.

E. J. Holmyard, *Induzierte Asymmetrie ungesättigter Radikale in optisch aktiven Verbindungen*. Hinweis darauf, daß LOWRY u. WALKER (vorst. Ref.) die Arbeit von ERLÉNMEYER über induzierte opt. Aktivität bei der Zimtsäure nicht zitiert haben. (Nature 113. 785. Bristol, Clifton Coll.)

FRANKENBURGER.

S. Valentiner und M. Rössiger, *Über Ökonomie der Fluoreszenzstrahlung*. Das Verhältnis der emittierten zur absorbierten Lichtenergie (die Ökonomie) ist von der Konz. der fluoreszierenden Substanz u. von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängig. Diese Abhängigkeit wurde an alkoh. Fluorescein-Lsgg. ( $10^{-5}$ — $10^{-5}$  36 g/lccm) untersucht. Die absorbierte Lichtmenge ist durch die Intensität der Lichtquelle (W-spirallampe), die Durchlässigkeit der zur Monochromatisierung benutzten Filter u. durch das Absorptionsvermögen der Lsgg. gegeben; die emittierte Energie wurde auf eine K-Zelle gerichtet u. der vom K ausgesandte Elektronenstrom gemessen: er ist nach Voraussetzung der einfallenden Energiemenge proportional. Die Ökonomie der Strahlung ist maximal bei der erregenden Wellenlänge, die mit der des Fluoreszenzmaximums ungefähr zusammenfällt; sie nimmt mit wachsender Wellenlänge steiler ab, als mit der fallenden. Sie wächst mit der Konz. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1924. 210—15. Claustral.)

BIKERMAN.

Jean Perrin und Choucrour, *Fluoreszenz und die allgemeinen Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit*. (Vgl. PERRIN, C. r. d. l'Acad. de sciences 177. 665; C. 1924. I. 400.) Wie die auf die Einheit der M. bezogene Intensität der Fluoreszenz

mit wachsender Konz. der fluoreszierenden Substanz abnimmt, nimmt auch die „Konstante“ der Reaktionsgeschwindigkeit eines fluoreszierenden Stoffes mit dem Lösungsm. ab; die beiden Effekte sind der Konz. der im krit. Zustande befindlichen Moll. proportional. Die „Konstante“ der Reaktionsgeschwindigkeit des *Eosins* mit *Glycerin* steigt von 20 auf 5000 (willkürliche Einheiten), wenn die Eosinkonz. von 0,05 auf 0,00004 fällt. Durch Auflösung des fluoreszierenden Stoffes (*Neumethylenblau*) u. des *Glycerins* im luftfreien W. wird auch die Änderung der Glycerinkonz. ermöglicht: fiel sie von 0,3 auf  $2 \cdot 10^{-5}$ , so wuchs die Geschwindigkeitskonstante von 15 auf 5000. Bei der Rk. des *Eosins* mit *Glycerin* ist die Verd. des *Glycerins* dagegen belanglos, weil die „krit.“ Eosinmoll. mit gewöhnlichen *Glycerinmoll.* zu reagieren imstande sind, worauf auch die Temperaturunabhängigkeit der Rk. (l. c.) hinweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1401—06.) BIKERMAN.

**Henri George** und **Edmond Bayle**, *Spektrophotometrische Definition der Fluoreszenzfarben*. (Vgl. BAYLE u. FABRE, C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 632.; C. 1924. I. 1745.) Zwecks genauerer Best. eines Körpers nach seiner Fluoreszenz wird die Intensität des Fluoreszenzlichtes in Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  gemessen, wobei die Intensität des Sonnenlichtes bei jeder  $\lambda$  als 1 dient. Durch Multiplizieren jeder Ordinate (Lichtintensität) der so gewonnenen Kurve mit dem entsprechenden Wert der Empfindlichkeit des Auges erhält man den Ausdruck der sichtbaren Helligkeit in Abhängigkeit von  $\lambda$ . Die von der Abszisse u. der letzten Kurve begrenzte Fläche stellt die gesamte Fluoreszenzintensität dar. — Die Methode kann auch bei anderen photometr. Aufgaben verwendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1895 bis 97.) BIKERMAN.

**Ed. Bayle** und **R. Fabre**, *Anwendung der Fluoreszenzphänomene zur Identifizierung verschiedener Heilmittel*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 535—43. — C. 1924. I. 1745.) SPIEGEL.

**J. Pionchon** und **F. Démora**, *Bildung von Kupferoxydulschichten mit photoelektrischen Eigenschaften auf nassem Wege*. Eine mit  $\text{HNO}_3$  u. W. gewaschene oder mit einer elektrolyt. niederschlagenen Schicht bedeckte Cu-Platte wird — in eine 0,1 n. bis 0,0005 n.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. eingetaucht — allmählich bläulich-rot (pflaumenfarbig). Die günstigste  $\text{CuSO}_4$ -Konz. ist 0,001-n. Direktes Sonnenlicht verhindert die B. der Verb., in W. entsteht sie nicht. Sie ist in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  l., wobei auf der Cu-Platte pulverförmiges Cu bleibt; durch Erhitzen an der Luft verwandelt sie sich ins schwarze  $\text{CuO}$ . Sie stellt wahrscheinlich ein  $\text{Cu}_2\text{O}$  dar. Sie ist außerordentlich lichtempfindlich: zwei solcherweise vorbehandelte Elektroden liefern den Strom, wenn vor einer ein weißes, vor der anderen ein schwarzes Papierblatt gestellt wird. Eine in 40 cm Abstand brennende Bogenlampe bewirkt an einer Elektrode durch 5 cm W. die EK. = 60 Millivolt. — In einem Anhang weist A. COTTON auf die jüngste Arbeit von ATILANASIU (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 386; C. 1924. I. 1322) hin, die ähnliche Beobachtungen brachte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1885—87.) BIKERMAN.

## A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**M. Le Blanc** und **M. Kröger**, *Die Wanderung der Ionen in festen Elektrolyten*. Die von TUBANDT (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 26. 358; C. 1921. III. 985) nachgewiesene einseitige Wanderung des Ag-Kations. in der aus festen Elektrolyten gebauten Kette „Ag-Anode | AgJ | AgJ | AgJ | Pt-Kathode“ u. die einseitige Wanderung des  $\text{Cl}'$  in der ähnlichen Kette „Ag-Anode |  $\text{PbCl}_2$  |  $\text{PbCl}_2$  |  $\text{PbCl}_2$  | AgCl | AgJ | Pt-Kathode“ erklärt sich wahrscheinlich dadurch, das  $\text{Ag}'$  bzw.  $\text{Cl}'$  diejenigen Ionen sind, deren Verschiebung geringste Störungen verursachen würde: die Wanderung der  $\text{J}'$  in der ersten Kette würde nur unter Bildung von AgJ an der Anode u. dessen Abbau an der Kathode möglich sein; bei der Wanderung der

Pb<sup>++</sup> in der zweiten Kette würde ein Ersetzen der 2 Ag<sup>+</sup> durch ein Pb<sup>++</sup> u. umgekehrt stattfinden müssen, was das krystallin. Gefüge kaum gestattet. — Die Verss. von TUBANDT u. REINHOLD (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 313; C. 1923. III. 1376) vermögen die Verss. LE BLANCS u. KETZERS (vgl. KETZER, Ztschr. f. Elektrochem. 26. 77; C. 1920. I. 518) nicht zu erklären. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 253—55. Leipzig, Univ.)

BIKERMAN.

**Walter Sontag**, *Über die Abscheidung kohlenstoffhaltigen Eisens bei der Elektrolyse von Eisendoppeloxyalatlösungen*. Eine Beimengung von O im aus Eisendoppeloxyalatlsgg. niedergeschlagenen Fe erscheint nur in der 3. oder 4. Stde. der Elektrolyse (die kathod. Stromdichte = 0,1 Amp./qcm). Die Alkalinität des Katholyten ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Gleichzeitig mit der C-Abscheidung ist die B. von *Bernsteinsäure* in der Lsg. festgestellt worden. War sie der Lsg. von Anfang an zugesetzt, so fand die C-Abscheidung während der ganzen Elektrolyse mit ca. derselben Intensität statt. Als Zwischenprodd. der Red. der *Oxalsäure* sind im Katholyten *Glyoxal-* u. *Glykolsäure* gefunden, die aber allein für die C-Abscheidung nicht genügen. Glykolsäure ist aber notwendig, um Fe in einer alkal. u. Bernsteinsäure enthaltenden Lsg. zu erhalten, denn sie verhindert die Fe-Succinatfällung. In Kathodengasen wurde CO<sub>2</sub> gefunden; ihre Menge entsprach vollkommen der C-Menge im Nd., so daß vermutet wird, daß der sich an der Kathode abspielende Vorgang  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  ist. Bei Entstehung des CO aus COO · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · COO' sollte sich *Propionsäure* bilden; es gelang in der Tat, sie qualitativ nachzuweisen; zu einer quantitativen Best. war ihre Menge zu gering. — Die Red. der Glykol- zur Bernsteinsäure ist auch mit Zn-Staub in alkal. Lsgg. möglich. — Der C liegt im Nd. als amorphe Kohle vor. — Negativ fielen Prüfungen auf KW-stoffe in Kathodengasen u. auf Adipinsäure aus. — Aus der Lg. von 0,032 g Fe (als Sulfat) u. 4 g Bernsteinsäure in 200 cem W., die mit NH<sub>3</sub> 0,13-n. an OH' gemacht war, wird Fe mit 10<sup>9</sup>/<sub>10</sub> C abgeschieden. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 333—44. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.)

BIKERMAN.

**Rudolf Steinherz**, *Über passives Zinn*. Eine Zn-Elektrode wurde anod. polarisiert, wobei die angelegte EK. sprungweise jede 2 Min. um 0,05 Volt erhöht wurde, u. das Potential der Elektrode (gegen H<sub>2</sub>-Elektrode), sowie die Stromstärke beobachtet. Das Potential, bei welchem die „Passivierung“ u. die Abnahme der Stromstärke eintritt,  $E_k$ , hängt vom Elektrolyten ab. In HNO<sub>3</sub>, HJO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> u. Eg. ist Sn nicht passivierbar, wohl aber in H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HBr, HIJ. Mit wachsender Verd. nimmt  $E_k$  zu; es beträgt für die 5 Säuren (Konz. in Klammern) 0,207 Volt (1,20-n.), 0,204 (1,00-n.), —0,014 (1,00-n.), —0,165 (1,05-n.) u. —0,260 Volt (0,97-n.). Das  $E_k$  ändert sich auch mit der Dauer der Wrkg. der augenblicklichen Stromstärke, weshalb die angegebenen  $E_k$  nicht ganz genau sind. — Das verschiedene Verh. von Säuren legt eine Anionenwrkg. nahe. In der Tat ergab sich ein stetiger Übergang der Stromstärkespannungskurven von der Passivierung bis zum normalen Verlaufe, wenn HCl schrittweise, unter Konstanthaltung der [H], durch HClO<sub>4</sub> ersetzt wurde. Andererseits ist der Ersatz eines Teiles von HCl durch KCl — so daß [Cl'] konstant bleibt — ohne Wrkg. — Der von GOLDSCHMIDT u. ECKARDT (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 391; C. 1906. II. 1407) für die Ursache der Passivität gehaltene dunkle Überzug erscheint bei der Passivierung nicht immer u. wird nicht immer durch die Passivierung begleitet. — Das  $E_k$  rotierender Sn-Elektroden ist um 0,10—0,25 Volt nach der edlen Seite hin verschoben. — Auch im passiven Zustande geht Sn in die Lsg. nach dem Faradayschen Gesetze: seine Wertigkeit beträgt 1,8—2. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 279—86. Prag, deutsche Univ.)

**G. Grube** und **L. Baumeister**, *Über den Einfluß von Licht und Röntgenstrahlen auf anodisch-polarisierte Platinelektroden*. Das Potential einer platinieren, mit O<sub>2</sub> behandelten oder anod. polarisierten Pt-Elektrode in 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird durch Licht

einer Quarz-Hg-Lampe herabgesetzt u. zwar um so stärker, je edler das Potential vor der Belichtung war; nach dem Aufhören der Belichtung dauerte das Sinken des Potentials noch 15 Min. (bei sehr edlem Anfangspotential). Glatte, durch anod. Polarisation bei Überlagerung mit Wechselstrom mit einem goldgelben Pt-oxyd-überzug versehene Pt-Elektroden zeigen einen Rückgang des Potentials nach dem Einschalten des Belichtens, der bald einem Potentialanstieg Platz macht; nach dem Ausschalten dauert der Anstieg noch einige Zeit fort; so konnte durch viermaliges Belichten das  $\epsilon_h$  von 0,958 auf 1,137 Volt gesteigert werden. Bei wiederholter Belichtung verschwindet der positive Effekt; stark oxydierte u. im Dunkeln aufbewahrte Elektroden zeigen dagegen nur den positiven Effekt. In KCN- u. namentlich in NaOH-Lsgg. ist die Lichtempfindlichkeit wesentlich schwächer. Der sichtbare Teil des Spektrums scheint wirksamer zu sein, als der ultraviolette; die Wrkg. von Röntgenstrahlen ist zweifelhaft. — Eine Erklärung wird den Ergebnissen auf Grund der Photolysetheorie BAURS (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 102; C. 1919. III. 3) gegeben. Die Elektrode ist mit einer festen Lsg. von  $PtO_3$ ,  $PtO_2$  u.  $PtO$  bedeckt; im Lichte zerfällt  $PtO_3$  in  $PtO_2$  u.  $PtO$ , die wiederum  $PtO_2$  in chem. Rk. bilden können; auch kann  $PtO_3$  in  $PtO_2$  u.  $O_2$  zerfallen. Welche von diesen Rk. die Oberhand gewinnt, hängt von den relativen Konz. der Oxyde, d. h. vom Potential der Elektrode ab. Es gelang auch, nach BAURS Muster (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 105; C. 1923. III. 661), die Wrkg. des Lichtes durch Elektrolyse mit Wechselstrom nachzuahmen. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 322—32. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

BIKERMAN.

**Karl Lichtenecker**, *Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate.* (Vgl. S. 439.) In Zusammenfassung ergibt sich: Bei zweidimensionalen Aggregaten mit wahlloser Verteilung der Bestandteile mischen sich weder die Leitfähigkeiten noch die Widerstände, sondern die Logarithmen der Leitfähigkeiten (u. der Widerstände). Die analyt. u. numer. Ermittlung der vier Schrankenwerte für den Widerstand wird schließlich auch für dreidimensionale Aggregate durchgeführt. Die Kurve der Mittelwerte aus den 4 analyt. bestimmten Schrankenwerten, als auch die aus der aufgestellten allgemeinen Widerstandsfunktion folgende stimmen sowohl untereinander als auch mit den Messungen MATTHIESEN'S an mischkristallfreien Legierungen überein. (Physikal. Ztschr. 25. 193—204. 225—33. Reichenberg.)

K. WOLF.

**E. Linde**, *Die Leitfähigkeit wäßriger Überchlorsäure.* Die Leitfähigkeit von  $HClO_4$ -Lsgg. wurde in der Kohlrausch'schen Anordnung zwischen platinieren Elektroden gemessen. Die Versuchstemp. 25,0 bzw. 50,0°. Die Konz. 1,05 bis 13,50-n. bzw. 4,25—14,04-n. Die Leitfähigkeit besitzt in 4,7-n. Lsgg. ein Maximum: 0,754  $cm^{-1} ohm^{-1}$  (25°). Der Temp.-Koeffizient zwischen 25 u. 50° beträgt bei dieser Verd. 0,0125, bei 75%  $HClO_4$  erreicht er 0,020. Die nach ARRIENIUS berechnete Ionenkonz. steigt mit wachsender Konz., bis die Lsg. die Zus.  $HClO_4 \cdot 3H_2O$  (angenähert) hat, fällt dann wieder, um bei der Zus. ca.  $HClO_4 \cdot 2H_2O$  ein Minimum zu erfahren, welchem ein zweites Ansteigen folgt. Die Kurve „Dissoziationsgrad-Konz.“ weist gleichfalls bei den Zus.  $HClO_4 \cdot 3H_2O$  u.  $HClO_4 \cdot 2H_2O$  Knicke auf. Der Dissoziationsgrad u. die Ionenkonz. sind unter Berücksichtigung der Viskosität ermittelt worden. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 255—59. Stockholm, Techn. Hochsch.)

BIKERMAN.

**R. Lucas**, *Über die Piezoelektrizität und die molekulare Asymmetrie.* Opt.-akt. Krystalle besitzen kein Symmetriezentrum u. sollen infolgedessen (nach Curie) piezoelekt. sein. Die mehr als 30 vom Vf. untersuchten opt.-akt. Krystalle erwiesen sich ausnahmslos als piezoelekt. *Isodulcit*, *Quebrachit*, *Kalciumiridotrioxalat* u. *bas. Cinchoninsulfat* sind empfindlicher als Quarz. An Quebrachit konnte die Regel bestätigt werden, daß das spitzere Ende des Krystals unter Druck positiv wird. Die

untersuchten Krystalle: *Benzal*-, *Anisal*-, *Methylsalicylal*-, *p*-*Chlorbenzal*-, *p*-*Diäthylaminobenzal*-, *p*-*Dimethylaminobenzal*-, *Avisyl*-, *Benzyl*-, *Dibenzyl*-, *Brombenzylcampher*-, *Dimethylcampholamin*-, *saures  $\alpha$ -Methylcamphorat*-, *Phenylfenchol*-, *Cinchoninhydrochlorid*-,  *$\alpha$ -Oxyinchonineadmiumchlorid*-, *Cinchoninzinkchlorid*-, *Cinchonilin*-, *Cinchoninhydrat*-, *bas. Cinchonidinsulfat*-, *salzsaurer Chininharnstoff*-, *Chinindijodhydrat*-, *bas. Cinchoninsulfat*-, *Chininhydrobromid*-, *Ergotininchlorhydrat* (chlorhydrate d' ergothionéine); *Kaliumiridooxalat*-, *Kaliumiridotrioxalat*-, *Kaliumrhodiumoxalat*-, *Kobalttriäthylendiamin*-, *Asparagin*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1890—92.) BIKERMAN.

**Sophus Weber**, *Über die durch strömende Gase transportierte Energie und eine von Martin Knudsen entdeckte thermische Erscheinung*. Die nach hydrodynam. Gesetzen strömenden Gase tragen um  $RT/2$  mehr Energie mit, als die in molekularer Strömung befindlichen. Wenn also durch passende Auswahl der Strömungsgeschwindigkeit u. der Dimensionen der Röhre es gelingt, eine Gasmenge in aufeinanderfolgenden Röhrenabschnitten hydrodynam., molekular u. wieder hydrodynam. strömen zu lassen, so muß an der ersten Übergangsstelle eine Erwärmung, an der zweiten eine Abkühlung stattfinden. Der Effekt ist im J. 1910 von KNUDSEN entdeckt worden. Die Berechnungen des Vfs. zeigen, daß er auch quantitativ mit dem erwarteten übereinstimmt, obwohl die Versuchsanordnung noch sehr primitiv war. Zum Schluß wird eine Erklärung für den „kinet. Wärmeeffekt“ (vgl. GAEDE, Ann. der Physik [4] 41. 369; C. 1913. II. 334) gegeben. (Ztschr. f. Physik 24. 267 bis 284. Leiden.) BIKERMAN.

**Alfred Byk**, *Die revidierte Troutonsche Regel der Verdampfungswärmen und die Quantentheorie*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 69. 161; C. 1923. I. 1057.) Auf Grund des früher vom Vf. abgeleiteten Quantentheorems der übereinstimmenden Zustände, nach welchem sich die reduzierte Verdampfungswärme als eine universelle Funktion der reduzierten Siedetemperatur u. des auf das spezif. Maßsystem der betreffenden Substanz bezogenen Wirkungsquantums darstellen soll, wird eine Formel für die von W. NERNST revidierte Troutonsche Regel abgeleitet. Für den potentiellen Teil der Verdampfungswärme wird dabei von dem Bakkerschen Ansatz ausgegangen; dazu kommt ein kinet., quantenhaft verteilter Energiebetrag im Dampf, der mit den übrigen Freiheitsgraden des Mol. nicht im Gleichgewicht steht u. gemäß der P. Ehrenfest'schen Quantentheorie der Rotation behandelt wird. Die so gewonnene Formel gibt eine gute Darst. für das Verh. des Quotienten von Verdampfungswärme u. absol. Siedetemp. auch bei den tiefsd. Substanzen, bei denen die klass. Troutonsche Regel versagt. (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 291—317. Berlin.) BYK.

**de Forcrand**, *Über die Verdampfungswärme des Kohlenstoffs*. Die vom Vf. abgeänderte Troutonsche Regel ergibt für den Kp. 4190° abs. die Verdampfungswärme  $L = 180,2$  Cal., die also für C gelten muß; der Kp. 4190° ist für C von KOHN (Ztschr. f. Physik 3. 143; vgl. Naturwissenschaften 12. 139; C. 1924. I. 2411) angegeben. Aus den Dampfdruckmessungen von KOHN folgt aber für L der Wert 163,6 Cal., das Mittel = 172 Cal. hält Vf. für den wahrscheinlichsten Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1868—71.) BIKERMAN.

**Richard Lorenz und W. Herz**, *Über Siedepunkte und Verdampfungswärmen bei Salzen*. Die Troutonschen Quotienten aus molekularer Verdampfungswärme durch den absol. Kp. (berechnet nach den Angaben von WARTENBERGS, Ztschr. f. Elektrochem. 27. 162. 28. 384; C. 1922. I. 1221. 1923. I. 495) liegen bei den Alkalihaloiden zu hoch, weichen aber bis auf wenige Fälle beim Li u. Na nicht allzuweit von der Höchstgrenze des n. Wertes ab. Die meisten Quotienten der anderen Verbb. fallen verhältnismäßig nahe an den n. Wert heran.  $SnCl_2$  u.  $KOH$  zeigen n. Verh.,  $TlF$  u. die *Cuprihaloide* fallen gänzlich heraus. Die aus den inneren Verdampfungswärmen berechneten Quotienten liegen dem n. Wert näher. — Die nach der Modifikation

von NERNST berechneten inneren Verdampfungswärmen sind zu klein, die nach GRÜNSTEIN (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 14. 328) gefundenen größer als nach VON WARFENBERG (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 443; C. 1914. II. 610); die beiden letzten stimmen aber untereinander u. mit den aus den Dampfdrucken festgestellten Verdampfungswärmen befriedigend überein mit Ausnahme von TlF u. den Cuprihaloiden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 380—84. Frankfurt a. M., Breslau, Univ.)

JUNG.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie.

F. T. Peirce, *Beiträge zur Mechanik der Gallerten*. Einwendungen gegen die von AUERBACH (Kolloid-Ztschr. 32. 369; C. 1923. IV. 616) anstatt des  $g$  benutzte Kräfteinheit des Dyn sowie gegen seine Querschnittsmessungen. Hinweis auf die Fibrillen-Struktur der Baumwolle. (Kolloid-Ztschr. 33. 298—99. 1923. Didsbury, Shirley Inst.)

HERTER.

Rudolf Auerbach, *Beiträge zur Mechanik der Gallerten*. (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung auf die Einwände von PEIRCE. (Kolloid-Ztschr. 33. 299—300. 1923. Leipzig, Univ.)

HERTER.

H. Freundlich und P. Scholz, *Über die Flockung der Elektrolytgemische*. Die von ODÉN (Der kolloidale Schwefel, S. 118ff.) beschriebene Aufhebung der durch ein Salz hervorgerufenen Flockung durch ein anderes wurde bestätigt, aber im Gegensatz zu ihm nachgewiesen, daß es sich nicht gut um die Aufhebung einer Kationenwrkg. durch die Anionen handeln kann, sondern um einen Antagonismus zwischen den Kationen. Dieser wurde gemessen, indem dem Odénschen *S-Sol* eine zur Flockung unzureichende Menge eines Elektrolyten zugesetzt u. dann die zur Koagulation nötige Menge des zweiten Elektrolyten bestimmt wurde. Im Falle  $\text{Li-Mg}^{++}$  war der nötige  $\text{Mg}^{++}$ -Wert ein Mehrfaches des in Abwesenheit von Li erforderlichen. Jedoch spielen auch die Anionen eine Rolle, u. zwar ordnen sie sich in der Reihenfolge  $\text{Citrat}^{--} > \text{SO}_4^{--} > \text{Cl}^-$ . Auch  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sol}$  zeigte diese Erscheinung, die so ausgeprägt ist, daß durch ein Salz teilweise ausgeflockte Sole sich durch Zusatz eines zweiten Salzes wieder peptisieren lassen. Ausgesprochen hydrophobe Sole, wie ungeschütztes *Au-Sol* oder Weimarnsches *S-Sol* verhalten sich anders, hier addieren sich die Wrkgg. der Kationen, sodaß der Schluß gerechtfertigt erscheint, daß das Phänomen mit der Hydratation der Micellen in engem Zusammenhang steht. Damit steht in Einklang die starke Wrkg. der stark hydratisierten  $\text{Li}^-$  u.  $\text{Mg}^{--}$ -Ionen, während  $\text{Na}^+$  u. besonders  $\text{K}^+$  sehr viel schwächer wirken. Zum Schluß wird auf die von LOEB, LILLIE u. anderen untersuchten Wrkgg. von Elektrolytgemischen bei biolog. Vorgängen (vgl. HÖBER, Physikal. Chemie d. Zellen u. d. Gewebe, 4. Aufl., S. 530ff.) hingewiesen. (Kolloidchem. Beihefte 16. 267—84. 1923. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Elektrochemie.)

HERTER.

Harry B. Weiser, *Adsorption durch Niederschläge*. VI. *Adsorption aus Mischungen von Elektrolyten; Ionen-Antagonismus*. (V. vgl. Journ. Physical Chem. 25. 665; C. 1922. I. 993.) Vf. bestimmt die Koagulationswerte von Elektrolytpaaren von ähnlicher sowie von stark verschiedener Koagulationskraft beim positiven *Chromhydroxydsol*, beim negativen *Stannihydroxydsol* u.  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sol}$ ; ferner die Adsorption einiger Ionen aus den Elektrolytmischungen während der Flockung. — Die Ausflockungswerte von Elektrolytgemischen von ähnlicher Koagulationskraft stehen in additiver Beziehung; Ionen-Antagonismus wird nicht festgestellt. Nicht additiv sind die Koagulationswerte von Mischungen von Elektrolyten mit stark verschiedener Koagulationskraft u. von verschiedenem Hydratationsgrad; sie sind teils geringer als die Summe der beiden Einzelwerte (I) (für  $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{KCl} + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Sol}$ ; für  $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$  u.  $\text{LiCl} + \text{BaCl}_2$  bei  $\text{SnO}_2\text{-Sol}$ ); teilweise sind sie höher (II) (für  $\text{LiCl} + \text{BaCl}_2$  u.  $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$  u.  $\text{HCl} + \text{MgCl}_2$  bei

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sol). — (I) steht im Widerspruch mit der Anschauung von FREUNDLICH u. SCHOLZ (vorst. Ref.), wonach die Koagulationswerte für Elektrolytgemische von verschiedener Flockungskraft größer sein müssen als die additiven Werte u. wonach hauptsächlich die Hydratation des Kolloids u. der koagulierenden Ionen diesen Ionen-Antagonismus verursachen. Vf. erklärt (I) dadurch, daß die Adsorption der Chloridionen bei Konz. unterhalb des Flockungswertes relativ größer ist, wodurch weniger Sulfat- oder Oxalationen notwendig sind zur Neutralisation, d. h. zur Erreichung des Koagulationswertes. (II) erklärt Vf. im Gegensatz zu FREUNDLICH u. SCHOLZ (l. c.) ebenfalls durch Adsorptionsercheinungen. Die Adsorption von Ba-Ionen wird durch Li-Ionen unterhalb der Ausflockungskonz. beträchtlich vermindert, wodurch mehr Ba-Ion zur Erreichung des Koagulationswertes notwendig wird; andererseits wird auch die Adsorption von Li-Ion durch Ba-Ion beeinflußt, indem durch die Anwesenheit von Ba-Ion die Adsorption des stabilisierenden Chlorions begünstigt wird, was hinwiederum den hohen Koagulationswert von LiCl u. überhaupt der Alkalichloride bedingt. Daß der Koagulationswert von MgCl<sub>2</sub> in Ggw. von LiCl größer ist als der von BaCl<sub>2</sub> wird der stärkeren Adsorption von Ba-Ion zugeschrieben. Die Flockungskonz. von MgCl<sub>2</sub> ist größer in Ggw. von Li-Ion als von H-Ion; der Einfluß der [H<sup>+</sup>] auf die Koagulationswerte eines anderen Kations für As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sol ist bestimmt durch die relative Adsorptionsfähigkeit der beiden Ionen u. durch die Wrkg. der Anwesenheit wechselnder Mengen des einen Ions auf die Adsorption des anderen. (Journ. Physical Chem. 28. 232—44. Houston [Texas], The Rice Inst.) KIELHÖFER.

**W. W. Lepeschkin**, *Über die Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit der Suspensioide von der Temperatur*. Bei typ. Suspensoiden — untersucht wurde As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sol — ist der Temp.-Koeffizient der Koagulation gleich dem der Salzdifffusion. Man hat es also mit einem rein physikal., vielleicht rein elektr. Ausflockungsvorgang zu tun. Erheblich größer ist der Temp.-Koeffizient bei *Lecithin* u. *Albumin*. Die Annahme eines rein physikal. Prozesses dürfte daher bei denaturierten Eiweißstoffen unzulässig sein. Daß der Koeffizient bei niedrigeren Temp. größer ist als bei höheren, läßt auf ein Zusammenwirken mehrerer Prozesse mit verschiedenen Temp.-Koeffizienten schließen. (Kolloid-Ztschr. 32. 166—67. 1923.) HERTER.

**W. W. Lepeschkin**, *Über die Koagulation der denaturierten Eiweißstoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Das sogenannte *amphotere Albumin*, das durch lange Dialyse erhalten wird, ist nicht ganz frei von Salzen. Von nativem Albumin unterscheidet es sich durch seine größere Empfindlichkeit gegen Salze, wahrscheinlich eine Folge von verminderter Dispersität. Allem Anschein nach kann die Koagulation denaturierten Albumins nicht einfach als eine Entladung der Albuminteilchen durch adsorbierte Ionen aufgefaßt werden. Sie wird offenbar von einer mehr oder minder festen Verb. der füllenden Elektrolyte mit dem Eiweiß begleitet. Die entstehenden Körper können andere kolloidale Eigenschaften haben als das Urprod. der Denaturation. Das Gesagte wird durch Unters. der koagulierenden Wrkg. verschiedener Ionen bestätigt. Die Alkaliverbb. von denaturiertem Eiweiß sind bei geringem Alkaligehalt sehr empfindlich gegen Salze, weichen aber in ihrem Verhalten von echten Suspensoiden erheblich ab. Bei größerem Alkaligehalt stehen sie den Emulsoiden näher. Die Tatsache, daß sich die Salze aus koaguliertem Eiweiß nicht vollständig auswaschen lassen, läßt vielleicht auf die B. irreversibler Adsorptionsverb. schließen. (Kolloid-Ztschr. 32. 168—73. 1923. Leipzig.) HERTER.

**J. F. Carrière**, *Über das Verhalten von Öl und Ölsäure gegenüber Wasser*. (Vgl. Chem. Weekblad 20. 206; C. 1923. III. 422.) Vf. stellt fest, daß *neutrale Öle* gegenüber einer Wasseroberfläche ein anderes Verh. zeigen als *Fettsäure* z. B. *Ölsäure*. Die Ausbreitung geringer Mengen Ölsäure auf W. bis zur begrenzten Wand u. das nachfolgende Zusammenziehen nach der „Sättigung“ der Wasserober-

fläche zur „Linse“ verläuft bei Ölsäure schneller als bei neutralen Ölen. Die Bewegungen von Campherpulver auf W. werden durch Ölsäure gehemmt, durch Neutralöl im Gegensatz zu anderen Angaben nur etwas verlangsamt. Da die Campherbewegung beim Sinken der Oberflächenspannung auf 55 Dyn/cm zum Stillstand kommt, ist die Erniedrigung durch neutrale Öle geringer, durch Ölsäure größer, als 55 Dyn/cm entspricht. Ein Tropfen Ölsäure auf einer mit Neutralöl gesätt. Wasseroberfläche bewirkt unter eigener Ausbreitung sofortiges Zusammenziehen des Neutralöles zur Linse. Beim Auftropfen von Neutralöl auf eine mit Ölsäure gesätt. Wasseroberfläche bleibt das System ungeändert unter B. einer Linse von Neutralöl. Sehr scharf unterscheiden sich Neutralöltropfen von Ölsäuretropfen beim Anblasen mit NH<sub>3</sub>-haltiger Luft. Erstere bleiben unverändert, letztere breiten sich plötzlich aus u. lösen sich unter B. von NH<sub>4</sub>-Seife. Die Methode eignet sich zum *Nachweis von Fettsäurespuren in Öl*. Vf. diskutiert die Werte für die Oberflächenspannungen: 1. von W., dessen Oberfläche mit Neutralöl bezw. mit Ölsäure gesätt. ist, 2. von Neutralöl u. Ölsäure u. 3. die Werte für die Grenzflächenspannungen Neutralöl bezw. Ölsäure gegen W. Als Sättigungsdruck für W., das mit Ölsäure gesätt. ist, berechnet Vf. 30 Dyn/cm. Den geringen Unterschied in den Oberflächenspannungen von Neutralöl u. Ölsäure bestätigt Vf. durch Best. der mittleren Tropfengew. von neutralem *Arachisöl* u. *Ölsäure* zu 18,3 mg. Weiter bestimmt Vf. die Grenzflächenspannung W-Ölsäure nach der Tropfenzahlmethode zu 11,33 Dyn/cm u. macht den Wert 26 Dyn/cm für die Grenzflächenspannung W-Neutralöl wahrscheinlich.

Im Zusammenhang mit den Theorien von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1848; C. 1918. I. 985) u. HARKINS (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 541; C. 1918. I. 597) prüft Vf. die Frage der Schichtdecke der Ölhäutchen. An Hand der Ergebnisse für Neutralfett u. Ölsäure stellt Vf. rechnerisch fest, daß capillarktive Substanzen sich an der Oberfläche oder an der Grenzfläche ausschließlich in der Form monomolekularer Lager anhäufen. Sind die Moll. auf den gesätt. Oberflächen gemäß den Theorien LANGMUIRS u. HARKINS „gerichtet“, so ist die Oberflächenspannung dem Quadrat der mittleren Entfernung zwischen den gerichteten molekularen Gruppen direkt proportional. Hierbei ist gleichgültig, ob diese freie Moll. bilden oder mit anderen Moll. verbunden sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 43. 283—96. Delft.)

K. LINDNER.

**Fritz Paneth** und **Wilhelm Thimann**, *Über die Adsorption von Farbstoffen an Krystallen*. Zunächst wird die radioaktive Methode zur Oberflächenbest. von Krystallpulvern (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 113; C. 1922. III. 208) an Hand größeren Materials nochmals geprüft. Tabellen über Proben mit PbSO<sub>4</sub>, PbCrO<sub>4</sub>, PbCl<sub>2</sub>, PbS, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>. Die mkr. gefundene u. in Molekelzahlen umgerechnete Oberfläche pro Gramm stimmt mit den radioaktiv gefundenen Werten stets in der Größenordnung, meist innerhalb enger Grenzen überein. Z. B. liegen bei 8 Sorten PbSO<sub>4</sub>, die mkr. bestimmten spezif. Oberflächen zwischen  $294 \cdot 10^{16}$  u.  $7,1 \cdot 10^{16}$  Molekeln, die entsprechenden radioaktiven Messungen geben  $338 \cdot 10^{16}$  bezw.  $7,4 \cdot 10^{16}$  Molekeln. Die Grundformel  $\text{Isotop}_{\text{Oberf.}} : \text{Isotop}_{\text{Lsg.}} = \text{Element}_{\text{Oberf.}} : \text{Element}_{\text{Lsg.}}$  kann daher als allgemein anwendbar gelten. Für Ba u. Sr, die keine radioaktiven Isotopen besitzen, wird Thorium B (isotop Pb) u. Thorium X (isotop Ra) benutzt; hier wird angenommen, daß bei solchen ausgeprägt isomorphen Stoffen der kinet. Austausch zwischen Oberfläche u. Lsg. gleichfalls ungehindert vor sich geht, der schwerer l. Stoff sich jedoch entsprechend stärker in der Oberfläche anreichert. Die Formel für isomorphe, aber nicht isotope Stoffe lautet daher z. B.  $k \cdot \text{ThB}_{\text{Oberf.}} : \text{ThB}_{\text{Lsg.}} = \text{Sr}_{\text{Oberf.}} : \text{Sr}_{\text{Lsg.}}$ , wo  $k$  das Verhältnis der Löslichkeiten in der betreffenden Salzlsg. Zur Kontrolle wird solche Best. auch für PbSO<sub>4</sub> mit ThX ausgeführt u. ergibt von den mit ThB gefundenen nicht sehr verschiedene

Werte; die Genauigkeit bei Isotopen ist aber größer. Bei Ca, dessen Sulfat mit den radioaktiven Sulfaten nicht isomorph ist, werden viel zu kleine Oberflächenwerte gefunden. — Allgemein gilt, daß der radioaktive Wert etwas höher ist als der mkr.; er ist dann als der genauere zu betrachten, da u. Mk. Unebenheiten u. Spalten nicht mitgemessen werden. Bei sehr feinen Pulvern kommt natürlich nur die radioaktive Methode in Frage. Bei PbS dagegen sind die radioaktiven Werte niedriger als die mkr. Dies hängt mit der Vorgeschichte der PbS-Krystalle zusammen; feingepulverter natürlicher Bleiglanz zeigt überhaupt keine Austauschfähigkeit u. erreicht die des geschmolzenen künstlichen PbS (die auch nur die Hälfte der erwarteten ist) erst durch Erhitzen auf 850°. Auch natürliches BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, Bi zeigen keine oder verminderte Austauschfähigkeit. Vf. nehmen an, daß die natürlich gewachsenen Krystalle besonders regelmäßige Gitter aufweisen, deren Wachstum nicht an den Flächen, sondern nur an den Kanten erfolgen kann. Dagegen zeigen natürliches PbCrO<sub>4</sub>, PbMoO<sub>4</sub>, PbCO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> die gleiche Austauschfähigkeit wie künstliche Sorten. Bei natürlichen Krystallen muß also die grundsätzliche Anwendbarkeit der radioaktiven Methode immer erst geprüft werden.

Zur Farbstoffadsorption werden Ponceau 2 R, Methylblau, Naphtholgelb, Methylgrün (alle gut colorimetrierbar), als weitere Adsorptive brucinsulfonsaures Na (Mikropolarimetrie) u. Aceton (mit J<sub>2</sub> titrierbar) verwendet; als Adsorbens PbSO<sub>4</sub>, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, BiPO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>. Die Tabelle im Original zeigt, daß auf je 100 Oberflächenmolekeln des Krystalls (radioaktiv bestimmt) nur zwischen 1,6 u. 28 Molekeln Farbstoff kommen; bei Umrechnung auf qdm ist der Prozentsatz der Bedeckung größer (wegen der größeren Ausdehnung der organ. Molekeln), aber immer unter 100%. Der Mechanismus des Adsorptionsvorganges aus Lsgg. gestattet also nur Bedeckung in monomolekularer Schicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1215 bis 1220.)

ARNDT.

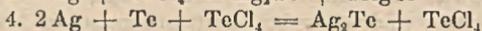
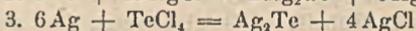
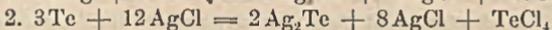
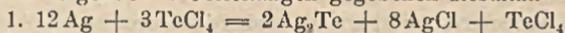
**Fritz Paneth und Alexander Radu, Über die Adsorption von Farbstoffen an Diamant, Kohle und Kunstseide.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Tatsache, daß Farbstoffe in höchstens monomolekularer Schicht adsorbiert werden, wird benutzt, um den Mindestwert der Oberfläche auch solcher Pulver zu ermitteln, auf welche die mkr. u. radioaktive Methode nicht anwendbar sind, insbesondere Kohlepulver. Zunächst wird sicher gestellt, daß der C unter den festen Stoffen keine Sonderstellung einnimmt, sondern ebenfalls nur eine Molekelschicht adsorbiert: Von Diamantpulver wird die spezif. Oberfläche mkr. zu 2,5 qdm gefunden; dies ist ein Mindestwert; der wirkliche, wegen der Unregelmäßigkeit der Teilehen, wahrscheinlich 5—10 qdm. 1 g dieses Pulvers adsorbiert aus Methylblaulsgg. verschiedener Konz. stets 0,0521 mg, also, da 1 mg Methylblau in monomolekularer Schicht = 1 qm (aus D. u. M. berechnet), bedeckte Oberfläche 5,2 qdm. Mit Methylgrün ergibt sich 3,9 qdm. — Das hohe Adsorptionsvermögen von Kohlepulver liegt also nur an seiner besonders großen spezif. Oberfläche. Die bedeckte Oberfläche ergibt sich, mit Methylblau, bei Tierkohle zu 220 qm pro Gramm, Lindenkohle 101 qm, Knochenkohle 168 qm, aktivierte Zuckerkohle 24,8 qm. Mit den anderen Farbstoffen tiefere Werte, mit Aceton mehr als doppelt so hohe. Vf. nehmen an, daß die Methylblauwerte der für den Farbstoff zugänglichen Gesamtoberfläche nahekommen und die Acetonwerte höher sind, weil das kleinere Acetonmol. in Spalten eindringt, die dem Farbstoffmol. unzugänglich sind.

Zur Verfolgung der Adsorption an Kunstfasern wird durch mkr. Ausmessung zahlreicher, mit Mikrotom hergestellter Schnitte der Durchschnittswert des Fadenumfangs bestimmt; so ergibt sich die spezif. Oberfläche von Nitroseide zu 12 qdm, Kupferseide 15 qdm, Acetatseide 30 qdm; mit Methylblau bei Annahme voller Bedeckung gefunden 1820, 456, 28 qdm. Vf. nehmen daher an, daß bei der struktur-

armen Acetatseide die mkr. gemessene Oberfläche mit der adsorbierenden übereinstimmt, die beiden anderen Faserarten dagegen eine „innere Oberfläche“ d. h. feine Spalten usw. besitzen, die mkr. nicht mitgemessen wird, aber adsorbieren kann. Dementsprechend erscheinen die Acetatfasern u. Mk. nur oberflächlich angefärbt, die beiden anderen Fasern dagegen durchgefärbt. Die adsorptive Färbbarkeit ist also eine Funktion der spezif. Oberfläche. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1921—25. Berlin, Univ.) ARNDT.

## B. Anorganische Chemie.

**Wilhelm Biltz** und **Hans Friedrich**, *Zur Kenntnis des Tellurs*. Zur Unters. der Rk. von Ag mit  $\text{TeCl}_4$ , die zur B. von Tellursilber führt, stellen Vf. an Zustandsdiagramm  $\text{TeCl}_4/\text{AgCl}$  fest, daß man es mit 2 nicht mischbaren Phasen zu tun hat. Der E. der einen Phase, die hauptsächlich aus AgCl bestand, lag bei  $455^\circ$ , dicht unterhalb des F. von AgCl; dies zeigt, daß  $\text{TeCl}_4$  in AgCl wl. ist. Die andere, 13 Mol% Lsg. von AgCl in  $\text{TeCl}_4$ , erstarrt bei  $210^\circ$  (reines  $\text{TeCl}_4$  bei  $224^\circ$ ). Die eutekt. Konz. liegt bei etwa 9 Mol% AgCl. Vf. schmolzen nun Ag mit  $\text{TeCl}_4$  u. Te mit AgCl in wechselnden Mengenverhältnissen zusammen u. kommen zu dem in folgenden 4 Gleichungen gegebenen Resultat.



In allen Fällen bildet sich also  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ; wo ursprünglich kein freies Te vorhanden ist, wird dieses durch Ag aus  $\text{TeCl}_4$  freigemacht. Dadurch, daß die Tellurchlorverbb. durch Edelmetall zerlegt werden, kennzeichnet sich das Te dem Cl gegenüber als Edelmefall. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 416—20. Hannover, Techn. Hochsch.) GOTTFRIED.

**Kurt Lindner** und **Lotte Apolant**, *Beitrag zur Kenntnis des Tellurdichlorids*. Vf. stellen das  $\text{TeCl}_2$  her, indem sie reinstes Te-Pulver in einem Verbrennungsrohr erst im  $\text{N}_2$ -Strom auf  $300^\circ$ , den  $\text{N}_2$  durch Phosgen vertreiben u. bis zur dunkeln Rotglut erhitzen. An den kühlen Stellen des Rohres setzt sich das  $\text{TeCl}_2$  als sammetschwarzes Pulver fest. Die Te- u. Cl-Analysen stimmen auf die Formel  $\text{TeCl}_2$ . Verss., ähnlich wie beim zweiwertigen Mo, W u. Ta mehrkernige Halogentypen herzustellen, waren erfolglos. Jedoch gelang es, auf trockenem Wege ein  $\text{NH}_4$ -Doppelchlorid der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_4$  herzustellen, indem in einem Verbrennungsrohr im  $\text{N}_2$ -Strom ein Teil  $\text{TeCl}_2$  mit 2 Teilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhitzt wurden. Das Salz ist ein in dünnen Schichten grünelbes, in kompakter Masse grünschwarzes, etwas gelbstichiges Pulver, absol. luftbeständig. Zum Schluß weisen Vf. darauf hin, daß neuerdings wieder Zweifel an der Existenz des  $\text{TeCl}_2$  aufgetaucht sind. Für Vf. scheint aber auf Grund des Entstehens der Ammoniumdoppelverb. die Existenz des Dichlorids erwiesen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 381—86. Berlin N.) GOTTFRIED.

**Alfred Benrath**, *Über Thallithallochloride und -bromide*. (Nach Verss. von **W. Lamberg** u. **O. Krüger**.) Im Anschluß an seine frühere Arbeit (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 93. 161; C. 1915. I. 725) ergänzt Vf. seine damaligen Ergebnisse durch Löslichkeitsbest. der Chloride u. Bromide. Das gelbe Sesquichlorid löst sich in W. kongruent auf, befindet sich also im Doppelsalzintervall, während das weiße Bichlorid beim Behandeln mit W. in  $\text{TiCl}_3$  u. Sesquichlorid zerfällt. Die Existenzbedingungen der einzelnen Salze bei verschiedenen Tempp. werden bestimmt (Tabelle). Durch die Verss. ist festgestellt, daß aus wss. Lsg. nur das Thallithallosesquichlorid u. das -bichlorid hergestellt werden können, ersteres im Doppelsalz-, letzteres im Umwandlungsintervall. Verss., die Doppelchloride elektro-

lyt. herzustellen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Zur Analyse wurde die Titration mit Permanganat in salzsaurer Lsg. benutzt. — Das rote Sesquibromid u. das gelbe Bichromid lösen sich in W. nicht kongruent auf, befinden sich also beide im Umwandlungsintervall. Es wurde ebenfalls die Löslichkeit von Thallobromid in Ggw. wechselnder Mengen Thallibromid bestimmt u. festgestellt, daß die Verhältnisse bei den Bromiden ähnlich liegen wie bei den Chloriden. Auch bei den Bromiden war der Vers., sie elektrolyt. herzustellen, wenig befriedigend. Zur Analyse einer Einzelkomponente der Doppelsalze benutzt Vf. die von THOMAS vorgeschlagene jodometr. Methode. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 358—66. Bonn, Univ.)

GOTTFRIED.

**Otto Haehnel**, *Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken und die Eigenschaften solcher Lösungen.* Vf. hat zur Klärung der zwischen den Arbeiten älterer Forscher u. denen von Mc COY u. SMITH (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 470; C. 1911. I. 1791) bestehenden Unstimmigkeiten weitere Löslichkeitsverss. bei hohen, dem Verflüssigungsdruck sehr nahe liegenden CO<sub>2</sub>-Drucken an gesätt. Kalklsgg. ausgeführt. Die in der gesätt. Lsg. ermittelte Menge CaHCO<sub>3</sub> beträgt 0,64%, entsprechend einem CaCO<sub>3</sub>-Gehalt von 0,39%. Obige Forscher gaben dem entgegen nur 0,26% CaCO<sub>3</sub> an. Unter dem Druck 1 u. zersetzt sich die bei hohen Drucken hergestellte Lsg. nur langsam. Zwischen 1 u. 56 at (bei konstanter Temp. 18°) wurde eine Löslichkeitskurve ermittelt, welche die Abhängigkeit der Löslichkeit des CaCO<sub>3</sub> vom CO<sub>2</sub>-Druck dartut. Die Löslichkeit des CaHCO<sub>3</sub> bei konstantem Druck (56 at) ist mit wachsender Temp. langsam steigend bis etwa 25°, hiernach abnehmend. Bei 55° enthält die gesätt. Lsg. nur noch 0,42% CaCO<sub>3</sub> oder 0,26% CaHCO<sub>3</sub>. Die bei 18° u. 56 at dargestellte Lsg. erwies sich einwandfrei als eine Bicarbonatlsg. Die elektrolyt. Leitfähigkeit der bei 18° gesätt. 0,64% CaHCO<sub>3</sub>-Lsg. beträgt  $3605 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \omega^{-1}$ , ist also doppelt so groß wie die der gesätt. 0,2% CaSO<sub>4</sub>-Lsg. bei gleicher Temp. u. 18mal größer als die der reinen wss. CO<sub>2</sub>. Im Original ist ein für die Löslichkeitsbest. von CaCO<sub>3</sub> unter hohem Druck geeigneter u. verbesserter App. beschrieben. (Journ. f. prakt. Ch. 107. 165—76. Berlin-Lichterfelde.)

HORST.

**R. Weinland und Hans Staelin**, *Über Fluorochromate und saure Chromate.* Vff. diskutieren die Konst. ihrer aus Lsgg. von Chromsäure u. wenig organ. Base (Pyridin, Äthylendiamin = en, Chinolin) bei Ggw. wechselnder Mengen HF dargestellten fluorhaltiger Bi- u. Trichromate. Vff. entscheiden sich für die Auffassung MIOLATIS [Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 444; C. 1908. II. 27] u. sehen ihre Fluoropolychromate als Monochromate an, in dem ein oder zwei O-Atome "durch den

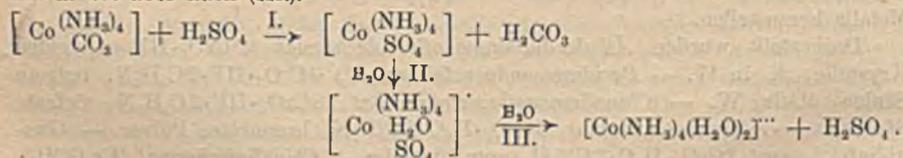
Rest CrO<sub>4</sub> ersetzt sind, z. B.  $3\text{CrO}_3 \cdot \text{HF} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} = \left[ \begin{array}{c} (\text{CrO}_4)_{1/2} \\ \text{Cr} \\ \text{O} \\ \text{F} \end{array} \right] \text{H} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Von

denselben organ. Basen, sowie von Guanidin stellten Vff. auch fluorfreie Polychromate her, die an Stelle von 1 Mol HF 1 Mol H<sub>2</sub>O enthalten. Fluorreichere Chromate herzustellen gelang nicht. Ebenso gelang es nicht, Fluorochromate anderer Metalle herzustellen.

Dargestellt wurden Äthylendiaminmonofluorobichromat, 2CrO<sub>3</sub>·HF·en, gelbe Krystalle, ll. in W. — Pyridinmonofluorotrichromat, 3CrO<sub>3</sub>·HF·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, tiefrote Säulen, ll. in W. — Chinolinmonofluorotrichromat, 3CrO<sub>3</sub>·HF·2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, tiefrote Säulchen. — Chinolintrichromat, 3CrO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O·2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, braunrotes Pulver. — Guanidintrichromat, 3CrO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O·2CN<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, rote Oktaeder. — Chinolinbichromat, [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]H<sub>2</sub>·2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, braungelb. — Guanidinbichromat, [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]H<sub>2</sub>·2CN<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, rotgelbe Täfelchen. — Pyridinmonofluorchromat, [CrO<sub>3</sub>F]H·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, gelbe Schuppen. — Guanidinmonofluorchromat, [CrO<sub>3</sub>F]H·CN<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, orangegelbe Schuppen. — Tetramethylammoniummonofluorchromat, [CrO<sub>3</sub>F]N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, orangegelb. — Silbermonofluorchromat, [CrO<sub>3</sub>F]Ag,

dunkelrot, swl. in W. — *Thallomonofluorochromat*,  $[\text{CrO}_3\text{F}]\text{Cl}$ , bräunlichgelb, swl. in W. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 313—20. Würzburg, Univ.) GOTTFRIED.

**Fritz Ephraim und Walther Flügel**, *Über Kobaltiate der Schwefelstickstoffsäuren und über Sulfatokobaltiate*. Zwecks Prüfung der Ansicht von EPHRAIM (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1530; C. 1923. III. 598), daß z. B. Salze aus einem dreiwertigen Kobaltiakation u. einer dreiwertigen Säure wl. sind, weil infolge ihrer kompakten Bauart für eine Anlagerung von W. wenig Anhaltspunkte gegeben sind, daß dagegen Salze, in denen Anion u. Kation verschiedenartige Wertigkeit besitzen, leichter l. sein müssen, ebenso wie O-haltige Verbb. leichter l. sein sollen als O-freie, haben Vf. *Kobaltiate* nachstehender Schwefelstickstoffsäuren dargestellt: *Nitrilsulfonsäure*  $\text{N}:(\text{SO}_3\text{H})_2$ , *Imidosulfonsäure*  $\text{HN}:(\text{SO}_3\text{H})_2$ , *Amidosulfonsäure*  $\text{H}_2\text{N}(\text{SO}_3\text{H})$ , *Hydroxylamindisulfonsäure*  $\text{HON}:(\text{SO}_3\text{H})_2$ , *-Monosulfonsäure*  $\text{HONH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ , *-Isomonosulfonsäure*  $\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{NH}_2$ , *-Isodisulfonsäure*  $\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{NHSO}_3\text{H}$  u. *Trisulfonsäure*,  $\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . Es wurde gefunden, daß die Verbb. der Form  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}:\text{N}(\text{SO}_3)_3$  sowie  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}:\text{N}(\text{SO}_3)_3$  in der Tat bedeutend schwerer l. sind als die Verbb. aus dreibas. Säuren u. ein- oder zweibas. Kobaltiaten. Auch bei den Amidosulfonaten wurde eine Bestätigung der Ephraimschen Ansicht gefunden. Hierbei ergab sich, daß nicht immer die Hexamminsalze die am wenigsten l. sind; sie sind es nur dreibas. Säuren gegenüber; einbas. Säuren gegenüber bilden die einwertigen Kobaltiate die schwerlöslichsten Salze. Bzgl. der Wirksamkeit der Säurereste ergab sich, daß die Löslichkeit mit Abnahme der Zahl der  $\text{SO}_3$ -Reste steigt. Die Zahl dieser Reste ist wichtiger als ihre Stellung im Molekül. Eine Löslichkeitszunahme zeigt sich auch hier in der Reihenfolge:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Die Salze mit kompakter Molekel sind wasserfrei, die nicht kompakten, langgestreckten Radikale enthalten im Krystallbau Lücken, die mit Krystallwasser ausgefüllt werden können. — Verss., den Sulfonsäurerest in den Kobaltiakern einzuführen, scheiterten; es entstand aus  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_3\text{NH}_2)_3$  stets das Hexamminsalz, wahrscheinlich unter intermediärer B. der Verb.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\cdot\text{H}_2\text{NSO}_3]^{2+}$ , die hydrolyt. gespalten wird. — Ein Verss., das entstandene Luteosalz  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  als Trijodid auszufällen, führte zur Verb.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{SO}_4)$ . Die übliche Schreibweise der Salze  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{X}_3$  entspricht demnach nicht ihrem wahren Verh., da ein Säurerest erheblich schwerer abdissoziiert als die beiden anderen. Die Annahme, daß ein X im Kern, die beiden anderen in der äußeren Sphäre gebunden sein sollen, ist hier nicht zulässig, da der Kern durch die  $6\text{NH}_3$  schon genügend besetzt sein wird. Schemat. muß man allerdings für diese Verbb. einsteilen die Zus.  $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X})\text{Y}_2$  annehmen, womit jedoch nicht gesagt sein soll, daß Y weiter als X vom Kern entfernt ist. — Nach dem unten gegebenen Schema (I.) wurde versucht, *Kobaltisulfatotetramminsalze* darzustellen; die Umsetzung gelang auch bei Anwendung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; beim Verss. die Verb. durch Verdünnen mit W. zu isolieren, fand jedoch Umwandlung nach (II.) statt. Diese *Sulfatoquotetramminsalze* sind ziemlich beständig, zerfallen mit h. W. aber nach (III.).



Versuche: Nitrilsulfonate: *Luteosalz*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{N}(\text{SO}_3)_3$ , aus nitrilsulfonsaurem K + Luteosalz; hellgelb, u. Mk. rhomb. Plättchen, wl. in W., bei längerer Berührung mit W. Verseifung, ll. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — *Roseosalz*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{N}(\text{SO}_3)_3$ , hellrot, u. Mk. Nadelchen, in W. etwas leichter l. als voriges; ll. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

u. HCl; Erhitzen auf 100° bewirkt teilweise Zers. unter Violettfärbung. Das vorige Salz wird bei dieser Temp. rötlich, nach Erkalten wieder gelb; bei 120° Zers. unter B. von SO<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>. — *Imidosulfonate*: *Luteosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][NH(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], durch Mischen von Lsgg. von HN(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub> u. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>, u. Mkr. rhomb. Plättchen, Verh. beim Erhitzen wie das Nitrosulfonat. — *Roseosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O][NH(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], aus NaN(SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub> + Roseonitrat; kleine Prismen; wie voriges swl. in W. — *Xanthosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>][NH(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2H<sub>2</sub>O, B. analog vorigem; zitronengelbe mkr. Prismen, leichter l. in W. als die vorigen. W. wird bei 80° abgegeben. — *Amidosulfonate*: *Luteosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, aus amidosulfonsaurem Ba + Kobaltiaksulfat; Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation mit A. versetzt; u. Mkr. hellgelbe, prismat. Nadelchen. — *Roseosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)](NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, hellrote, rhomb. Säulen, über 90° Zers. — *Xanthosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)](NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, gelbe Prismen. — *Diaquotetramminsalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, ziegelrotes Pulver. — *Croceosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus konz. w. Lsg. des Kobaltiachlorids + konz. H<sub>2</sub>N·SO<sub>3</sub>H-Lsg., gelbe Prismen. — *Flavosalz*, cis-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, hellgelbe, prismat. Nadeln. — *Carbonatotetramminsalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>](NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, violettbräunliche Flitter; Lsg. zers. sich bei längerem Stehen, rasch bei 100°. Alle Amidosulfonate sind wl. in A., ll. in W.; das Diaquosalz ist am leichtesten l. (488 g in 1 Liter). — *Hydroxylamintrisulfonate*: aus dem K-Salz der Säure + Kobaltiak; alle sind wl. in W.; schwer hydrolysierbar; Hydrolyse führt zur B. von Sulfat. *Luteosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]SO<sub>3</sub>ON:(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus verd. Lsg. quadrat. Tafeln. — *Roseosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]SO<sub>3</sub>ON:(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, hellrot, Krystalle ähnlich vorigen. — *Flavosalz* cis-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>ON(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], gelbbraune Plättchen. — *Croceosalz*, trans-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][SO<sub>3</sub>ON(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], hellgelbe, spießige Krystalle. — *Hydroxylaminidisulfonate*: *Xanthosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)]N(OH)(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, gelbe Krystalle, wl. in W., in festem Zustand nach längerer Zeit Zers. (Hydrolyse durch Krystallwasser), danach ll. — *Hydroxylaminisodisulfonate*: *Luteosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>][HN:(OSO<sub>3</sub>)SO<sub>3</sub>], aus h. W. hellgelbe Nadelchen, swl. in k. W. — *Xanthosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>](HN·(OSO<sub>3</sub>)SO<sub>3</sub>), 2H<sub>2</sub>O, u. Mkr. hellgelbe Nadeln, swl. in W. — *Chloropurpureosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]HN:(OSO<sub>3</sub>)SO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O, u. Mkr. violette, prismat. Tafeln. — *Croceosalz*, trans-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](HN:(OSO<sub>3</sub>)SO<sub>3</sub>), 2H<sub>2</sub>O, u. Mkr. oktaederähnliche Krystalle, swl. in W. — *Flavosalz*, cis-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](HN:(OSO<sub>3</sub>)SO<sub>3</sub>), 2H<sub>2</sub>O, dunkelgelbe Oktaeder. — *Hydroxylaminmonosulfonat*: *Luteosalz*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>][NH(OH)SO<sub>3</sub>], hellgelbe Prismen. Salze der Isomonosulfonsäure konnten nicht rein erhalten werden.

*Sulfatoaquotetramminkobaltiake* (II.): *Sulfat*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], 4H<sub>2</sub>O, aus Carbonatotetramminnitrat + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; aus W. mit A. gefällt dunkelkirschrote Nadeln, sehr ll. in W. Auf Zusatz von BaCl<sub>2</sub> entstehender Nd. wird beim Erwärmen vermehrt. Erhitzen des Salzes über 110° bewirkt Zers. Krystallwasserfreies Salz ist dunkelblauviolett, ll. in W. mit gleicher Farbe, die in kurzer Zeit in die kirschrote Färbung umschlägt. — *Chlorid*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(SO<sub>4</sub>)]Cl, rosa, violettstichige Krystalle, wss. Lsg. + BaCl<sub>2</sub> gibt erst nach kurzer Zeit einen Nd., beim Erhitzen sofort starke Fällung. Über 120° blauviolett. — *Bromid*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(SO<sub>4</sub>)]Br, rotviolette, prismat. Nadelchen. Verh. gegen BaCl<sub>2</sub> wie voriges. — Beim Vers. zur Darst. des Jodids aus dem Sulfat + KJ in konz. Lsg. entsteht zuerst ein roter Nd., der sich bald in sternförmige, braunviolette Krystalle umwandelt; diese Krystalle, die sofort beim Arbeiten in verd. Lsg. entstehen, scheinen ein Salz der Base [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> zu sein (vgl. EPHRAIM, l. c.). — *Nitrat*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(SO<sub>4</sub>)]NO<sub>3</sub>, hellrosa, blauviolettstichige, prismat. Säulen. — *Perchlorat*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(SO<sub>4</sub>)]ClO<sub>4</sub>, u. Mkr. hellrosa, violettstichige Rhomboeder. — *Pikrat*, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(SO<sub>4</sub>)]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, hellgelbe Nadelchen, aus denen H<sub>2</sub>O durch Erhitzen auf 110° ausgetrieben werden kann; längeres Stehen der Krystalle unter der Mutterlauge be-

wirkt ähnliche Umwandlung wie beim Jodid [Pikratosalz?]. — Sulfatopentamminsalze: *Chlorid*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$ , aus dem sauren Sulfat in  $\text{HCl}$  (D. 1,19) + W., durch Füllen mit A., rosa, bläulich. Fällung mit  $\text{BaCl}_2$  wie bei den folgenden Salzen erst beim Erhitzen. — *Jodid*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{J}$ , rote Prismen. — *Pikrat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , braun-goldglänzende, haarartige Krystalle. — *Dichromat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , würfelartige Krystalle. — *Chromat*, hell-kakaofarbene Prismen; *Chlorat*, Nadeln; *Perchlorat*, körnige Krystalle; *Silicofluorid* gelatinös. — *Luteojodidsulfat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{JSO}_4$ , aus Luteosulfat (erhalten durch therm. Zus. von Roseamidisulfonat) + KJ gelbes Pulver. — *Roseonitratsulfat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{NO}_3)$ , aus dem Nitrat + 2 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder aus 1 Mol. Sulfat +  $6\text{HNO}_3$ . Nitratsnachweis gelingt erst in der Wärme. — *Roseonitratjodid*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2\text{J}_{0,5}(\text{NO}_3)_{2,5}$ , durch Füllen konz. Roseojodidslg. mit 4-fachem Vol. 2-n.  $\text{HNO}_3$ , oktaederähnliche Krystalle, anscheinend isomorphe Mischung. — *Roseojodidsulfat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{JSO}_4$ , aus Roseojodid + 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Oktaeder; weniger l. als reines Jodid. (Helv. chim. Acta 7. 724—40. Bern, Univ.)

HABERLAND.

C. Schall und H. Markgraf, *Die elektrolytische Darstellung von Kobalt- und Nickeltriacetat aus den Diacetaten; die elektrolytische Darstellung von Nickeltrichlorid*. Verss. früherer Autoren zur Isolierung der Triacetate scheiterten infolge Wassergehalts der Lsg. Vff. lösen Co- bzw. Ni-Diacetat in 100% Eg., bereitet durch Dest. von 99,6% Eg. über Bortriacetat. Diese Lsgg. werden zwischen Pt-Elektroden ohne Diaphragma elektrolysiert, 6 Stdn., 96—99 Volt, 0,007—0,009 Amp., 65°. — Verdampfen des Eg. im  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Vakuum, Umkrystallisieren: *Co-Triacetat* grüne, *Ni-Triacetat* braungrüne Oktaeder; Zers. bei 100°, mit W. Hydrolyse in  $\text{Me}_2\text{O}_3$ -Hydrat u. Essigsäure. Gefrierpunktserniedrigung ergibt einfaches Mol.-Gew.  $\text{Me}(\text{COOCH}_3)_3$ , im Gegensatz zu WEINLAND u. REIHLEN, (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 82. 426; C. 1913. II. 1033). Bei weiteren Verss. (99,6% Eg.) wird der Verlauf der Elektrolyse verfolgt (Tabellen im Original): Anfangs gehen von drei  $\text{Me}^{++}$  zwei an der Anode in  $\text{Me}^{+++}$ , eines an der Kathode in  $\text{Me}$  über; später wird  $\text{Me}^{+++}$  ebenfalls an der Kathode als  $\text{Me}$  abgeschieden. Daher entspricht die Metallabscheidung, im Verhältnis zum Ag-Coulometer, anfangs  $\text{Me}^{++}$ , zuletzt  $\text{Me}^{+++}$ . Nach 2 Stdn. ist das Maximum der Triacetatkonz. erreicht (Ermittlung jodometr.), es beträgt 74% der aus der kathod. Co-Abscheidung berechneten. Zur gleichen Zeit beginnt Gasentw. an der Anode. Während der Elektrolyse geht die Farbe der Co-Lsg. von rot in grün, der Ni-Lsg. von hellgrün in dunkelgrün über. Für B. von Tetraacetaten keine Anzeichen.

Co- u. Ni-Trichloride lassen sich auch in wss. Lsg. elektrolyt. gewinnen. Zunächst Darst. durch Lösen der Trioxyde (aus den Triacetaten) in konz.  $\text{HCl}$  bei 0° unter Einleiten von  $\text{HCl}$ -Gas, Eindampfen:  $\text{CoCl}_3$  grüne,  $\text{NiCl}_3$  hellgelbe Krystalle. Elektrolyse: Katholyt Lsg. von  $\text{NiCl}_3$  in konz.  $\text{HCl}$ , Anolyt (Tonzelle) Lsg. von  $\text{NiCl}_2$  in verd.  $\text{HCl}$ . Nach Elektrolyse u. Eindampfen des Anolyten kleine Menge von Krystallen von  $\text{NiCl}_3$ . (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 10 Seiten. Leipzig, Univ. Sep.)

ARNDT.

W. Manchot mit J. König und H. Gall, *Über Verbindungen von Silbersalzen mit Kohlenoxyd*.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in konz., am besten  $\text{SO}_3$ -haltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absorbiert glatt u. reichlich  $\text{CO}$ , wobei die Lsg. klar u. farblos bleibt. In 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden bei 20° 1,92-l.  $\text{CO}$  (von 715 mm) pro g-Atom Ag aufgenommen; bei Zusatz von  $\text{P}_2\text{O}_5$  4,59-l., bei 33%  $\text{SO}_3$ -Gehalt 6,57-l., bei 50%  $\text{SO}_3$  8,03-l. Die Bindung des  $\text{CO}$  hängt von dessen Partialdruck ab: von 53%  $\text{CO}$  wurde, statt 6,57-l. (bei 100% ig. Gas) nur 2,86-l. aufgenommen; ebenso von der Temp.: bei 0° statt 6,57-l. pro g-Atom Ag 9,62-l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1157—58. München, Techn. Hochsch.)

ARNDT.

L. Obreimow und L. Schubnikow, *Eine Methode zur Herstellung einkrystalliger*

**Metalle.** Ein Reagenzglas wird in eine Capillare ausgezogen u. mit Metallschmelze gefüllt. Indem das Gefäß bei dem F. des Metalls gehalten wird, läßt man das ausgezogene Ende sich langsam abkühlen. Ist die Capillare schmal genug, so entsteht nur ein Krystallisationskern, welcher bei allmählicher Erkaltung der Schmelze zu einem großen, das ganze Gefäß erfüllenden Krystall wächst. Solcherweise sind Einzelkrystalle von *Bi, Sn, Zn, Sb, Cd, Mg, Al u. Cu* dargestellt worden. Bei *Al u. Mg* stört ihre Rk mit dem Glas (Verdrängung des Si); *Cu* wurde in Quarzcapillaren erhalten. Für *Zn* hat die breiteste Capillare, in der noch nur ein Keim entsteht, den Querschnitt 1,5 qmm; bei *Sb* war der benutzte Querschnitt 3 qmm groß. Zur Vermeidung der Oxydation wurden alle Schmelzungen im Vakuum (0,01 mm Hg) ausgeführt. (Ztschr. f. Physik 25. 31—36. Petersburg, Phys.-techn. Inst.)

BIKERMAN.

**H. Alterthum,** *Zur Kinetik der Makrokrystallbildung in Wolfram durch Sammelkrystallisation.* Vf. untersucht die Keimbildung u. das Krystallwachstum an *Einkrystallwolfram*. Dieses wurde hergestellt, indem gewöhnliches, durch Red. von  $WO_3$  gewonnenes Wolframpulver zu Stäben bei einem Druck von  $4000 \text{ kg/cm}^2$  gepreßt wurde u. indem diese Stäbe zuerst bei etwa  $1300^\circ$  im Wasserstoffstrom gesintert u. dann kurze Zeit knapp unter dem F. erhitzt wurden. Dann hatten sich durch den ganzen Stab hindurch Einkrystalle von etwa 1—2 cm Länge gebildet, so daß der Stab aus einer kleinen Anzahl, etwa 1 bis 50 Einkrystallen bestand. Vf. bestimmt an einzelnen Stäben die Keimzeit, das ist die Zeit, bis zur B. von Keimen, im Mittel zu 61 Min., wenn als Tempertemp.  $3200^\circ$  verwendet wurde. Doch schwankte diese Zeit innerhalb weiter Grenzen von 10 Min. bis 6 Stdn. u. schien von dem Dispersitätsgrad u. der Reinheit des Ausgangsmaterials abhängig zu sein. Hatten sich einmal in einem Stab eine größere Anzahl von Krystallen gebildet, dann konnte selbst durch ein weiteres Erhitzen keine weitere Sammelkrystallisation erzielt werden. Die Anzahl der Einkrystalle, aus welchen der Stab am Schluß des Vers. bestand, ist von dem Wasserdampfdruck des als Schutzgases beim Glühen verwendeten  $H_2$  abhängig. Mit zunehmender Feuchtigkeit nimmt die Anzahl der Einkrystalle ab. Dagegen wurde bei konstanter Feuchtigkeit kein Einfluß der Temp. auf die Krystallzahl nachgewiesen. Die so erhaltenen Krystalle zeigen gute Spaltbarkeit, jedoch muscheligen Bruch der Spaltflächen. D. 19,0—19,3. Ist der Feuchtigkeitsgehalt des  $H_2$  sehr klein, dann tritt nur an der Oberfläche des Stabes Keimbildung u. Weiterwachsen der Keime ein. Wird der Wasserdampfdruck dann erhöht, dann setzt das Anwachsen der Krystalle auch nach dem Inneren des Stabes ein. — Aus allen diesen Erscheinungen deutet der Vf. den Vorgang derart, daß die Vorbedingung für das Weiterwachsen eines Krystalls die ist, daß er von Nachbarn umgeben ist, die bedeutend kleiner sind. Doch scheint die Wachstumsgeschwindigkeit innerhalb eines Krystalls größer zu sein als jene beim Übergang von einem Krystall zum andern. Oxyd. Zwischenschichten zwischen den einzelnen Krystallkörnchen scheinen eine maßgebende Rolle zu spielen u. ihre Annahme vermag gewisse Vorgänge bei der Sammelkrystallisation zu erklären. Doch kommen daneben noch eine Anzahl anderer Faktoren (vgl. dazu Ztschr. f. Elektrochem. 28. 347. 478; C. 1922. III. 951. 1923. I. 564) in Betracht, welche die Krystallwachstumsgeschwindigkeit beeinflussen. (Ztschr. f. physikal. Ch. 110. 1—16. Berlin, Studienges. f. elektr. Beleuchtung.)

BECKER.

**G. Tammann und H. Bredemeier,** *Über die Einwirkung von Sauerstoff und Halogenen auf metallische Mischkrystalle, Metalle und binäre Verbindungen.* I. Die Oxydation von *Cu-Mischkrystallen*. Es wurden untersucht *Au-Cu, Ni-Cu, Mn-Cu u. Al-Cu*. Bei der Legierung *Au-Cu* sind bei  $180^\circ$  die ersten Anlauffarben bis zum Braungelb ( $164 \mu\mu$ ) nicht zu erkennen; erst das Orange ( $235 \mu\mu$ ) tritt deutlich hervor. Die Zeitdickenkurven der Legierungen von 0—0,206 Mol *Au* bilden ein

Bündel u. die der Legierungen von 0,246—0,548 Mol Au ein zweites Bündel. Bei den Au-ärmeren Legierungen verläuft der Anlauf oberhalb 245  $\mu\mu$  schneller als bei den Au-reicheren. Bei 275° ist ein Unterschied der Bündel nicht mehr erkennbar. Bei 180° ist bei den Zeitdickenkurven ein deutlicher Unterschied für den Au-Gehalt unter u. über 0,25 Mol, weil bei Au-Gehalt unter 0,25 Mol an der Grenze Metall-Oxydschicht oxydierbares Metall zur Verfügung steht, während bei Au-Gehalt über 0,25 Mol an der Grenze Metall-Oxydschicht Sauerstoff vorhanden ist u. die Verdickung der Anlaufschicht der Cu-Menge entspricht, die an die Grenze zwischen Metall u. Oxydschicht herandiffundiert. Graph. wird die Abhängigkeit dieser Zeiten vom Au-Gehalt bei 275° u. 306° durch zwei Gerade dargestellt, die sich unter einem stumpfen Winkel schneiden; bei tieferen Temp. ist zwischen den beiden Geraden eine Kurve stärkerer Neigung eingeschaltet. Bei einer Legierung von mehr als 0,25 Mol Au nimmt die Dicke der Anlaufschicht für konstante Zeit linear mit dem Au-Gehalt ab. Aus den Dicken der Oxydschicht, die sie nach bestimmter Zeit über den Au-reicheren Legierungen angenommen haben, errechnen Vf. mittels einer einfachen Gleichung die Geschwindigkeit der inneren Diffusion des Cu. Um die Temperaturabhängigkeit der diffundierenden Cu-Mengen zu erfahren, vergleichen Vf. die reziproken Werte der für das Erreichen des ersten Rot nötigen Zeiten; Vf. stellen fest, daß die Logarithmen dieser Werte für dabei verschiedene Au-Konz. linear von der Temp. abhängen.

Bei der Legierung Ni-Cu liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei Au-Cu, da der Anlauf von Cu schon bei 150°, der von Ni dagegen erst bei 450° zu verfolgen ist. Die Zeitdickenkurven für 0—0,45 Mol Ni u. die Kurven für den Verlauf der Zeiten, die nötig sind, um eine Oxydschicht von 164  $\mu\mu$  zu bekommen, zeigen am Anfang lineares Anwachsen der Zeiten, das sich mit steigendem Ni-Gehalt beschleunigt. Bei Mn-Cu liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei Au-Cu u. Ni-Cu. Bei Al-Cu sind die Verhältnisse insofern anders, als auf Al keine Anlauffarben entstehen, weil die gebildete Tonerdehaut für O sehr wenig durchlässig ist. Al-Cu-Legierungen zeigen aus diesem Grund bis zu 0,35 Mol Al (81% Cu) Anlauffarben. Eine solche Legierung zeigt bei 500° innerhalb 1 Stde. keine Änderung der Oberflächenfarbe, während eine solche von 84% Cu noch deutlich bis zum ersten Blau anliet.

II. Über die Diffusion von Halogenen durch Anlaufschichten. Zuerst untersuchen Vf. die Einw. von J auf Ag, das mit AgCl oder AgBr bedeckt ist, u. stellen fest, daß die Dicke der Schicht unter der Einw. von J mit der Zeit auf einer Parabel zunimmt. Der Parameter dieser Parabel ist aber kleiner als der, wenn nur J auf das Ag gewirkt hätte. Beim Vergleich dieser Parameter ergibt sich, daß der Parameter von J allein höher ist, als wenn das J erst durch eine AgCl- oder AgBr-Schicht diffundiert ist. Der Wert des Parameters für J ist von der Temp. unabhängig, im Gegensatz zu den Parametern von Cl<sub>2</sub> u. Br<sub>2</sub>. Der Parameter von J, der durch AgCl u. AgBr diffundiert ist, ist dagegen wieder stark von der Temp. abhängig. Bei der Einw. von Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>- oder J<sub>2</sub>-haltiger Luft auf Fe u. Ni, die bis zum ersten Blau angelaufen sind, verdickt sich erst die Schicht; dann bilden sich Tropfen u. die Anlaufschichten lassen sich abwischen. Läßt man aber auf an der Luft angelaufenes Cu Halogen einwirken, so läßt sich der Anlauf bis zu Farben 4. Ordnung verfolgen. — Bei der Einw. einer Lsg. von Na<sub>2</sub>S, die 0,2 Mol. pro l enthält, auf Cu- u. Ag-Blättchen, laufen die Blättchen bis zu Farben 4. Ordnung an.

III. Der Anlauf von binären Verbindungen. Sulfide in Sauerstoff. — Untersucht wurden Antimon-, Blei- u. Zinnsulfid u. festgestellt, daß alle 3 Anlauffarben zeigen, die in den ersten 3 Ordnungen gut zu verfolgen waren; bei weiterem Erhitzen wurde die Schicht grau. Bei den Phosphiden waren die Anlauffarben bis

zum Beginn der 3. Ordnung zu verfolgen. Die Zeitdickenkurven können für die verschiedenen Tempp. durch je 2 logarithm. Gerade wiedergegeben werden, die sich bei den verschiedenen Tempp. bei derselben Dicke der Oxydschicht (300  $\mu\mu$ ) schneiden. Der Anlauf der Arsenide vollzieht sich wie der des Ni auf logarithm. Geraden, die sich in einem Punkt der logarithm. Zeitachse schneiden; nur bei höheren Tempp. wird der Anlauf durch 2 logarithm. Gerade dargestellt. Für den Anlauf der Sulfide, Phosphide u. Arsenide gilt ganz allgemein die Regel, daß der Schwächungskoeffizient der Sauerstoffkonz. linear mit der Temp. abnimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 337—57. Göttingen, Univ.) GOTTFRIED.

**Raymond Charonnat**, *Über die Stereochemie des Rutheniums*. Darst. von opt.-akt. Ru-Verbb. Bei Einw. von 2(COOK)<sub>2</sub> auf das Salz von Joly [Ru(NO)Cl<sub>2</sub>]K<sub>2</sub> entsteht [Ru(NO)Cl(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]K<sub>2</sub> II., dessen Alkaloide salze amorph sind. 1 Mol. Pyridin verwandelt das Salz bei 130° im Kaliumruthenonitrosopyridinodioxalat [Ru(NO)Py(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]K·4H<sub>2</sub>O, große trikline Tafeln. Als Nebenprod. erscheinen rote unl. Krystalle des [Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]. Die zwei letzten Verbb. liefern unter Einw. von HCl bei 100° bezw. [Ru(NO)PyCl<sub>2</sub>]K (I) (K fehlt im Original!) u. [Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] (II). II. kann aus I. erhalten werden über die Hydroxoverb. [Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)], die aus I. bei Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N entsteht; dieser Übergang I.→II. beweist, daß Pyridin u. NO im I. eine cis-Stellung einnehmen, weil sonst die beiden Pyridine in II., die den Platz einer C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Gruppe in [Ru(NO)Cl(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]K<sub>2</sub> (nicht den vom Py im I. besetzten Platz des Cl) einnehmen, der NO-Gruppe benachbart würden u. II. aus I. sich nicht bilden könnte. In der Tat vermag [Ru(NO)Py(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]K mit neutralem Chininhydrochlorid rosafarbige, wl. Salze zu bilden, die durch fraktionierte Krystallisation in eine rechtsdrehende ( $\alpha_D = +252^\circ$  bei Konz. 2:1000 in A.-Chlf.-Gemisch), weniger l. (0,43:100 bei 100°) u. eine linksdrehende ( $\alpha_D = -346^\circ$ ), löslichere (1,27:100) Modifikation zerspalten werden. Chinidin gibt ebenfalls zwei Salze, von denen die linksdrehende weniger l. ist. Die Salze sind gegen Alkalien u. Alkalicarbonat sehr empfindlich, NH<sub>3</sub> verdrängt dagegen das Chinin, ohne das Anion zu beschädigen; die NH<sub>4</sub>-Salze sind opt.-akt. ( $\alpha_D = \pm 425^\circ$  in wss. Lsgg. 2:1000). Die racem. NH<sub>4</sub>-Verb. ist schwerer l. als die opt.-akt. Verbb. Die opt. Aktivität wird wochenlang unverringert erhalten. Die opt.-akt. NH<sub>4</sub>-Salze liefern mit salzsauerm Pyridin akt. Py-Salze, rhomb., wasserfrei, zl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1423—26.) BIKERMAN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**C. J. Brester**, *Krystalsymmetrie und Reststrahlen*. Die mit einfallenden Lichtschwingungen in Resonanz stehenden Eigenschwingungen der Ionen im Krystall sind von den Symmetrieeigenschaften des Krystalls abhängig. Für Kalkspat z. B. ergibt sich die Möglichkeit von 3 Reflexionsmaxima für den außerordentlichen u. 5 für den ordentlichen Strahl. Sie sind sämtlich von SCHAEFER u. SCHUBERT (Ztschr. f. Physik 7. 309; C. 1922. III. 1116) bezw. von LIEBISCH u. RUBENS (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 876; C. 1920. I. 108) gefunden. BIKERMAN.

**J. OrceI**, *Über eine neue rein aluminiumhaltige Chloritart*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1231; C. 1924. I. 2237.) Weißes talkähnliches Mineral mit zuckerartigem Bruch, sphärolytischer Struktur u. ähnlicher Doppelbrechung wie Clinochlor. D<sub>267</sub>. Die Analyse paßt auf die Formel 5SiO<sub>2</sub>·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgO·8H<sub>2</sub>O, wodurch das Mineral zwischen die Magnesiaprochlorite und Corundphyllite zu stehen kommt. Nach der Einteilung von TSCHERMAK enthält es 75% Amesit u. 25% Antigorit. (C. r. d. l'Acad. de sciences 178. 1729—31.) ENSSLIN.

**W. Vernadsky** und **C. Chamié**, *Über eine Pseudomorphose des Curits*. Auf

Grund opt. Unterss. von gut ausgebildeten, orangeroten Krystallen kommen Vff. zu dem Schluß, daß Curit ein pseudomorphes Mineral darstellt. Die orangerote Farbe wird auf die Anwesenheit von Plumbat ( $\text{PbO}_2$ ) zurückgeführt, da Curit sowohl wie die rohe Pechblende vom Congo mit HCl Chlor entwickeln u. die Plumbate rot oder orange gefärbt sind. Die in den Pegmatiten vorkommende Pechblende selbst ist ein sekundäres Mineral, aus dem sich erst der Curit gebildet hat. Das primäre Ausgangsmineral ist nicht bekannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1726—28.)

ENSSLIN.

**J. Rakusz**, *Studien an dem Granat von Dobschau*. Von den in Serpentin als kleine gelblich- bis schwarzgrüne Rhombendodekaeder eingewachsenen Granatkörnern wird eine neue Analyse wiedergegeben, die nahezu mit der theoret. Formel für die Zus. der Granate ( $3\text{RO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{RO}$ ) übereinstimmt  $\text{RO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{RO} = 3,054 : 1,000 : 3,129$ .  $D_{15}^{16} 1,85$ . Andere Formen als Rhombendodekaeder wurden nicht beobachtet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 353—56. Budapest.) ENSSLIN.

**Charles R. Fettke**, *Magnetitlager von Ost-Portorico*. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1294. 1—15. Pittsburgh [Pa.]) BEHRLE.

**J. Mackintosh Bell**, *South Lorrain Silber Distrikt, Ontario*. Geschichte u. geolog. Beschreibung der South Lorrain Lagerstätte. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1286. 1—9. Toronto [Ont.]) BEHRLE.

**Arthur B. Parsons**, *Ein Mustersalzbergwerk in Retsof, N. Y.* Beschreibung mit Abbildungen u. Skizzen. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 997—1005.) JUNG.

**F. Machatschki**, *Chemische Untersuchung zweier sogenannter Ölschiefer aus dem Kärnthner Revier (Häring) in Tirol*. Vf. ist der Meinung, daß die so benannten Gesteine ihren Namen zu Unrecht führen. Es handelt sich um Kalke, Tone u. Sandsteine mit einem reichen Gehalt an bituminösen Substanzen, der nach der Schichtmitte stark zunimmt. Das  $\text{CaCO}_3$  wird darin von den organ. Stoffen derart eingeschlossen, daß es von HCl nicht mehr gelöst wird, eine Erscheinung die an Dünnschliffen zu beobachten war. Analysen vgl. Original. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 233—41. Graz.)

ENSSLIN.

**Ad. Grün**, *Über die Möglichkeit der Bildung von Erdöl aus Kohlenwasserstoffen animalischen Ursprungs*. Die von ANDRÉ (Bull. Soc. Chim. de France 33. 469; C. 1923. III. 568) geäußerte Hypothese über die Entstehung von Erdöl aus KW-stoffen der Leberöle der Haifische hat Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 130; C. 1920. IV. 421) bereits früher aufgestellt u. auf die großen Mengen KW-stoffe, die die Leber der Selachier enthielt (Chem.-Ztg. 47. 841; C. 1924. I. 2932) hingewiesen. (Chem.-Ztg. 48. 441.)

JUNG.

**Ernest R. Lilley**, *Kohle als Hilfsmittel bei der Nachforschung nach Öl*. Der Charakter der Kohle einer Gegend kann als Anzeige für das V. von Erdöl dienen. Im Gebiet von schwarzem Lignit oder subbituminöser Kohle finden sich Asphalt- u. schwere Öle, bei wenig bituminöser Kohle leichtere Öle. In Gebieten hochbituminöser Kohle findet man Gas, während Öl fehlt. (Engin. Mining Journ. Press 117. 1009—12. New York, Univ.)

JUNG.

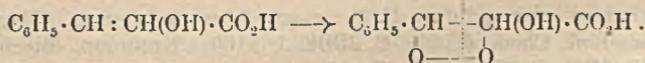
## D. Organische Chemie.

**Henri Wuyts**, *Einige Anwendungen des Azeotropismus bei der Darstellung organischer Verbindungen*. Vortrag des Vfs., in welchem eine Zusammenfassung der bisherigen Forschungsergebnisse auf dem Gebiet des Azeotropismus unter Berücksichtigung eigener Arbeiten u. der seiner Schüler (vgl. WUYTS u. BAILLEUX, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 29. 55; C. 1920. I. 817 u. POPELIER, Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 179; C. 1923. III. 1450 sowie GHYSELS, Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 57; C. 1924. I. 2240) gegeben wird. Die Wiedergabe der

Einzelheiten erübrigt sich, doch sei auf die grundlegenden Erklärungen hingewiesen, die Vf. der Erscheinung des Azeotropismus einleitend widmet. Bekannt u. angewandt war diese Erscheinung schon lange; mit diesem Namen benannt wurde sie erstmalig von WADE u. MERRIMAN. Azeotrop. Gemische sind nach der Definition des Vfs. solche Systeme von Fl., die bei bestimmter Temp. einen konstanten Druck ausüben u. unter bestimmtem Druck bei konstanter Temp. sieden, demnach Eigenschaften zeigen, die denen reiner Verbb. ähnlich erscheinen. Durch die Best. der Zus. u. der Flüchtigkeit derartiger azeotrop. Gemische zwischen Alkoholen, anderen Fl. u. W. wurde die Entfernung der bei organ. Rkk. neben dem Hauptprod. entstehenden Nebenprod. u. die Isolierung vieler organ. Verbb. in einem Zustand großer Reinheit ermöglicht. Die Ausführungen sind durch Diagramme u. Tabellen erläutert. (Bull. Soc. Chim. Belgique **33**. 167—92. Brüssel.) HORST.

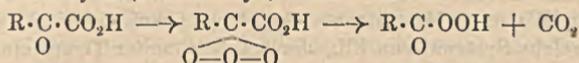
**Heinrich Wieland**, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge*. VII. (VI. vgl. LIEBIGS Ann. **434**. 185; C. 1924. I. 2058.) 1. **Heinrich Wieland** und **August Wingler**. *Die katalytische Spaltung und Oxydation von Ketosäuren*. Es wird die zentrale Stelle der Brenztraubensäure im biolog. Abbau gekennzeichnet. Der oxydative Abbau der Kohlenhydrate im Gewebe, für den die Vorstufe der Milchsäure sehr nahe gerückt ist, nimmt wahrscheinlich seinen Verlauf über die Brenztraubensäure. Im Stoffwechsel dürfte die Rk. der Desamidierung des Alanins zu Brenztraubensäure führen, auch die Asparaginsäure über die Oxalessigsäure in diese übergehen. Es wird nun das Wesen der Carboxylasewirkung — getrennt vom Ferment — an der Brenztraubensäure zu ergründen gesucht u. zu diesem Zweck das Verh. von Ketosäuren — Brenztraubensäure, Oxalessigsäure u. Phenylbrenztraubensäure — zu Katalysatoren (*Palladiumschwarz*, *Cellulosekohle*), sowie zu tier. Gewebe (Froschmuskulatur u. Lebergewebe) u. der Vorgang der *Autoxydation* an den Ketosäuren studiert (in der Schüttelbirne bei 20 u. 40° in N- oder O-Atmosphäre, der O ist in manchen Verss. ersetzt durch Methylenblau oder Chinon). Der Temperaturkoeffizient fast aller Verss. ist auffallend groß, er nähert sich den kinet. Verhältnissen mancher Enzymrkk. Bemerkenswert ist, daß tier. Gewebe nach dem Kochen die spaltende Kraft in fast unvermindertem Maße beibehält.

Bzgl. der Verss. mit Brenztraubensäure muß auf das Original verwiesen werden. *Äpfelsäure* wird bei der katalyt. Autoxydation über Oxalessigsäure u. Brenztraubensäure zu *Essigsäure* abgebaut. *Phenylbrenztraubensäure* enthält nach der Bromtitration in der wss. Lsg. rund 10% der Säure als Enol im Gleichgewicht (erstes Beispiel dafür, daß die Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COR}$  unter dem Einfluß eines Benzolkerns zur Keto-Enol-Tautomerie gebracht werden kann). Das ist wohl der Grund, warum als Prodd. der katalyt. Autoxydation nicht wie erwartet ausschließlich *Phenyl-essigsäure* (herrührend von der Ketoform) u.  $\text{CO}_2$ , sondern daneben *Benzaldehyd*, *Benzoessäure* u. *Oxalsäure* zu finden sind. Die Enolform führt zur B. eines prim. Peroxyds, das sofort in Benzaldehyd u. Oxalsäure zerfällt:



So wird die große Zersetzlichkeit der reinen Säure verständlich, die schon nach kurzer Zeit beim Aufbewahren den Geruch des Benzaldehyds u. Rkk. der Oxalsäure zeigt. — Die Verss. zeigen, daß die Carboxylasewrk. an  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren durch die angewandten Katalysatoren nicht in merkbarem Maße geleistet wird, daß dagegen Oxalessigsäure in ihrer Ggw. der Ketonspaltung ( $\beta$ -Carboxylasewirkung) mit großer Geschwindigkeit unterliegt. — Für den Mechanismus der Autoxydation gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten. Es ist denkbar, daß das Hydrat der  $\alpha$ -Ketosäure ( $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2$ ) dehydriert wird. Wahrscheinlicher jedoch

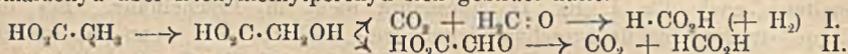
ist bei den untersuchten Ketosäuren der direkte Angriff der Carbonylgruppe durch den molekularen Sauerstoff der Weg der Rk., der für die Autoxydation der nicht hydratisierten Aldehyde (Benzaldehyd) vorbildlich ist.



2. Heinrich Wieland und Herman Lövenskiöld. *Zur Reaktionsweise des Hydroperoxyds. Kritische Versuche über die Thunbergsche Theorie der Kohlensäure-Assimilation.* Diese Theorie (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 106. 305; C. 1924. I. 489) erregt, wenn sie den biolog. Vorgang vorstellen soll, zunächst schon energet., auf thermochem. Daten gegründete Bedenken. Es ist nicht ersichtlich, wie die für die Vereinigung von  $\text{CO}_2$  mit H notwendige Wärmemenge nach der Thunbergschen Annahme  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{O}_2$  aufgebracht werden soll. Das Gleiche gilt für die Red. von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. Formaldehyd müßten unter den von THUNBERG angewandten Bedingungen (neutrale Lsg.) über Dioxymethylperoxyd in Ameisensäure u. H zerfallen. — Die Nachprüfung der Thunbergschen Angaben hat nun ergeben, daß die Rk. auf die Anwesenheit von Spuren Acetat in den benutzten Präparaten von Bleicarbonat zurückgeführt werden kann. Bei Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Essigsäure entstehen geringe Mengen Formaldehyd, wohl über Glykolsäure, die auch teilweise zu Formaldehyd oxydiert wird. Die Angabe, daß die Rk. von THUNBERG auch mit einem aus Bleinitrat dargestellten Bleicarbonat eintritt, findet ihre Aufklärung dahin, daß die Formaldehydbildung aus einer Beimengung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  hervorgegangen sein muß. Denn mit wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stabilisiertes  $\text{H}_2\text{O}_2$  ruft keine Formaldehydbildung hervor, wogegen Mercksches Perhydrol — also mit organ. Substanz beständig gemachtes  $\text{H}_2\text{O}_2$  — die Rk. auch mit reinstem Bleicarbonat entstehen läßt. Der bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Siedehitze gebildete Formaldehyd muß sich mit ihm zum größten Teil zu Ameisensäure u. H umsetzen. Diese Säure wurde denn auch bei den Verss. mit Essigsäure angetroffen. Aber auch das Formiat ist unter den angewandten Bedingungen gegen  $\text{H}_2\text{O}_2$  unbeständig. — Entgegen H. WISLICENUS sind die Vf. der Ansicht, daß die Red. von Carbonat zu Formiat durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  ebensowenig herbeigeführt wird, wie eine solche zu Formaldehyd. Die von H. WISLICENUS nachgewiesene Ameisensäure kann nur aus der Laboratoriums-atmosphäre in die Lsgg. gekommen sein. In der Tat läßt sich in einem Arbeitsraum, in welchem mehrere Gasflammen brennen, stets Ameisensäure in der Atmosphäre nachweisen, indem man die Luft einige Stdn. durch Barytwasser saugt, den Überschuß an  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\text{CO}_2$  ausfällt u. das Filtrat vom Carbonat eindampft. Die gleiche Ursache hat die deutliche Rk. auf Ameisensäure im Rückstand alkal. Lsgg., die in offener Schale am Wasserbad eingedampft werden, ferner die Schwärzung der Lsg. bei Darst. der Ag-Salze gesätt. Fettsäuren, vor allem der Essigsäure durch Umsetzung ihrer eingeeengten Alkalisalzlsgg. mit  $\text{AgNO}_3$ .

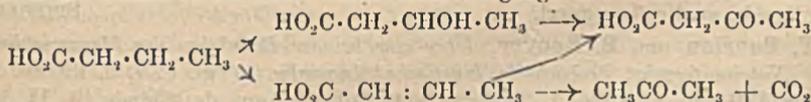
Oxydationswirkung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegenüber anderen Säuren. (Vgl. DAKIN, Journ. Biol. Chem. 4. 77; C. 1908. I. 1160; NEUBERG, Biochem. Ztschr. 67. 71. 77; C. 1915. I. 591. 604). Zur Best. von Acetaldehyd neben  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das in Destillat stets enthalten ist, titriert man zuerst einen Teil des Destillats mit  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlsg. auf  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wandelt den Acetaldehyd in einem anderen Teil mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. u. Alkali in Jodoform um u. titriert nach dem Ansäuern das unverbrauchte Jod zurück ( $\text{H}_2\text{O}_2$  reagiert mit Jod u. Alkali ebenso glatt u. quantitativ wie mit Permanganat; es wird dabei nicht katalyt. gespalten in  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ , da die Oxydationswrkg. des Hypojodits das gesamte  $\text{H}_2\text{O}_2$  momentan erfaßt). — Die ohne Zugabe von Ferrosalzen durchgeführten Verss. ergaben bei der Bernsteinsäure eine größere Menge von Acetaldehyd, als von NEUBERG gefunden

wurde. *Fumarsäure* gibt weniger Acetaldehyd als *Bernsteinsäure*, noch weniger gibt *Weinsäure* (Oxalessigsäure liefert nach diesem Verf. keinen Acetaldehyd, daher kann die Entstehung des Acetaldehyds aus Weinsäure nicht über Oxalessigsäure erfolgen). *Glykolsäure* liefert mit  $H_2O_2$  Formaldehyd — der Mechan. der Rk. von  $H_2O_2$  mit Essigsäure ist wohl der, daß die Sauerstoffbrücke des  $H_2O_2$ , ähnlich wie bei der Hydrierung, durch H u.  $-CH_2 \cdot CO_2H$  zerlegt wird in HOH u.  $HOCH_2 \cdot CO_2H$ ; es bildet (wie bei der Chloressigsäurebildung) die exotherme Entstehung der Hydrierungsprodd. die Triebkraft der Rk. *Glyoxyssäure* gibt mit  $H_2O_2$  keinen Formaldehyd, sondern wird zu  $CO_2$  u. Ameisensäure oxydiert. Auch freier H entsteht bei der Rk. von Essigsäure bezw. Glykolsäure mit  $H_2O_2$ , was ein Beweis dafür ist, daß ein Teil der Ameisensäure auch durch Umsetzung von  $H_2O_2$  u. Formaldehyd über Dioxymethylperoxyd sich gebildet hatte.



Von den homologen Essigsäuren geht *Propionsäure* mit  $H_2O_2$  über Milchsäure nach (I.) in Acetaldehyd u. nach (II.) in Essigsäure (neben  $CO_2$ ) über, *Buttersäure* in die gleichen Derivv. der Propanreihe. Im Gegensatz zu DAKIN sind die Vf. der Meinung, daß die Säuren der Hauptsache nach nicht aus der weiteren Oxydation der Aldehyde, sondern aus den  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren nach (II.) gebildet werden. Die Geschwindigkeit der konkurrierenden Rkk. ist nach dem Charakter des Mol. verschieden, *Phenyllessigsäure* z. B. wird in viel größerem Ausmaß als Essigsäure nach (I.), nämlich zu Benzaldehyd oxydiert.

Zur Aufklärung der Erscheinung der  $\beta$ -Oxydation nach DAKIN wurden parallel zueinander *Buttersäure* u. *Crotonsäure* mit  $H_2O_2$  behandelt. Bei Crotonsäure wird als flüchtiges Oxydationsprod. neben Acetaldehyd auch *Aceton* gebildet, aber nur etwa 30% der aus Buttersäure gefundenen Menge. Es kann also ein Teil des aus Buttersäure hervorgehenden Acetons über das Zwischenglied der Crotonsäure entstanden sein, der Hauptweg der Rk. führt aber direkt über die  $\beta$ -Oxybuttersäure, bei deren (rascher) Oxydation im Gemisch das Aceton bedeutend vorherrscht u. den Ertrag aus der Buttersäure u. besonders der Crotonsäure übertrifft. Für die  $\beta$ -Oxydation nach DAKIN u. gleichzeitig für die Ketonbildung können die beiden nachstehend formulierten Vorgänge in Betracht kommen.

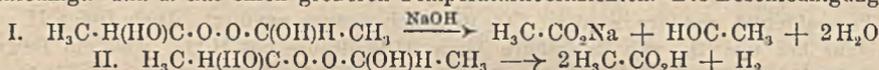


Die gemischt aromat. *Hydrozimsäure* ergibt zu etwa gleichen Teilen analog der Buttersäure Benzaldehyd u. Acetophenon, bei der *Zimsäure* herrscht unter den beiden gleichen Prodd. der Aldehyd stark vor.

Die Umwandlung  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Carbonsäuren in ihre Ketone (Crotonsäure-Aceton, Zimsäure-Acetophenon) läßt sich wohl so deuten: Anlagerung des  $H_2O_2$  an die Doppelbindung u. Abspaltung von W. aus dem Additionsprod. Auf diese Weise erklärt sich auch die B. von Acetaldehyd aus *Fumarsäure* u.  $H_2O_2$ . Das Auftreten von Acetaldehyd bei der Oxydation der Crotonsäure ist wohl eher an ein Herantreten des  $H_2O_2$  in Gestalt zweier OH-Gruppen an die Doppelbindung mit B. von  $\alpha, \beta$ -Dioxybuttersäure als Zwischenprod. zu deuten, weitere Phase der Rk. ist Milchsäure, aus welcher dann nach DAKIN Acetaldehyd entsteht. Die Annahme der Dioxybuttersäure als Zwischenprod. macht auch die Entstehung des Acetaldehyds aus  $\beta$ -Oxybuttersäure verständlich, die nicht nur hauptsächlich in Acetessigsäure übergeführt, sondern auch zu Dioxybuttersäure  $\alpha$ -oxydiert werden kann. — Die Rk., die von der *Bernsteinsäure* zum Acetaldehyd führt, läßt sich nun dahin aufklären: *Äpfelsäure* wird leicht u. reichlich mit  $H_2O_2$  in Acetaldehyd

umgewandelt. Der erste Eingriff in die Bernsteinsäure ist also Hydroxylierung einer Methylengruppe, nicht zu Oxallessigsäure, die keinen Acetaldehyd bildet, sondern zu der aus Äpfelsäure nach I. entstehenden Malonaldehydsäure, welche in  $\text{CO}_2$  u. Acetaldehyd zerfällt.

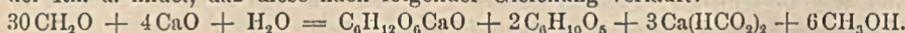
3. **Heinrich Wieland und Helene Rau.** *Über die Spaltung des Dioxyäthylperoxyds durch Alkalien.* (Vgl. LIEBIGS Ann. 331. 313.) Bei Ggw. von feinverteiltem Silber u. besonders bei Kühlung wurde sowohl Rk. I. als auch II. beschleunigt. Rk. I. hat einen größeren Temperaturkoeffizienten. Die Beschleunigung



der Cannizzarischen Rk. spielt keine Rolle. Ohne Silberzusatz tritt bei alkal. Spaltung nach Rk. I. Rk. II. überhaupt nicht in Erscheinung. Bei tiefer Temp. ist die Reaktionsgeschwindigkeit weit geringer, als wenn fein verteiltes Silber zugegen ist. Durch Temperaturerhöhung wird die Geschwindigkeit auch hier auf das Dreifache gesteigert. (LIEBIGS Ann. 436. 229—62. Freiburg i. Br., Univ.)

BLOCH.

**N. Tarugi,** *Über einige Reaktionen des Formaldehyds.* II. Mitteilung. (I. vgl. Boll. Chim. Pharm. 63. 97; C. 1924. I. 2896.) Vf. verfolgt analyt. die Kondensation von  $\text{CH}_2\text{O}$  unter dem Einflusse von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei kurzem Erwärmen bis zum Beginn der Rk. u. findet, daß diese nach folgender Gleichung verläuft:



Bestimmt wurden D., locker gebundenes Ca (durch Titration mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Gesamt-Ca, Ameisensäure, Reduktionsvermögen, Trockenrückstand. Die Differenz der D. D. vor u. nach der Rk. kann zur Berechnung des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gehaltes in der ursprünglichen Lsg. dienen. Zur exakten Best. wurde das Verf. von ORCHARD (Analyst. 22. 4; C. 97. I. 441) brauchbar gefunden, auf der Red. von amoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. beruhend, wobei entsprechend den Angaben von TOLLENS 1 Mol.  $\text{CH}_2\text{O}$  2 Atome Ag abscheidet. Die Resultate fallen zu hoch aus, weil einige Faktoren, z. B. Licht, die Red. der Ag-Lsg. erhöhen. Es ist deshalb stets ein Blindvers. vorzunehmen u. die hierbei verbrauchte Menge  $\text{AgNO}_3$  von der im Hauptvers. verbrauchten abzuziehen. (Boll. Chim. Farm. 63. 337—42. 369—74. Pisa, Scuola applic. Ingegneri.)

SPIEGEL.

**F. Bourion und E. Rouyer,** *Über eine bei der Reduktion des Mercurichlorids durch Natriumformiat beobachtete kinetische Anomalie.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 86; C. 1924. I. 2089.) Nach DHAR (Ann. de Chimie [9] 11. 130; C. 1919. III. 629) verläuft die Rk.:



bimolekular, obwohl nach der Reaktionsgleichung eine Rk. dritter Ordnung zu erwarten ist. Die Vf. fanden, daß bei mäßigem Überschuß einer der beiden Komponenten u. bei Ggw. von Na-Acetat, das die Wrkg. der HCl zu lindern hat, die Konstante der dritten Ordnung steigt, während die der zweiten Ordnung fällt. Bei der Zus.  $\frac{1}{120}\text{HgCl}_2 + \frac{1}{12}\text{HCOONa} + \frac{1}{12}\text{CH}_3\text{COONa}$  u. bei  $50^\circ$  ist dagegen die Abnahme der  $\text{HgCl}_2$ -Konz. monomolekular; die gesamte Rk. also bimolekular. Bei  $40^\circ$  bestätigen Vers. mit steigenden Formiatkonz., daß der Überschuß an Formiat die Reaktionsordnung erniedrigt. — Der reine bimolekulare Gang der Rk. beim Überschuß der Alkalisalze läßt die B. eines Komplexes des  $\text{HgCl}_2$  mit denselben vermuten. Die Vermutung wurde durch ebullioskop. Messungen gestützt, die auf die Existenz der Verb.  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 2\text{HgCl}_2$  hindeuten. Liegt prakt. alles  $\text{HgCl}_2$  in der komplexen Verb. vor, so lautet die wahre Reaktionsgleichung:

$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 2\text{HgCl}_2 + \text{HCOONa} = \text{CH}_3\text{COONa} + 2\text{HgCl} + \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{HCl}$ , ist also zweiter Ordnung. Aber auch bei einem  $\text{HgCl}_2$ -Überschuß kann die 3. Ord-

nung nicht festgestellt werden, weil die entstehende HCl mit dem Na-Formiat reagiert unter B. der  $\text{HCOOH}$ , die auch das  $\text{HgCl}_2$  zu reduzieren vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1908—11.) BIKERMAN.

**Guillaume Rumeau**, *Über das Keto-Enol-Gleichgewicht des Acelessigesters. Katalysatoren und Stabilisatoren.* Bei den untersuchten Körpern sind 1. solche, die bei hohem Enolgehalt (70—80%) die Erreichung des Gleichgewichtes (7% Enol) auf eine Zeit von wenigen Min. herabsetzen (Katalysatoren), 2. solche, bei deren Ggw. das Gleichgewicht erst in mehreren Tagen erreicht wird, die aber die Beständigkeit der Enolform begünstigen (Stabilisatoren), 3. solche, die ohne erkennbaren Einfluß sind. Katalysatoren sind (in absteigender Reihenfolge ihrer Wrkg.): Alkali, Br,  $\text{NH}_3$ , Piperidin, Mineralsäuren, Resorcin, *m*-Kresol, Phloroglucin, Anissäure, Benzoesäure, *p*-Oxybenzoesäure, Zimtsäure. — Stabilisatoren sind: Oxallessigester, *p*-Oxybenzolsulfosäuremethylester, *p*-Methoxybenzolsulfosäuremethylester, Chinon, Oxalsäure, Brenzcatechin u. in geringerem Maße Guajacol, Salicylsäuremethylester u. Isophthalsäure. Im Gegensatz zu DIECKMANN erwies sich Phthalsäure nicht als Stabilisator; ferner waren ohne Einw.: J,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , *o*-Kresol, Thymol, Veratrol, Anisol, Hydrochinon, Campher, Acet- u. Benzaldehyd. In allen Fällen wurden nur Spuren der betreffenden Körper angewandt, etwa  $\frac{1}{1000}$  vom Gewicht des Esters: 0,8 mg Br (in alkoh. Lsg.) bewirken in 1 Min. den Übergang von 8 g Ester mit 70% Enol in solchen mit 7%; zur Absättigung der doppelten Bindung waren 7 g Br erforderlich. Die Wrkg. ist bei 5° etwas geringer als bei 20°. K. H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2718; C. 1911. II. 1585) mußte daher bei —10° arbeiten, um die Beschleunigung der Enolbildung zu vermeiden. (Bull. Soc. Chim. de France 35. 762—71.) A. R. F. HESSE.

**H. A. Spoehr**, *Die Oxydation von Kohlenhydraten mit Luft. Glucose u. andere Hexosen werden in Lsgg., die  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u. Methylenblau enthalten, durch hindurchgesaugte Luft unter B. von  $\text{CO}_2$  oxydiert.* Die Geschwindigkeit der Entfärbung des Methylenblaus ist der Konz. des  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in den Grenzen 0,025—0,75 Mol. u. der Konz. der Glucose innerhalb 0,05—0,5 Mol. proportional. *Lävulose* reduziert 5mal so schnell als Glucose. Die Oxydation der Glucose wird durch kleine Mengen Fe stark beschleunigt. Ein Zusatz von 0,01 g „l. Ferriphosphat“ (eine Lsg. von  $\text{FePO}_4$  in Na-Citrat) beschleunigt die B. von  $\text{CO}_2$  um das 3fache; fügt man Na-Ferropyrophosphat zu der Glucose +  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + Methylenblau-Lsg., so wächst die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -B. auf das 20fache. — Ein stärkerer Katalysator als Methylenblau ist Na-Ferropyrophosphat. Eine Mischung der Lsgg. von Na-Ferrophosphat u.  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$  oder  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ist hellgrün bei alkal. Rk., farblos bei neutraler oder schwach saurer Rk. Auf Zusatz einer Lsg. von Glucose tritt Dunkel- u. schließlich Schwarzfärbung ein, indem sich wahrscheinlich eine kolloidale Lsg. bildet. Beim Durchleiten von Luft steigt die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -B. zuerst rasch an u. nimmt dann allmählich ab. Bei Anwendung von Mn an Stelle von Fe betrug die  $\text{CO}_2$  nur etwa 0,1% der sonst entstandenen Menge. Auch Ferripyrophosphat oxydiert schwächer als die Ferroverb. Bei Anwendung von  $\text{K}_4\text{FeCy}$  wurde keine Oxydation beobachtet. — Außer den Hexosen wurden auch *Saccharose*, *Trehalose*, *Mannit* u. *Glycerin* oxydiert. — Am leichtesten wird die *Lävulose* angegriffen, während *d*-Glucose relativ am beständigsten ist; das Maximum der Oxydationsgeschwindigkeit ist nach 48 Stdn. erreicht. — Wahrscheinlich wird Glucose in einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  z. T. in *Lävulose* umgewandelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1494—1502. Carmel-by-the-Sea [Calif.]) SONN.

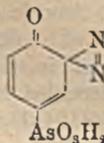
**Alfred Bertho**, *Der Zerfall des Phenylazids in Benzol und in *p*-Xylol.* Phenylazid in Bzl. bleibt beim Kochen unter Atm.-Druck unverändert; bei 150 bis 160° unter Druck 7—8 Stdn. Hauptrk.:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{N}_2$ ;  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Neben Azobenzol entsteht etwas Anilin, was auf Spuren von

W. zurückgeführt wird; das Bzl. kann den H nicht geliefert haben, da kein Diphenyl gefunden wurde. — Sd. p-Xylol (138°) zersetzt gel. Phenylazid langsam unter Entw. der berechneten Menge N<sub>2</sub> u. B. von etwas Azobenzol, reichlich Anilin (25%) u. etwas symm. p-, p'-Ditolylaethan F. 82°; also Rk. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N : + 2CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>. Jedoch ist die Menge Anilin viel größer, als dem gefundenen Ditolylaethan entsprechen würde; ein Teil des Xylols wird anderweitig zur H-Lieferung benutzt u. geht dabei in den harzigen Rückstand. p-Xylylphenylamin, dessen B. analog dem Verh. der Sulfazide erwartet werden könnte, wurde nicht gefunden. Bei Einw. von p-Xylol auf Diazobenzolimid unter Druck bei 150–60° steigt die B. von Anilin auf 43%, ebenso wächst auch die Menge an Ditolylaethan. Der KW-stoff ist also in der Hitze durch den Azidrest leichter angreifbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1138–42. Heidelberg, Univ.) ADT.

A. Doucet, *Wirkung des Xanthydrols auf Semicarbazid, substituierte Semicarbazide, Semicarbazone und Benzoylhydrazin.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 265 bis 272. 319–25. — C. 1924. I. 560.) SPIEGEL.

Hans Schmidt, *Über aromatische Arsenantimonverbindungen. I. Phenylarsinsäurestibinsäuren.* Diese Verb. der allgemeinen Formel [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·AsO<sub>2</sub>·SbO<sub>2</sub>, n H<sub>2</sub>O]<sub>x</sub> bilden sich durch Einw. von Sb(OH)<sub>3</sub> bzw. As(OH)<sub>3</sub> auf Diazophenylarsinsäuren bzw. -stibinsäuren (vgl. LIEBIGS Ann. 421. 159. 174; C. 1921. I. 133. 134; ferner BART, LIEBIGS Ann. 429. 55; C. 1923. I. 237 u. LIEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1511; C. 1921. III. 468); die Ausbeute ist am besten in alkal. Lsg. Ihr Verh. gegen Alkali zeigt, daß sie hochmolekulare, kolloide Gebilde sind. Auch sie geben in HCl-Lsg. mit NH<sub>4</sub>Cl, Pyridin usw. Doppelverb., die aber nur teilweise dem n. (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SbCl<sub>2</sub>)NH<sub>4</sub> analog zusammengesetzt sind.

p-Phenylarsinsäurestibinsäure, [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·AsO<sub>2</sub><sup>1</sup>·SbO<sub>2</sub><sup>4</sup>, H<sub>2</sub>O), 4 H<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>. Aus diazotierter p-Aminophenylarsinsäure, Brechweinstein u. NaOH. Mit HCl ausfällen. Reinigung über das Pyridindoppelsalz (vgl. unten). Farbloses Pulver, l. in Alkali u. konz. Säuren, sonst unl. Abgabe von 4H<sub>2</sub>O im Exsiccator, dann langsame Abnahme bei 150°. [Bildet sich auch nach Verss. von Fr. Hoffmann aus p-Aminophenylstibinsäure u. As(OH)<sub>3</sub>.] Die Verb. löst sich in Alkali nur allmählich (Depolymerisation), u. zwar ist die Schnelligkeit der Auflösung, wie an einer besonders hergestellten Suspension ermittelt wurde, abhängig von der OH-Konz., der Temp., dem Alter der Suspension u. der Natur des Kations. Die Wrkg. vermindert sich von K über Na zu Li (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 697; C. 1922. I. 1020). Löst man in stark verd. NaOH, titriert mit Säure gerade zurück, wobei keine Fällung entsteht, läßt zur „Rückpolymerisation“ stehen u. gibt dann wieder Alkali hinzu, so zeigt sich deutlich das schon an den Arylstibinsäuren (l. c.) beobachtete Phänomen der langsamen Neutralisation. Während eine Lsg. der polymeren Substanz (durch Rückpolymerisation hergestellt), von Magnesiummischung sofort gefällt wird, scheidet die alkal. depolymerisierte Lsg. damit erst beim Erhitzen das Mg-Salz der Phenylarsinsäurestibinsäure ab. — Verb. [AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Sb(OH)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O. Die Säure wird in konz. HCl gel. u. mit NH<sub>4</sub>Cl-haltiger HCl versetzt (Eiskühlung). Voluminöse Kryställchen, bis 250° unverändert, meist unl., l. in verd. NaOH. — Verb. [AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SbCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, HCl)<sub>2</sub>, 1 1/3 H<sub>2</sub>O. Ebenso mit Pyridin. Voluminös, F. 155°, l. in CH<sub>3</sub>OH, Aceton, von W. zers. — 4-Oxyphenylen-1-arsinsäure-3-stibinsäure, [(OH<sup>4</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·AsO<sub>2</sub><sup>1</sup>·SbO<sub>2</sub><sup>3</sup>, H<sub>2</sub>O), 3 H<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>. Beim Diazotieren der



3-Amino-4-oxo-phenylarsinsäure fällt 1-Arsinsäure-3,4-diazophenol oder 1-Arsinsäure-3,4-chinon-3-diazid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As (Konst. nebenst.), aus (sattgelb, aus W., F. ca. 150°). Ohne Rücksicht darauf wird verfahren wie oben. Schwach gefärbtes Pulver, der obigen Säure ähnlich, aber zersetzlicher. — Zur Best. von As u. Sb in diesen Verb. wird mit 15 cem

konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 1,5 cem  $\text{HNO}_3$  (D. 1,49)  $\frac{3}{4}$  Stdn. im Kjeldahlkolben gekocht, etwas erkalten gelassen u. nach Zusatz von 2 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nochmals  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Nach Zufügen von 10 cem W. u. etwas 5-n.  $\text{HCl}$  wird die Trennung von As u. Sb am besten nach STRECKER u. RIEDEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1935; C. 1920. II. 263) mit  $\text{SOCl}_2$  u.  $\text{KBr}$  vorgenommen. Das Sb im Rückstand wird in bicarbonatalkal. Lsg. jodometr. bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1142—48. Chem. Fabr. v. HEYDEN A.-G., Dresden-Radebeul.) LINDENBAUM.

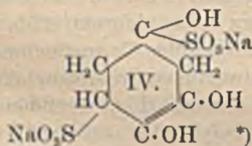
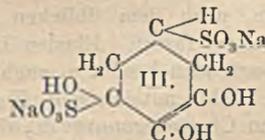
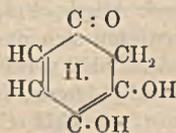
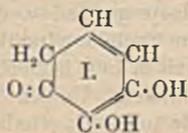
Fr. Hein und R. Spaete, *Chromorganische Verbindungen. V. Über Tolychromverbindungen.* (IV. vgl. HEIN u. SCHWARTZKOPFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 9; C. 1924. I. 761.) Bei Verkettung des Cr mit anderen Radikalen wurden Verbb. von mehr oder weniger ähnlicher Beschaffenheit wie die Phenylchromverbb. erhalten. Die Beständigkeit der Cr-C-Bindung ist abhängig von der Natur des Radikals, vor allem von dem Sättigungszustand des Binde-C-Atoms, mit zunehmender Sättigung desselben wird bald die Beständigkeitsgrenze überschritten. Schon die relativ milde Substitution einer Methylgruppe im Benzolkern hat Schwächung der Cr-C-Bindung zur Folge, u. zwar um so mehr, je näher der Substituent sich der Bindestelle befindet, daher geringere Stabilität der p- bzw. o-Tolychromverbb. im Vergleich zu den Phenylchromderivv. Wird noch eine weitere Methylgruppe eingeführt — Anwendung von Xylylmagnesiumhaloiden — so ist es, außer mit der Mg-Verb. des 4-Brom-m-xylols kaum noch möglich, Organochromderivv. zu erhalten. — In allen Fällen, wo das Radikal gesätt. war, waren die entstehenden Organochromverbb. gegenüber Feuchtigkeit u. Luft unbeständig u. zersetzten sich bei Berührung mit verd. Säuren bereits bei gewöhnlicher Temp. sofort. Es war deshalb z. B. nicht möglich, nach dem üblichen Arbeitsverf. Äthyl-, Propyl- u. Isopropylderivv. des Chroms zu fassen. Ebenso instabil erwiesen sich die mit dem Cyclohexylradikal zu erwartenden Prodd. u. auch nur bei Ausschluss von Feuchtigkeit u. Luft isolierbar waren Verbb. mit ungesätt. Resten, wie Allyl- bzw. Benzylradikalen. Umgekehrt machten Chromorganoverbb., die bei Einw. von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{MgBr}$  auf  $\text{CrCl}_3$  erhalten wurden u. somit das Chrom in Bindung an besonders ungesätt. C-Atome enthielten, einen erheblich beständigeren Eindruck. — Wie bei den Phenylchromverbb. ist auch bei B. der Tolychromverbb. eine Valenzdisproportionierung des Cr anzunehmen, bei einem erheblichen Teil der Prodd. ist höher als dreiwertiges Cr anzunehmen. Auch diese Organochromverbb. sind mehr oder weniger orangefarbig, unabhängig von der Wertigkeitsstufe des Cr u. lassen sich bei den p-Tolyverbb. auf drei Typbasen, ein Penta-, ein Tetra- u. ein Tri-p-tolychromhydroxyd, bei den o-Tolyverbb. auf ein Penta- u. ein Tetrahydroxyd zurückführen.

Versuche. Die Darst. erfolgte unter Anwendung eines neuen Abtrennungsverf. — p-Tolyverbb. Aus p-Tolyl-MgBr u.  $\text{CrCl}_3$  in Ä. entstand außer dem Gemisch der Polytolylchrombromide p-Ditolyl. Die alkoh. Lsg. gab mit REINECKES Salz einen orangen, mit  $\text{HgCl}_2$  einen gelben, in Aceton ll. Nd., mit  $\text{AgNO}_3$  eine Fällung von  $\text{AgBr}$ . — *Penta-p-tolychrombromid-Quecksilberchlorid*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{BrCrHg} = (\text{C}_7\text{H}_7)_5\text{Cr}\cdot\text{Br}, \text{HgCl}_2$ , hellgelber Nd., l. in Pyridin, zers. sich nach 2—3 Tagen unter Graufärbung, wird durch Sonnenlicht u. Säuredämpfe sofort zerstört (Verfärbung u. Geruch nach Ditolyl!) — *Penta-p-tolychromcarbonat*,  $\text{C}_{71}\text{H}_{75}\text{O}_7\text{Cr}_2 = [(\text{C}_7\text{H}_7)_5\text{Cr}]_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , orange Kryställchen, F. 139—140°, l. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Chlf.}$ , wl. in W., verliert im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2  $\text{H}_2\text{O}$  unter Bräunung. — *Tri-p-tolychromjodid*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Cr}_2 = 2(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{CrJ}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , rot, lackartig, schm. bei 115—119° unter Zers.; ll. in  $\text{Chlf.}$ , Nitrobenzol, A. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , l. in Bzl., unl. in Ä. — *Saures Tri-p-tolychromanthranilat*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cr} = (\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Cr}\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2, \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ , orangegelb, amorph, schm. unscharf bei 145—149°, ll. in Pyridin, wl. in  $\text{Chlf.}$ , l. in Nitrobenzol beim Erwärmen unter baldiger Zers. — *Saures Tetra-p-tolychromanthranilat*,  $\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cr} = (\text{C}_7\text{H}_7)_4\text{Cr}\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2, \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ , rot; F. 176°

nach Sintern; ll. in h. Chlf. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , unl. in  $\text{CS}_2$  etc. — *Tri-p-tolylychrom-Reineckesalz*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_4\text{Cr}_2 = (\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Cr} \cdot (\text{SCN})_4\text{Cr}(\text{NH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , dunkelorange rote warzenförmige Kryställchen (aus Aceton + Ä.). — Salzbildung erfolgte auch mit Pikrolonsäure u. 2-Nitroresorcin. — *Saures Penta-p-tolylychromanthranilat*,  $\text{C}_{91}\text{H}_{99}\text{O}_6\text{N}_5\text{Cr}_2 = 2(\text{C}_7\text{H}_7)_5\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , gelbbraun (aus methylalkoholhalt. Chlf.), F. 170° nach Sintern, ll. in A., wl. in Chlf., unl. in Ä. u.  $\text{CS}_2$ . — Auch ein in Chlf. l. hellgelbes, amorphes *Reineckesalz*  $\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{ON}_6\text{S}_4\text{Cr} = (\text{C}_7\text{H}_7)_6\text{Cr}[(\text{SCN})_4\text{Cr}(\text{NH}_3)_2] + \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  wurde erhalten.

*o-Tolylychromverbb.* Auch hier entsteht nebenbei *o-Ditolyly*, die Basenslg. gibt mit KJ eine in Chlf. l. Emulsion, mit  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$  einen braunen Nd., mit *Reineckesalz*;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u.  $\text{HgCl}_2$  gelbe Fällung. — *Saures Tetra-o-tolylychromanthranilat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cr} = (\text{C}_7\text{H}_7)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , rotes Pulver; sintert ab 75° u. ist bei 110° zusammengeschmolzen. — *Saures Penta-o-tolylychromanthranilat*,  $\text{C}_{91}\text{H}_{99}\text{O}_6\text{N}_5\text{Cr}_2 = 2(\text{C}_7\text{H}_7)_5\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ; gelbes Pulver; verfärbt sich im auf 145° vorgewärmten Bad, schm. bei Vorwärmung auf 151° unter Aufschäumen, l. in Chlf. u. Methylalkohol, unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 899—908. Leipzig, Lab. f. angew. Chemie u. Pharm. u. chem. Lab.) BLOCH.

**Walter Fuchs und Benno Elsner**, *Über die Tautomerie der Phenole*. VI. *Pyrogallol und Oxyhydrochinon*. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 658; C. 1922. I. 1026.) Pyrogallol u. Oxyhydrochinon reagieren mit Na-Bisulfit (in W., 100°, 4 Wochen, bezw. 8 Tage) in der Monoketoform I. bezw. II. u. addieren 2 Mol. Bisulfit, das eine an die Ketogruppe, das andere als Sulfosäuregruppe an die Doppelbindung des Dihydringanges, unter B. der „Diprodukte“ III. u. wahrscheinlich IV.



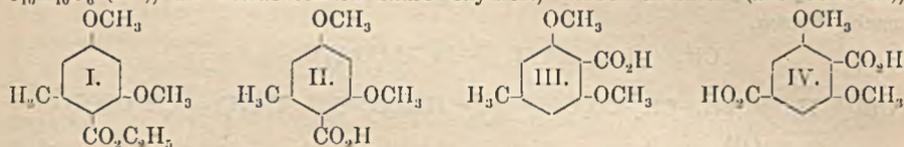
Das an die Ketogruppe addierte  $\text{NaHSO}_3$  ist, am besten mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$ , leicht abspaltbar unter B. der „Monoprodukte“, d. h. der Ketosulfonate (Isolierung durch Löslichkeit in Aceton). Die Di- u. Monokörper geben mit  $\text{FeCl}_3$  Rk. wie Brenzcatechin, anders als die Ausgangsstoffe. In den Monokörpern läßt sich ein OH mit Diazomethan in Acetonlg. methylieren. Das

Diprod. aus Oxyhydrochinon gibt mit Phenylhydrazin in Eg. unter Abspaltung von 1  $\text{NaHSO}_3$  ein Phenylhydrazon, was die Ketonnatur des Monoprod. beweist. Die erhaltenen Stoffe, sämtlich mit 1 oder 2 Na, sind schwach gefärbte, kristalline Substanzen; isoliert durch Eindampfen, charakterisiert durch Analyse. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1225—31. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) ARNDT.

**E. Wedekind und K. Fleischer**, *Zur Kenntnis des Sparassols*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2556; C. 1924. I. 417.) Die Identität des Sparassols mit *Everninsäuremethylester* (vgl. PFAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 468; SPÄTH u. JESCHKI, ebenda 57. 471; C. 1924. I. 2248) wird bestätigt, auf die Gewinnung dieses Esters durch PFAU (l. c.) mittels  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  aus *Evernia prunastri* u. des entsprechenden Äthylesters (I) durch WALBAUM u. ROSENTHAL (S. 58) aus dem Öle dieser Flechte durch A. hingewiesen. Das von Vff. (l. c.) früher beschriebene *Methylsparassol* liefert bei Verseifung mit alkoh. KOH die von HERZIG u. WENZEL (Monatshfte f. Chemie 24. 901; C. 1904. I. 511) als *Dimethylätherorsellinsäure* bezeichnete, jetzt *Methyläthereverninsäure* zu nennende Säure (II). Diese ist aber sehr

\*) Formel im Original falsch. D. Ref.

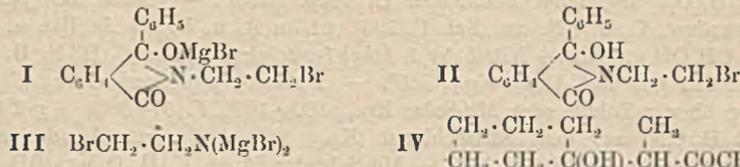
beständig, selbst gegen sd. alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., die erwartete 3,5-Dimethoxyphthal-säure konnte nicht gewonnen werden; dagegen wurde die Herzigsche *Dimethylorcin-carbonsäure* (III.) zu der noch unbekannt, als (*m*-) 2,6-Dimethoxyterephthalsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$  (IV.), zu betrachtenden Säure oxydiert, deren Prismen (aus verd. A.),



ganz schwach doppelbrechend, F. 295°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1121—23. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch. Frankfurt a. M.)

SPIEGEL.

**Henry Goudet und Henri Paillard**, *Über einige Spezialfälle der Grignard-schen Reaktion*. Durch Einw. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  in Ä. auf eine Lsg. von  $\beta$ -Brom-äthylphthalimid entsteht (auch bei Überschuß an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ) Verb. I, die bei der Zers. durch W. Verb. II gibt. — Aus  $\beta$ -Bromäthylamin +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  entsteht III, das mit W. zers.  $\beta$ -Bromäthylamin zurückbildet. Monochloraceton wird von Mg nicht angegriffen.  $\alpha$ -Chloräthylmethylketon reagiert (in Ggw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  + J) in Cyclohexanlsg. mit Mg sehr lebhaft; das Reaktionsprod. gibt beim Zers. mit W. Verb. IV.

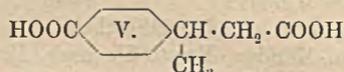
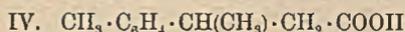
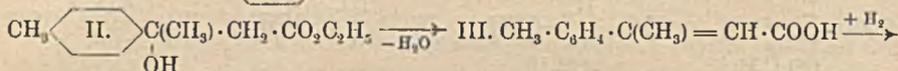
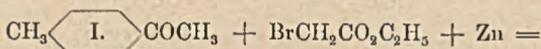


Versuche. 2-Brommethyl-3-oxy-3-phenyl-1-isoindolinon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$  (II), aus Bzl.-Ä. weiße Nadeln, F. 179,5—180,5° (korr.), ll. in A., Chlf., Aceton. — Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (IV); Darst. durch 2-std. Kochen von 25 g Cyclohexanon, 5 g Mg, 0,2 g  $\text{HgCl}_2$  in 100 ccm absol. Ä.; danach gibt man ein Gemisch von 20 g  $\alpha$ -Chloräthylmethylketon + 4 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  + 1 g J hinzu; die Rk. ist beendet, sobald Mg gel. ist; nach 12-std. Stehen in der Kälte Zers. durch 10%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; die äth. Lsg. wird im  $\text{CO}_2$ -Strom im Vakuum dest. bis Kp.<sub>10</sub> 120°, Kolbenrückstand mit  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  extrahiert, Rückstand aus diesem Extrakt mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  gewaschen; Reinigung durch Sublimation bei 115° (20—30 mm); weiße Nadeln, F. 123—124°, l. in organ. Mitteln; durch Erhitzen von IV in Chlf.-Lsg. mit Br wird langsam HBr abgespalten, die entstandene Verb. hat F. 167°, Zers. gegen 173°. (Helv. chim. Acta 7. 638—40. Genf, Univ.)

HABERLAND.

**H. Rupe und Fr. Wiederkehr**, *Die Konstitution des Curcumons aus dem Curcumöl*. Vf. haben die Konst. des früher von RUPE, LUKSCH u. STEINBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2515 [1909]) aus Curcumöl mit KOH dargestellten Curcumons u. der aus diesem durch Oxydation zu erhaltenden Curcumasäure, die früher (vgl. RUPE u. STEINBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 584; C. 1911. I. 1056) als 3-p-Tolyl-3-methylbuttersäure aufgefaßt wurde, klargelegt. Die Einw. von  $\text{O}_3$  auf Curcumöl u. Curcemon führte zu einer mit der Curcumasäure ident. Verb. der Zus.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , die als 2-p-Tolyl-2-methylpropionsäure (p-Methyl- $\beta$ -methylhydrozimtsäure (IV.) aufzufassen ist. Die synthet. dargestellte Verb. (Schema vgl. unten) wich zwar in bezug auf opt. Aktivität (sie war inaktiv) von der natürlichen Curcumasäure ab, jedoch sprachen zahlreiche Eigenschaften für eine nahe Verwandtschaft. Durch Einw. von  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  auf das Chlorid von (IV.) entstand 2-Methyl-2-p-tolyl-1-methyläthylketon, das bis auf die fehlende opt. Aktivität mit dem früher dargestellten Curcemon ident. war. Die von RUPE u. STEINBACH (l. c.) bei der

Oxydation von Curcumasäure erhaltene Dicarbonsäure ist *Phenyl- $\alpha$ -methylpropion-säure-1-carbonsäure-4* (V.). Die ursprüngliche Annahme, daß die durch Einw. von  $O_3$  auf Curcumaöl erhaltene Säure *p-Methylhydratropasäure* sei, wurde durch das unterschiedliche Verh. dieser synthet. dargestellten Säure u. der „Ozonsäure“ (IV.) nachgewiesen.

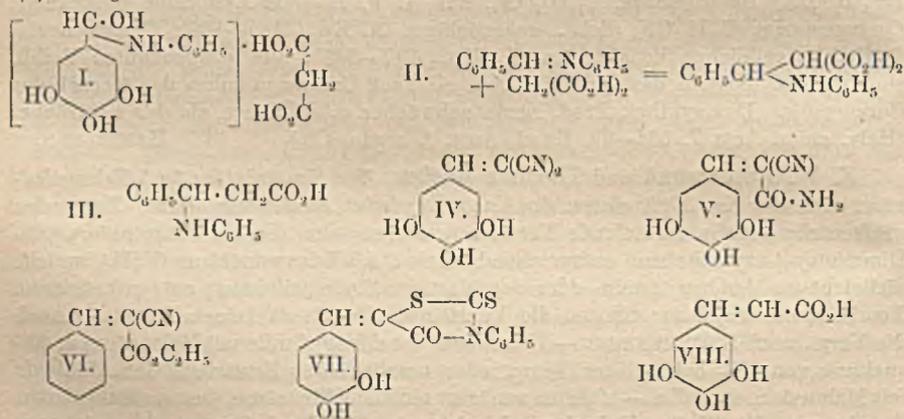


Versuche. Synthese der *p-Methylhydratropasäure*. *p-Xylylcyanid*, Kp.<sub>13</sub> 122°. — Nitril der *p-Methylhydratropasäure*,  $C_{10}H_{11}N$ , durch Zufußlassen des vorigen zu fñh. Lsg. von  $NaNH_2$  ( $1/9$ -std. Erwärmen auf dem Wasserbad), nach Erkalten Zugabe von  $CH_3J$  ( $1/2$  Stde. kochen), Zers. durch Eiswasser; unangenehm riechendes Öl, Kp.<sub>12,5</sub> 123°. — *p-Methylhydratropasäure*,  $C_{10}H_{12}O_2$ , F. 34°, Kp.<sub>12,5</sub> 161 bis 161,5°; *p-Toluidinderiv.*,  $C_{17}H_{19}ON$ , aus dem Säurechlorid (Kp.<sub>13,5</sub> 122–123°) + *p-Toluidin* in Ä., aus A. F. 102–103° (anfängs Krystalle mit F. 145–153°); *Äthylester*,  $C_{12}H_{16}O_2$ , angenehm riechendes Öl, Kp. 123,5°. — *Amid der p-Methylhydratropasäure*,  $C_{10}H_{13}ON$ , aus Bzl. F. 195°, wl. in Ä. u. Lg., l. in Bzl. u. h. W., ll. in A.,  $CH_3OH$  u. Chlf. — Nitril der *1-Äthyl-1-p-tolylessigsäure*,  $C_{11}H_{13}N$ , B. analog vorigem Nitril mittels  $C_2H_5J$ ; Kp.<sub>11</sub> 135°. — *1-Äthyl-1-p-tolylessigsäure*,  $C_{11}H_{14}O_2$ , Reinigung über *p-Toluid* oder *Mg-Salz*; Kp.<sub>11</sub> 160–161°, F. 67–68°. — *p-Toluidinderiv.*,  $C_{18}H_{21}ON$ , aus dem Säurechlorid (Kp.<sub>12</sub> 118–120°); aus A. (dreimal umkrystallisiert) weiße Nadeln, F. 118°. — *Mg-Salz der Säure*,  $C_{22}H_{26}O_4Mg \cdot 10H_2O$  (aus W.), beim Stehen im Vakuum wird gesamtes Krystallwasser abgegeben; trocknes Salz sehr hygroskop. — *Äthylester der 1-Äthyl-1-p-tolylessigsäure*,  $C_{13}H_{18}O_2$ , ölig, Kp. 130°; *Methylester*,  $C_{12}H_{16}O_2$ , angenehm riechendes Öl, Kp.<sub>10</sub> 123°; *Amid der Säure*,  $C_{11}H_{15}ON$ , weiße Nadeln, F. 105°, wl. in Ä. u. Lg., ll. in A. Bei Darst. der Toluidinderivv. beider genannter Säuren entsteht in geringer Menge das *p-Toluidinderiv. der p-Methylphenylelessigsäure*,  $C_{10}H_{17}ON$ , aus Ä. F. 163°. — Oxydation der *p-Methylhydratropasäure* mit alkal.  $KMnO_4$  gab kein Keton, sondern nur *Terephthalsäure*. — *Curcumon*. Darst. nach RUPE, LUKSCH u. STEINBACH (l. c.), Reinigung über das Semicarbazon (F. 121°); Kp.<sub>12</sub> 125–126°; Bisulfitverb. zers. sich bei höherer Temp., unl. in W., beim Erwärmen Hydrolysc. — *Curcumasäure*,  $C_{11}H_{14}O_2$ , Darst. nach RUPE u. STEINBACH (l. c.), Übertreiben durch auf 140° überhitzten Wasserdampf, Kp.<sub>10,5</sub> 164–167°, ölig, langsam erstarrend, oder durch Verseifen des Äthylesters, hieraus Kp.<sub>10</sub> 163–164°, weiße Prismen, F. 41–42°; *Äthylester*,  $C_{13}H_{18}O_2$ , angenehm riechendes Öl, Kp.<sub>11,5</sub> 134°; *Ca-Salz*,  $C_{22}H_{26}O_4Ca \cdot 4H_2O$ , aus W. Nadeln, sintert bei 65°, Zers. bei 98–100° (Aufschäumen); beim Erwärmen auf 30–40° (Vakuum) gehen 3,5  $H_2O$  rasch fort, der Rest erst nach einigen Tagen; *Ag-Salz*,  $C_{11}H_{13}O_3Ag$ , weißes, lichtempfindliches Pulver. Die Säure entsteht auch durch Ozonisieren des Curcumaöls; Einzelheiten, sowie Polarisation der auf verschiedenen Wegen dargestellten Säuren vgl. Original. — *p-Methyl- $\beta$ -methylzimsäure*, (III.) aus 25 g I + 180 cem Bzl. + 40 g Bromessigester + 20 g Zn-Spänen; nach beendeter Rk. u. Durchschütteln mit HCl geht bei Kp.<sub>9</sub> 150–153°  *$\beta$ -Oxyester* (II.) vermischt mit wenig *Methylzimsäureester* über, hieraus durch Verseifen u. vorsichtiges Ansäuern Säure III., aus A. weiße Nadeln, F. 134°; beim weiteren Ansäuern fällt ein allmählich erstarrendes gelbes Öl aus, das nach Lösen in Ä., Verreiben mit Lg. u. Umkrystallisieren aus A. Krystalle gibt, die wahrscheinlich das *Hydrat der p-Tolyl-2-methyl-2-oxypropionsäure*,  $C_{11}H_{14}O_3 \cdot H_2O$ , sind; F. 48°;  $H_2O$  wird durch längeres Stehen

über  $\text{CaCl}_2$  abgegeben, F. dann  $73-74^\circ$ . — Die Säure III. wird am reinsten erhalten, indem das Estergemisch (Kp.<sub>9</sub>  $150-153^\circ$ ) 2 Stdn. mit  $85\%$ ig.  $\text{HCOOH}$  gekocht, danach mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  abgestumpft u. mit Ä. extrahiert wird; die äth. Lsg. wird fraktioniert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durchgeschüttelt, hieraus *p*-Methyl-2-methylzimtsäure-ester, Kp.<sub>10</sub>  $145-156^\circ$ ; durch Verseifen Säure III., aus A. F.  $135^\circ$ . — *p*-Methyl- $\beta$ -methylhydrozimtsäure (racem. Form der Curcumasäure),  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (IV.), aus III. in A. durch Hydrierung (Ni-Katalysator), F.  $91^\circ$ , wl. in k., ll. in h. W., mit Wasserdampf flüchtig; Säurechlorid ölig, Kp.<sub>9</sub>  $125^\circ$ ; *p*-Toluidinderiv.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON}$ , aus A. Blättchen, F.  $112-113^\circ$ ; Ca-Salz der Säure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , aus W. weiße Nadeln. — Oxydation sowohl von IV. als auch von akt. Curcumasäure mit sodaalkal.  $\text{KMnO}_4$  gab nach Wasserdampfdest. *p*-Methylacetophenon, Semicarbazon F.  $204^\circ$  (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Der Kolbenrückstand, nach Ansäuern mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u. Wasserdampfdest. gab übergende Säure IV. bzw. Curcumasäure; der nach der zweiten Wasserdampfdest. zurückbleibende Kolbenrückstand wird mit Ä. extrahiert; aus dieser Lsg. krystallisiert ein Gemisch von IV. bzw. Curcumasäure u. Phenyl- $\alpha$ -methylpropionsäure-1-carbonsäure- $\alpha$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (V.), Trennung beider Säuren über Ca-Salz, wobei das Salz von V. zuerst ausfällt; aus h. W. weiße Krystalle, F.  $226^\circ$  (aus IV.), bzw.  $227-229^\circ$  aus akt. Curcumasäure;  $[\alpha]_{\text{C}}^{20} + 25,21^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 35,34^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{E}}^{(H_2O)}^{20} + 42,01^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{F}}^{20} + 52,04^\circ$  (in  $5\%$ ig. alkoh. Lsg.). — 2-Methyl-2-*p*-tolylmethyläthylketon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ , (racem. Form des Curcumons), aus dem Säurechlorid von IV. in Bzl. +  $\text{Zn}(\text{CII}_3)_2$  in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre; nach mehrstd. Stehen Zers. mit Eiswasser, ansäuern, abtrennen der Bzl.-Lsg., hieraus das Keton, Kp.  $130-131^\circ$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup>  $0,9598$ , Semicarbazon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ , aus A. Nadeln, F.  $145-146^\circ$ ; Benzylidenverb. des Ketons,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ , aus A. weiße Nadeln, F.  $88^\circ$ ; Oxim des Ketons,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}$ , grünstichiges, viscoses Öl, Kp.<sub>13</sub>  $165-166^\circ$ ; Azin des Ketons,  $\text{C}_2\text{H}_{32}\text{N}_2$ , entsteht stets mit  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , dickes, gelbes Öl, Kp.<sub>10</sub>  $243-244^\circ$ . — Curcumin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ , aus dem Semicarbazon durch Wasserdampfdest. bei Ggw. von  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , farbloses Öl, Kp.<sub>13</sub>  $126^\circ$ . D.<sub>4</sub><sup>20</sup>  $0,9618$ . Semicarbazon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ , aus A. F.  $125^\circ$  (im Exsiccator getrocknet); Curcuminoxim,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}$ , dickfl., grünstichiges Öl, Kp.<sub>13</sub>  $165-166^\circ$ ; Curcuminonazin,  $\text{C}_4\text{H}_{32}\text{N}_2$ , gelbliches konsistentes Öl, Kp.<sub>12</sub>  $247-249^\circ$ ; alle letztgenannten Verb. sind opt.-akt. Sowohl das synthet. Keton als auch Curcumin haben den Geruch des Curcumaöls. Das synthet. Prod. riecht schwächer u. süßlicher als das natürliche. (Helv. chim. Acta 7. 654-69. Basel, Anst. f. organ. Ch.) HABERLAND.

**K. W. Rosenmund und Theodor Boehm, Zur Kenntnis der 3,4,5-Trioxymethylsäure und über den Mechanismus der Knoevenagelschen Zimtsäuresynthese.** Es werden größtenteils negativ verlaufende Verss. beschrieben, um die der Sinapinsäure (3,5-Dimethoxy-4-oxymethylsäure) entsprechende freie 3,4,5-Trioxymethylsäure (VIII.), welche vielleicht am Aufbau tannin- oder depsidartiger Stoffe teilnimmt, zu synthetisieren. Vom Gallusaldehyd aus führten die Verss. nach Perkin zu keinem Resultat. Auch die Verss. nach KNOEVENAGEL — Umsetzung der Aldehydanile mit Malonsäure u. Abspaltung von  $\text{CO}_2$  bei mäßiger Temp. oder unmittelbares Erwärmen der Aldehyde mit Malonsäure u. Anilin — führten zunächst nicht zur Zimtsäure, bzw. substituierten Acrylsäure. Mit Gallusaldehyd wurde nicht ein Anilid erhalten, sondern ein neutrales, malonsaures Salz des Gallusaldehydanilins (vgl. I.) an Stelle der erwarteten Zimtsäure. Die Tatsache, daß die Malonsäure mit Aldehydanilinen beständige Salze zu bilden vermag, erklärt vielleicht die Mißerfolge auch bei anderen Aldehyden. Für die wechselseitige Wirkung zwischen Anilin, Malonsäure u. aromat. Aldehyden ziehen die Vf. nachstehende Schlußfolgerungen: 1. Der Reaktionsverlauf zwischen Aldehyd u. Anilin hängt von den sauren Eigenschaften des Aldehyds ab; je nachdem der Aldehyd stärker oder schwächer sauer ist, entstehen Additionsprodd. gemäß Formel I. oder Schiffsche Basen. 2. Die Additionsprodd.

sind imstande, mit stärkeren Säuren beständige Salze zu bilden, u. reagieren mit Malonsäure nicht im Sinne der B. substituierter Acrylsäuren. 3. Die Schiff'schen Basen, deren N-Atom durch zwei Valenzen mit dem Aldehydrest verknüpft ist, sind labiler als die Additionsprodd. u. vermögen keine beständigen Salze zu liefern. Dagegen reagieren sie unter gegebenen Bedingungen mit Malonsäure unter B. substituierter Acrylsäuren. Bedingung für das Zustandekommen der Acrylsäuren ist demnach die Doppelbindung zwischen C u. N; an dieser Doppelbindung greift die Malonsäure in die Rk. ein, es entsteht zunächst ein Additionsprod., eine  $\beta$ -Anilino-dicarbonsäure (II.), die leicht  $\text{CO}_2$  abspaltet, unter Übergang in das Endprod. der anfänglichen Rk., in eine  $\beta$ -substituierte  $\beta$ -Anilinopropionsäure (III.). Diese  $\beta$ -Anilinosäuren werden auf Zusatz von HCl oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Anilin u. die betreffende Acrylsäure zerlegt. — Die B. von Benzalmalonsäure bei Ggw. von alkoh.  $\text{NH}_3$  erklärt sich dann durch die größere Beständigkeit der primär entstandenen  $\beta$ -Aminodicarbonsäure, während die entsprechenden Anilinverb. bereits im Entstehen  $\text{CO}_2$  abspalten. Die Knoevenagelsche Zimtsäuresynthese müßte also bei jedem Aldehyd zum Ziele führen, vorausgesetzt daß eine geeignete Base angewandt wird. Mit Gallusaldehyd wurde nun in der Tat mit Hilfe des stärker bas. Piperidins (statt Anilin) die gesuchte 3,4,5-Trioxyzimtsäure in guter Ausbeute erhalten. Sie liefert bei erschöpfender Methylierung 3,4,5-Trimethoxyzimtsäuremethylester (Konstitutionsbeweis!), zeigt in Hinsicht auf Beständigkeit, Löslichkeit u. Oxydierbarkeit Ähnlichkeit mit der Gallussäure u. gibt aber zum Unterschiede davon keine typ. Eisenchloridrk. (dunkelgrüne Verfärbung, auf Wasserzusatz in klares Mattgelb übergehend); KCN erzeugt in der wss. Lsg. violette bis carminrote Färbung, welche bald verblaßt u. schwach grüngelb wird, mit W. erscheint die violette Farbe wieder. Von Br treten 2 Atome in das Mol. ein, 1 Atom werden zur Sättigung verbraucht (HBr-Entw.), so daß wohl entsprechend dem phenol. Charakter das Br substituierend in den Kern eingetreten ist u. dem Bromderiv. die Struktur einer 2,6-Dibrom-3,4,5-trioxyzimtsäure zuzuerkennen wäre.



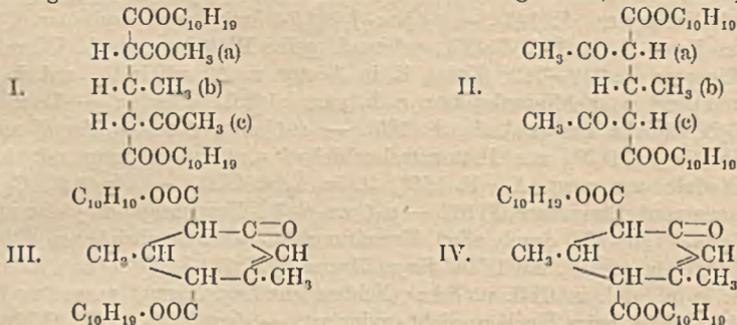
Versuche. 3,4,5-Trioxystyryldicyanid,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$  (IV.), aus Gallusaldehyd u. Malonnitril in warmem W.; gelbe rhomb. Blättchen (aus A.); gelbe Nadeln (aus W.), F.  $250^\circ$  unter Zers.; ll. in h. Eg., zwl. in Ä., unl. in Bzl. u. Chlf., die gelbe wss. Lsg. wird durch verd. Natronlauge dunkelrot gefärbt, gibt mit Essigsäureanhydrid in Pyridin Triacetyl-3,4,5-trioxystyryldicyanid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ , entsteht auch aus Triacetyl-gallusaldehyd u. Malonnitril in A., balkenförmige Krystalle, F.  $139\text{--}140^\circ$ , ll. in Chlf., Eg. u. Bzl., unl. in PAe. — 3,4-Dioxystyryldicyanid,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ ; aus Protocatechu-aldehyd mit Malonnitril, gelbe Nadeln (aus W.), F.  $221^\circ$  (Zers.), mit Eisenchlorid

olivgrüne Färbung. — *Diacetyl-3,4-dioxystryldicyanid*,  $C_{11}H_{10}O_4N_2$ , Krystalle aus Essigsäure, F. 110—111°. — *3,4,5-Trioxybenzalcyanaacetamid*,  $C_{10}H_8O_4N_2$  (V.), aus IV. mit HCl (Wasserbad), rötlichgelbe Nadeln (aus A.), Zers. bei 268°; entsteht auch aus Gallusaldehyd mit Cyanaacetamid in A. u. Na. — *Triacetylverb.*,  $C_{16}H_{14}O_7N_2$ , Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 210—211°. — *3,4-Dioxystryldicyanid*, gibt mit konz.  $H_2SO_4$  ein *Säureamid*, gelbe Krystalle. F. 231°; zeigt in seinen Eigenschaften Übereinstimmung mit *3,4-Dioxybenzalcyanaacetamid*; sein *Diacetat*,  $C_{14}H_{12}O_6N_2$ , Tafeln aus verd. Essigsäure, hat F. 196—198°, wl. in k. A. u. Ä. — *α-Cyan-β-(3,4,5-trioxyphenyl)-acrylsäureäthylester*,  $C_{12}H_{11}O_6N$  (VI.); aus Gallusaldehyd u. Cyanaessigsäureäthylester in A. u. Na, gelbe Nadeln aus h. W., F. 201—202°, ll. in A. u. Essigester, wl. in Ä., fast unl. in Chlf. u. Bzl. — *Triacetylverb.*,  $C_{18}H_{17}O_8N$ , Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 142°. — *α-Cyan-β-(3,4,5-trioxyphenyl)-acrylsäure*,  $C_{10}H_7O_5N$ , aus dem Ester mit 4 Mol. NaOH, schwach gelbe Blättchen aus h. W. mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 210—212° (Zers.), ll. in Aceton u. A., wl. in Ä., unl. in Chlf. u. PAc., reduziert w. Fehlingsche Lsg. u. k. ammoniakal. Silberlsg. — *Triacetylderiv.*,  $C_{16}H_{13}O_8N$ , Spieße aus verd. A., F. 180°. — *α-Cyan-β-(3,4-dioxyphenyl)-acrylsäureäthylester*,  $C_{12}H_{11}O_4N$ , aus Protocatechualdehyd u. Cyanaessigester mit A. u. Na, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 168°, ll. in Ä. u. Chlf. — *Diacetat*,  $C_{10}H_{10}O_6N$ , Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 97°. — *α-Cyan-β-(3,4-dioxyphenyl)-acrylsäure (α-Cyankaffeesäure)*,  $C_{10}H_7O_4N$ , durch alkal. Verseifung des oben beschriebenen Äthylesters, gelbe Blättchen aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 224—225° (Zers.), ll. in Aceton u. A., l. in Ä., unl. in Chlf. u. PAc.; Fehlingsche Lsg. erzeugt grasgrüne Färbung, wird aber selbst beim Kochen nicht reduziert. — *Acetylverb.*,  $C_{11}H_{11}O_6N$ , Prismen aus verd. A., F. 195—196°. — *3,4,5-Trioxybenzalrhodanin*, aus Gallusaldehyd u. Rhodanin in A. u. konz.  $H_2SO_4$ , dunkelgrüne Floeken, aus Gallusaldehyd u. Rhodanin mit 4 Mol. 10%ig. NaOH. — *Triacetylverb.*,  $C_{16}H_{13}O_7NS_2$ , Krystalle aus A., F. 222 bis 223°, zers. sich mit tiefblauer Farbe in Natronlauge. — *3,4-Dioxybenzalrhodanin*,  $C_{10}H_7O_3NS_2$ , aus Protocatechualdehyd u. Rhodanin in A. u. konz.  $H_2SO_4$  (Wasserbad), swl. gelbe Täfelchen aus Pyridin, NaOH löst mit rotvioletter Farbe, die allmählich verblaßt. — *Diacetat*,  $C_{11}H_{11}O_6NS_2$ , schwach gelbe Nadeln aus A., F. 217 bis 218°. — *3,4-Dioxybenzalphenylrhodanin*,  $C_{16}H_{11}O_3NS_2$  (VII.), aus Protocatechualdehyd u. Phenylrhodanin, gelbe Spieße aus A., F. 268—270° (Zers.), NaOH löst mit rein violetter Farbe, die in kurzer Zeit verschwindet. — *Diacetylverb.*,  $C_{20}H_{15}O_6NS_2$ , gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 195°.

*Gallusaldehydaniinchlorhydrat*,  $C_{13}H_{11}O_4NCl$ , aus Gallusaldehyd u. Anilin in A. mit HCl-Gas, gelber Krystallbrei aus salzsaurem W., F. 226°. — *Freie Base*,  $C_{13}H_{11}O_3N$ ,  $H_2O$  (vgl. I.), gelbe Nadeln aus A. u. W., F. 93° unscharf, gibt, bei 80° getrocknet, 1 Mol. W. ab, wird rot u. schm. nimmehr bei 190—192° unter Zers.; dabei wird die wl. *Schiffsche Base*,  $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_2(OH)_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$  gebildet, sie geht beim Auflösen in w. 25%ig. HCl über in das Gallusaldehydaniinchlorhydrat. — *Protocatechualdehydaniinchlorhydrat*,  $C_{13}H_{11}O_3NCl$ , gelbbraune Nadelbüschel, F. 231—232°. — *Malonsaures Gallusaldehydanilin*,  $C_{20}H_{19}O_5N_2$  (I.), gelbe Nadeln aus h. W., F. 171°. — *Malonsaures Protocatechualdehydanilin*,  $C_{20}H_{19}O_6N_2$ , F. 173°. — *3,4,5-Trioxyzimtsäure*,  $C_9H_8O_5$  (VIII.), aus Gallusaldehyd, Malonsäure u. Piperidin (je 1 Mol.) in A. (Wasserbad), Nadeln aus h. W., F. 207—208° (Zers.) enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 120° abgegeben wird, das wasserfreie Prod. hat lichtgelbe Farbe, ll. in A., l. in Eg. u.  $CCl_4$ , wl. in Ä., unl. in Chlf., Bzl., PAc. u.  $CS_2$ , konz.  $H_2SO_4$  löst gelb, ammoniakal. Silberlsg. wird sofort reduziert, Fehlingsche Lsg. erst in der Wärme. — *3,4,5-Trimethoxyzimtsäuremethylester*, *Methylsinapinsäuremethylester*,  $C_{15}H_{14}O_8$ , aus VIII. mit (4 Mol.) Dimethylsulfat, auf Zusatz von W. schwach gelbe Blättchen, F. 91—91,5°. — *Triacetyl-3,4,5-trioxyzimtsäure*, Nadeln aus Eg. + h. W., F. 168°. — *Dibromtrioxyzimtsäure*,  $C_9H_6O_5Br_2$ ,

Tafeln aus h. W., Nadeln, F. 186—187°. — *Triacetat*,  $C_{15}H_{12}O_3Br_2$ , Täfelchen aus verd. Essigsäure, F. 183°. (LIEBIGS Ann. 437. 125—47. Berlin, Univ.) BLOCH.

H. Rupe und Fr. Becherer, *Über  $\beta$ -Methyl- $\alpha,\alpha'$ -diacetylglutarsäuredimethyl-ester*. Durch Kondensation von  $CH_3CHO$  mit Acetessigsäuredimethylester in Piperidin wurden 2 verschiedene Kondensationsprodd. mit F. 200° u. 152° erhalten. Die Verb. mit 152° entstand ausschließlich, als der von KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 281. 104 [1894]) dargestellte  $\beta$ -Methyl- $\alpha,\alpha'$ -diacetylglutarsäuredimethylester mit Menthol bei 150° umgesetzt wurde; die auf diese Art dargestellte Verb. (F. 152°) läßt sich durch Umkrystallisieren aus h. Bzl. nicht in die Verb. mit F. 200° umwandeln; bei der nach dem erstgenannten Verf. erhaltenen Verb. ist dies möglich. Berücksichtigt man die schon von KNOEVENAGEL festgestellte, durch Abspaltung



von W. erfolgende leichte Ringbildung, so kann man den Verb. die Formeln I. u. II. geben, aus denen sich die Isomerie leicht erklären läßt: die Gruppen a u. c haben das entgegengesetzte Vorzeichen, so daß die Gruppe b ebenfalls a. ist u. in 2 Formen auftreten könnte. Jede der beiden Verb. liefert mit HCl-Gas einen anderen Ring (III. bzw. IV.). Verb. IV. enthält die fumaroide Formulierung, da sie aus der höher schm. Verb. hervorgeht u. auch höheren F. hat. IV. zeigt u. Rotationsdispersion, bei III. ist sie anomal.

Versuche.  $\beta$ -Methyl- $\alpha,\alpha'$ -diacetylglutarsäuredimethylester.  $C_{30}H_{50}O_6$  (I. bzw. II.), aus h. A. Nadeln, F. 200°,  $[\alpha]_D^{20} -39,20^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -49,01^\circ$ ,  $[\alpha]_E(Hg)^{20} -57,83^\circ$ ,  $[\alpha]_F^{20} -75,91^\circ$  in 10%ig. Bzl.-Lsg., aus der alkoh. Mutterlauge krystallisiert die Verb. mit F. 152° aus, weniger l. in Bzl. als vorige;  $[\alpha]_D^{20} -21,05^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -26,48^\circ$ ,  $[\alpha]_E(Hg)^{20} -31,46^\circ$ ,  $[\alpha]_F^{20} -43,79^\circ$  in 5%ig. Bzl.-Lsg.; wird diese Lsg. verdunstet, so hat der Rückstand nach Trocknen bei 100° F. 200°, dieses Prod. hat  $[\alpha]_D^{20} -54,05^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -68,01^\circ$ ,  $[\alpha]_E(Hg)^{20} -79,73^\circ$ ,  $[\alpha]_F^{20} -113,18^\circ$ . — *Semicarbazon des  $\beta$ -Methyl- $\alpha,\alpha'$ -diacetylglutarsäuredimethylesters*,  $C_{31}H_{50}O_6N_3$ , aus Ester mit F. 200°, weiße Nadelchen, F. 196—197°. — *Semicarbazon des Esters mit F. 152°* (auch aus Methyl-diacetylglutarsäuredimethylester + Menthol bei 150° erhaltener Verb.),  $C_{31}H_{50}O_6N_3$ , weiße Nadeln, F. 165—166°. — *Dimethyl-1,3-cyclohexen-6-on-5-dicarboxyl-dimethylester-2,4*,  $C_{30}H_{48}O_6$  (IV.), aus dem Dimethylester (F. 200°) in absol. Ä. durch einige Blasen HCl-Gas (24 Stdn. stehen lassen); aus A. + wenig W. weiße Nadeln, F. 185—186°;  $[\alpha]_D^{20} -22,52^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -27,90^\circ$ ,  $[\alpha]_E(Hg)^{20} -33,28^\circ$ ,  $[\alpha]_F^{20} -43,70^\circ$ ; ältere Präparate zeigen die Ringbildung nicht; *Semicarbazon*,  $C_{31}H_{51}O_6N_3$ , aus verd. A. F. 179—180°. — *Verb.  $C_{30}H_{48}O_6$*  (III.), aus dem Dimethylester mit F. 152°; aus A. + W. weiße Nadelchen, F. 137—138°,  $[\alpha]_D^{20} -40,10^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -50,27^\circ$ ,  $[\alpha]_E(Hg)^{20} -57,43^\circ$ ,  $[\alpha]_F^{20} 70,95^\circ$ ; *Semicarbazon*,  $C_{31}H_{51}O_6N_3$ , F. 104—105°, wird beim Pulverisieren leicht elektr. aufgeladen. —  $\beta$ -Methyl- $\alpha,\alpha'$ -diacetylglutarsäuredimethylester,  $C_{22}H_{38}O_6$ , aus dem Diäthylester + 1 Mol. Menthol; aus h. A. weiße Nadeln, F. 154—155° (nach zweimaligem Umkrystallisieren);  $[\alpha]_D^{20} -23,90^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -28,99^\circ$ ,  $[\alpha]_E(Hg)^{20} -34,97^\circ$ ,  $[\alpha]_F^{20} -46,25^\circ$  in 5%ig. Bzl.-Lsg.; *Semicarbazon*,  $C_{33}H_{53}N_3O_6$ ,

F. 169—170°. — Behandlung des Menthyläthylesters mit Na u. A. gab bei Wasserdampfdest. *Menthol*, im Kolbenrückstand eine Säure mit  $Kp_{11}$  195°, ein Alkohol war nicht entstanden. — Verseifungsverss. mit dem Methylacetylglutarsäuredimethylester (F. 200°) mittels 10%ig.  $H_2SO_4$  gaben kein Keton, wie es KNOEVENAGEL aus dem Diäthylester erhalten hatte. (Helv. chim. Acta 7. 670—81. Basel, Anstalt f. organ. Ch.)

HABERLAND.

E. Waser und E. Brauchli, *Untersuchungen in der Phenylalaninreihe. V. Hydrierung des Tyrosins*. (IV. vgl. Waser, Helv. chim. Acta 6. 206; C. 1923. I. 911.) Die früher (Helv. chim. Acta 6. 199; C. 1923. I. 910) beschriebene Hydrierung von Tyrosin führt nicht, wie l. c. angegeben, zu reinem *Hexahydrotyrosin*, sondern, wie sich jetzt gezeigt hat, zu einem Gemisch von diesem u. *Hexahydrophenylalanin*. Die l. c. über Hexahydrotyrosin u. sein Chlorhydrat gemachten Angaben beziehen sich daher auf dieses Gemisch, die dort beschriebenen Derivv. sind solche des Hexahydrophenylalanins. Die Trennung der beiden bei der Hydrierung des Tyrosins entstehenden Verbb. gelingt am besten mittels der Esterchlorhydrate (das Esterchlorhydrat des Hexahydrophenylalanins ist swl.) oder durch fraktionierte Dest. der freien Ester. In reinem Hexahydrotyrosin konnten Vff. auf keine Art die OH-Gruppe zur Rk. bringen. — *Tyramin* (p-Oxyphenyläthylamin) konnte nur in salzsaurer Lsg. hydriert werden; zu mehr als 75% entstand hierbei *Cyclohexyläthylamin*; ebenso verhielt sich *Tyraminmethyläther*. — Das aus natürlichem l-Tyrosin dargestellte l-Hexahydrotyrosin dreht, wie l-Hexahydrophenylalanin, stark nach rechts. Das durch Hydrierung von *d-Phenylalanin* erhaltene Hexahydroderiv. gleicht, bis auf die entgegengesetzte Drehung, dem aus l-Tyrosin erhaltenen l-Hexahydrophenylalanin. Da anzunehmen ist, daß aus natürlichem l-Phenylalanin dasselbe rechtsdrehende l-Hexahydrophenylalanin entstehen wird, sind die Befunde ein indirekter Beweis für die früher von Waser u. LEWANDOWSKI (Helv. chim. Acta 4. 659; C. 1922. I. 857) geäußerte Ansicht, daß natürliches l-Phenylalanin die gleiche Konfiguration besitzt wie natürliches l-Tyrosin u. l-Dioxyphenylalanin.

Versuche. Quantitative Unterss. über die Hydrierung von l-Tyrosin (Einzelheiten vgl. Original) ergaben folgendes: Durch dreitägiges Hydrieren von Tyrosin in wss. Suspension (Pt-Schwarz) wurden 44% in Hexahydrophenylalanin übergeführt. In HCl-Lsg. bestand das Hydrierungsgemisch zu mehr als 75% aus dem Alaninderiv. Bei der Hydrierung in alkal. Lsg. zeigte sich, daß die OH-Gruppe bei fallender  $[H]$  gegen  $H_2$  resistenter wird. — Darst. von reinem Hexahydrotyrosin aus dem Hydrierungsgemisch (aus schwach alkal. Suspension) durch Überführung in die Äthylesterchlorhydrate (öfteres Kochen der A.-HCl-Lsg. unter Rückfluß), Eindampfen im Vakuum; nach Lösen in W. mit PAc. überschieften,  $K_2CO_3$  bis zur B. eines Breis zugeben, diesen zur Entfernung des Hexahydrophenylalaninesters wiederholt mit PAc. extrahieren; aus dem in PAc. unl. Rückstand den Hexahydrotyrosinester mit Ä. oder  $CH_3CO_2C_2H_5$  ausziehen. — *l-Hexahydrotyrosin*,  $C_9H_{17}O_3N$ , aus dem Hexahydroester + sd. W.; aus W. mkr. Nadelchen, l. in 3 Teilen sd. W.; in 12 Teilen k. W. (18°), wl. in A., F. 285° (korr.) unter vorherigem Sintern (Zers.) in zugeschmolzenem Röhrechen, auf 260° vorgewärmtes Bad.  $KMnO_4$ -Lsg. wird nicht entfärbt, Br in Chlf. erst nach längerer Zeit; Millonsche u. Tyrosinaserk. negativ; Fällung durch Phosphorwolframsäure erst in konz. Lsg.; Geschmack süß, später bitter.  $[\alpha]_D^{20} = +10,58^\circ$ ,  $[\alpha]_{325}^{20} = +12,90^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +14,65^\circ$ ,  $[\alpha]_{567,5}^{20} = +15,57^\circ$ ,  $[\alpha]_{546,3}^{20} = +17,80^\circ$ ,  $[\alpha]_{527,0}^{20} = +20,01^\circ$  (1 g gel. in 25 cem 4%ig. HCl); Chlorhydrat,  $C_9H_{18}O_3NCl$ , ll. in W. l. in A.; aus A. + Ä. oder  $CH_3CO_2C_2H_5$  Nadelchen, F. 238° (korr.) unter Aufschäumen; wl. in Propylalkohol, unl. in Chlf., Ä.,  $CH_3CO_2C_2H_5$ ; Chloroplatinat, sehr ll. in W. u. A., konnte nicht kristallisiert erhalten werden. — *l-Hexahydrotyrosinäthylester*,  $C_{11}H_{21}O_3N$ , Darst. durch direkte Hydrierung von l-Tyrosinester gelingt nicht; in HCl-Lsg. ent-

stehen 90% der hydrierten Alaninverb. Darst. am besten wie oben angegeben; aus k. Ä. F. 99—100° (korr.) unter Zers.; Kp.<sub>11</sub> 184,5°, ll. in h. W. u. A., hieraus Nadelchen; Chlorhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>NCl, aus A. + Ä. Nadelchen, F. 201° (korr. Zers.), unl. in Ä. u. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Chloroplatinat u. Pikrat konnten nicht kristallisiert erhalten werden. — *N-p-Nitrobenzoyl-l-hexahydrotyrosin*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus sd. A. + h. W. gelbliche Nadelchen, F. 225—226° (korr., Zers.), ll. in A.; unl. in Ä., wl. in h. W. mit saurer Rk. — *3,6-Di-(4-oxyhexahydrobenzyl)-2,5-dioxopiperazin*, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, bleibt als Kolbenrückstand bei der Dest. des Estergemisches; aus Eg. weißes Pulver, F. 332° (korr.) unter Zers., unl. in W., ll. in h. A. u. Eg. — *Monophenylisocyanatverb. des Hexahydrotyrosins*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + 1H<sub>2</sub>O, aus h. W. Prismen, F. 112° (korr.), H<sub>2</sub>O wird bei 100° im Vakuum abgegeben; F. danach 141° (korr.), Zers. bei 145°; ll. in h. W. u. A., wss. Lsg. reagiert sauer gegen Lackmus. — *Phenylhydantoinderiv. des Hexahydrotyrosins*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigem W. Prismen, F. 206,5° (korr.). — *l-Hexahydrophenylalanin*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Reindarst. am besten aus dem Chlorhydrat + NaOH oder + PbO oder aus dem Ester; aus h. W. mkr. Nadelchen, bisweilen bei raschem Abkühlen aus konz. Lsgg. lange Nadeln, die in der Mutterlauge allmählich vorige Form annehmen; aus Hydrierung in neutraler Suspension u. durch direkte Kristallisation erhaltenes Prod. hatte F. 324° (Bedingungen wie oben; korr.) unter Zers., Sintern ab 306°; durch Verseifung des Äthylesters dargestellte Verb. hatte F. 282° (korr.), unter starker Zers.; weniger l. in k. W. als entsprechendes Tyrosinderiv.; unl. in Ä.; wss. Lsg. riecht grasartig, Geschmack sehr bitter;  $[\alpha]_{D}^{20} = +10,15^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = +11,43^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = 13,30^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = +15,27^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = +16,43^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = +18,47^{\circ}$  (1 g in 25 ccm 4%ig. HCl); Chlorhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus absol. A. + Ä. F. 246°, wird durch W. leicht hydrolysiert; wl. in HCl u. Propylalkohol, unl. in CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Ä. u. Chlf.; Chloroplatinat vgl. WASSER u. BRAUCHLI l. e. — *l-Hexahydrophenylalaninäthylester*, durch Verestern der Säure oder durch katalyt. Hydrierung von l-Tyrosinase in HCl; farbloses, bas. riechendes Öl, Kp.<sub>11</sub> 149—150°, an Luft CO<sub>2</sub> anziehend unter B. des Carbonats; bei längerem Stehen im verschlossenen Gefäß Übergang in Diketopiperazinderiv.; in 5%ig. äth. Lsg. mehrere Wochen haltbar; wl. in W., ll. in PAc., A. u. Ä.; Chlorhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus h. A. + Ä. oder + CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> Nadeln, F. 195—196° (korr.), ll. in W. u. A., unl. in Ä.,  $[\alpha]_{D}^{20} = +8,59^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = +9,60^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = +11,45^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = +12,85^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = 15,04^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = +16,00^{\circ}$  (0,590 g in 4%ig. HCl). — *N-Benzoyl-l-hexahydrophenylalanin*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, *Phenylhydantoinderiv.*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, u. *Phenylisocyanatverb.* vgl. l. e. unter den entsprechenden Hexahydrotyrosinverbh. — *Chlorhydrat des d-Hexahydrophenylalanins*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 246°,  $[\alpha]_{D}^{20} = -10,66^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = -11,77^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = -13,32^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = -13,92^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = -15,56^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = -17,54^{\circ}$ ; die Eigenschaften der freien Base gleichen — bis auf entgegengesetzte Drehung — denen der l-Base. — *d,l-Hexahydrophenylalanin*, inakt., Eigenschaften sonst wie die akt. Deriv., Chlorhydrat F. 246°. — Durch Hydrierung von p-Oxyphenyläthylamin in HCl (Pt-Schwarz) entstanden nach 14-tägigem Hydrieren 25% *Hexahydrotyramin*, dessen Chlorhydrat nicht kristallisiert, u. 75% *Cyclohexyläthylamin*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N, Kp. 188—189°; Chlorhydrat, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NCl, F. 252°; dieses Verb. wurde durch Hydrieren von p-Methoxyphenyläthylamin erhalten.

Erhitzt man einige mg einer  $\alpha$ -Aminosäure in 3—4 ccm 10%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. bis zum Kp. u. gibt eine kleine Menge *p-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl* zur sd. Lsg., so tritt entweder sofort oder nach einiger Zeit eine bald wieder verschwindende dunkelweine bis violettblaue Färbung auf; beim sofortigen Abkühlen verblaßt die Farbe, ist dann aber länger beständig. Positive Rkk. wurden mit folgenden Säuren erhalten: Alanin,  $\alpha$ -Aminobuttersäure, Valin, Leucin, Asparagin, Asparaginsäure, Glutamin, Glutaminsäure, Diaminobernsteinsäure, Serin (bräunlich), Phenylalanin, Tyrosin, Dioxy-

phenylalanin, 2,3,4- u. 3,4,5-Trioxyphenylalanin, *p*-Methoxyphenylalanin, Methylen-3,4-dioxyphenylalanin, Tyrosinisopropyläther, Aminotyrosin, Hexahydrophenylalanin und -tyrosin, Furylalanin, Histidin. Negative Ergebnisse wurden gefunden mit: Glykokoll, Cystin, Prolin, Pyrrolidonecarbonsäure, Glucosaminsäure (undeutlich), Isoserin,  $\epsilon$ -Amino-*n*-capronsäure, Anthranilsäure, Sulfanilsäure, Taurin, Sarkosin, Kreatin, Kreatinin, Formylleucin, Acetylparagin, Benzoylaminozimtsäure, Benzoylphenylalanin, Benzoylhexahydrophenylalanin, *N*-*p*-Toluolsulfotyrosin u. -ester, Methylenleucin, Phenylalanin, Sarkosin, Glycyl-*d*-glutaminsäure, Glykokoll-, Leucin-, Tyrosinester, Leucinimid, Gemisch der Diacipiperazine aus Glykokoll u. Alanin aus Gelatine u. aus Sericin, Reifeiweiß, Weizenweiß, Acidalbumin aus Blut, Glucosamin, Tyramin, Cyclohexyläthylamin, Hexahydrotyramin,  $\alpha$ -Chlorisocaprinsäure,  $\alpha$ -Brombutter-,  $\alpha$ -Bromisovalerian-, Milch- u. Weinsäure. Ggw. von  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{S}$  verhindert die Rk., Sulfat, Thiosulfat u. kolloidaler S sind ohne Einfluß. Mit  $\beta$ -Aminosäuren tritt die Rk. nicht ein. Sie ist charakterist. für  $\text{p-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ : die *o*- u. *m*-Verb.,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ,  $\text{p-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{p-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ,  $\text{p-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  zeigen die Rk. nicht. Die Färbung bleibt aus bei Ggw. von Na-Acetat oder Chinolin, sie zeigt sich sonst bei jeder alkal. Substanz (auch Pyridin). (Helv. chim. Acta 7. 740—58. Zürich, Univ.) HABERLAND.

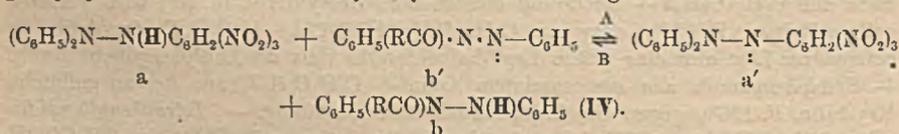
**Jean Piccard**, Farbskalen und Synthesen in der Biphenylreihe. (Vgl. PICCARD u. ABOUCHY, Helv. chim. Acta 7. 75; C. 1924. I. 1771.) Der Zweifel WIELANDS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 886; C. 1919. III. 13) an der Richtigkeit der aufgestellten Sätze über Farbvertiefung durch Einführung von Radikalen ist darauf zurückzuführen, daß er in dem ausschlaggebenden Falle ein Disalz mit einem Monosalz verglichen hat, was nicht zulässig ist. Das Disalz des *Diphenylbenzidins* (I) hat Vf. jetzt dargestellt; es ist ebenso wie das von WIELAND dargestellte Disalz des *Dimethyldiphenylbenzidins* (II) rotviolett. II ist anscheinend noch bläulicher als I. Beide Verbb. zeigen ähnliches Verh. mit der Ausnahme, daß I außer einem Disalz auch ein (blaues) Monosalz bildet. (Tabelle über das analoge Verh. der Verbb. gegenüber  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , A.,  $\text{SO}_3$  im Original.) — Vf. hat dann noch *Dibiphenyl-* u. *Tetrabiphenylbenzidinderiv.* dargestellt u. die Gesetze der Farbvertiefung an ihnen bestätigt gefunden. Die holochinoiden Salze dieser Verbb. durchlaufen eine ganze Farbenskala von gelb bis grüngelb; die merichinoiden Salze gehen im Farbton vom Blau 1. Ordnung über Gelb, Orange, Rot zum Rotviolett 2. Ordnung. — Anschließend macht Vf. Prioritätsansprüche gegenüber KEHRMANN geltend.

Versuche. *Dibiphenylphenylamin*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}$ , Darst. durch Erhitzen von Dibiphenylamin +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 +$  Spur katalyt. Cu oder (weniger gut) aus  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{J}$  u.  $1\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; aus Eg. oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  farblose Verb., F. 100°. — *Biphenyldiphenylamin*, Darst. nach PICCARD u. DE MONTMOLLIN (Helv. chim. Acta 6. 1011; C. 1924. I. 483) oder aus  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ . — *Phenylbiphenylamin* aus  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{J} +$  Acetanilid entstehendes Acetylderiv. (F. 96°) wird versieft: gelbes Pulver, F. 104°; oder aus  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{COCH}_3) + \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ . Oxydation in essigsaurer Lsg. gibt eine grüne Lsg. (holochinoides Salz des Dibiphenylbenzidins?). — *Tribiphenylamin* aus erstgenanntem Amin +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{J}$ , aus Aceton gelbliche Krystalle, F. 196°; gegen Oxydationsmittel sehr beständig. — *Tetraphenylbenzidin* aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{p,p'}$ -Dijodphenyl; durch Oxydation mit  $\text{PbO}_2$  in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  entsteht das wenig stabile blaue holochinoide Salz, das durch Red. in das merichinoide orangegelbe Salz u. schließlich in die Base selbst übergeht. — *Dibiphenylbenzidin* durch Hydrolyse des aus Acetaminobiphenyl + Dijodbiphenyl erhaltenen Kondensationsprod. Durch Oxydation in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mittels  $\text{PbO}_2$  entsteht ein gelbgrünes Merichinoidsalz u. schließlich ein blaugrünes holochinoides Salz; letzteres entsteht auch direkt durch Oxydation in schwefelsaurer Lsg., oder aus

dem merichinoiden Salz  $+ \text{H}_2\text{SO}_4$ . Zufügen von W. zu der nach der vorletzten Methode dargestellten Lsg. gibt die grüngelbe Färbung des merichinoiden Salzes. Das aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Lsg. durch Oxydation erhaltene holochinoide Salz verändert seine Farbe nicht bei Zugabe von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht ein violettes Disalz. — *Tetrabiphenylbenzidin*,  $\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{N}_2$ , aus p,p'-Dijodbiphenyl + Dibiphenylamin in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Cu}$  bei 190–230°, ll. in organ. Mitteln mit violetter Fluorescenz; gelbe Krystalle, F. 254°. Durch Oxydation mit  $\text{PbO}_2$  in essigsaurer Lsg. entsteht ein merichinoides Salz, dessen Farbe schwer definierbar ist; es ist sehr unbeständig, ebenso wie das grüngelbe holochinoide Salz. (Helv. chim. Acta 7. 789–99. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

Stefan Goldschmidt, Über Hydrazyle; gemeinsam mit Anton Wolf, Emma Wolffhardt, Israel Drimmer und Simon Nathan. IX. Mitteilung. Über Aminoxydation. (VIII. vgl. GOLDSCHMIDT u. VOETH, LIEBIGS Ann. 435. 265; C. 1924. I. 1200; vgl. auch GOLDSCHMIDT, EULER u. RENN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 616. 628; C. 1922. I. 1017. 1018.) A. Triarylhydrazyle,  $\text{Ar}_2\text{N}-\text{NAr}'$ . Aus Triphenylhydrazin durch Einw. von Äthylhypochlorit bei  $-80^\circ$  läßt sich — wohl über das N-Chloramin — das  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta,\beta$ -p-chlorphenylhydrazin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (I), erhalten, dessen Konst. durch Red. zu Diphenylamin u. p-Chloranilin bewiesen wird. Das daraus durch Oxydation mit  $\text{PbO}_2$  in Ä. bei  $-70^\circ$  entstehende — nicht krystallisiert zu erhaltende — Tetrazan gleicht in Eigenschaften u. Farbe völlig dem Hexaphenyltetrazan, ist aber beständiger u. stärker dissoziiert, bei  $-20^\circ$  in Lsg. bereits völlig in das Hydrazyl,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (II), gespalten. Dies ergibt die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes beim Verdünnen dieser Lsgg., aus dessen Ungültigkeit bei  $-70^\circ$  folgt, daß hier noch das Gleichgewicht Hydrazyl  $\rightleftharpoons$  Tetrazan besteht.

B.  $\alpha,\beta$ -Diaryl- $\alpha$ -acylhydrazyle,  $\text{Ar}(\text{R}\cdot\text{CO})\text{N}-\text{N}-\text{Ar}$  (III). Aus einer Zusammenstellung der bekannten Vertreter dieser Körperklasse kann man folgern, daß bei Substitution durch eine bestimmte Acylgruppe der Dissoziationsgrad des Tetrazans wächst, wenn man Phenyl durch das positivere Tolyt ersetzt. Dieser Regelmäßigkeit entsprechend ist das  $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetra-m-dimethylaminophenyl- $\alpha,\alpha'$ -diacetyltetrazan wie die Hexaaryltetrazane sehr weitgehend, wenn nicht völlig in das blauschwarze Hydrazyl [vgl. B,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2(-m)$ ] gespalten. Bei gleichbleibenden Arylgruppen wächst die Dissoziation des Tetrazans, wenn man Acetyl durch Benzoyl, den Rest der elektrolyt. stärker als Essigsäure dissoziierten Benzoesäure, ersetzt. Daher wurde geprüft, ob die eingeführte Acylgruppe die Dissoziation des Tetrazans vergrößern werde, wenn die K der Säure größer geworden ist. Die Prüfung erfolgte an den Tetrazanen der Essigsäure u. ihrer in der Dissoziation stark unterschiedenen Chlorsubstitutionsprodd.  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -trinitrophenylhydrazin u. die meisten Hydrazyle setzen sich folgendermaßen um:



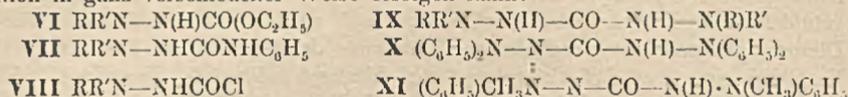
Da nur das im Gleichgewicht vorhandene Hydrazyl b', nicht das ungespaltene Tetrazan sich umsetzt, ist bei rascher Arbeit die Größe des Umsatzes ein ungefährer Maßstab für die Dissoziation des Tetrazans u. in äquimolekularen Lsgg. können mehrere Tetrazane so nebeneinander beurteilt werden. Die bei längerer Einw. schließlich gebildete Menge Hydrazyl a' hängt ab 1. von der Geschwindigkeit der Rk. A (Gleichung), die sehr groß ist bei großem Hydrazinüberschuß,

2. von der im Gleichgewicht vorhandenen Menge Hydrazyl (b'), 3. von der Nachbildungsgeschwindigkeit dieses Hydrazyls, die bei äquimolekularen Lsgg. einander nahestehender Hydrazyle sich wohl in ähnlichen Größenverhältnissen bewegt. Die gebildete Menge *Diphenyltrinitrophenylhydrazyl* wird also einen Maßstab für den Dissoziationsgrad der verglichenen Tetrazane darstellen. Die Reihenfolge beim Vergleich von  $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetraphenyl- $\alpha, \alpha'$ -dibenzoyl-, diacetyl-, dipropionyl-, dichloracetyl- u. bisdichloracetyl-tetrazan ergibt, daß die vermutete Beziehung zwischen  $K$  des Säurerestes u. der Dissoziation der Tetrazane nicht gültig ist. Auch ein einfacher Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad u. Löslichkeit scheint hier nicht zu bestehen.

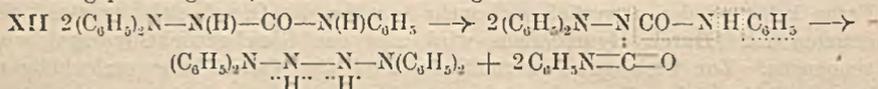
C.  $\alpha, \alpha'$ -Diaryl- $\beta$ -acylhydrazyle,  $(Ar)_2 \cdot N - NCOR$  (V). a. Carbonsäurederiv. Die Oxydation von durch Umsatz von *as*-Diphenylhydrazin mit Säurechloriden oder Anhydriden entstehenden Acetylhydrazinen,  $(C_6H_5)_2N - NHCO \cdot R$ ,  $R = CH_3$ ) ergab ein farbloses, in Lsg. bei Zimmertemp. äußerst schwach dissoziiertes Tetrazan. Die bei Lsgg. des  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha, \alpha'$ -diphenylhydrazins ( $R = C_6H_5$ ) mit  $PbO_2$  sofort auftretende tief blutrote Färbung zeigt ein sehr weitgehend gespaltenes Tetrazan an. Zur Darst. der Lsgg. von Tetrazanen bezw. Hydrazylen wurde besser das Hydrazin in Na-Äthylat u. A. gel. u. mit wss. Ferricyankaliumlsg. oxydiert u. mit Lösungsm. ausgeschüttelt. Es zeigte sich hierbei — besonders deutlich bei der Benzoylverb. —, daß primär das Radikal entsteht, welches sich erst sekundär zum Tetrazan polymerisiert. Nach der Oxydation entsteht sofort tiefrote Fällung, die sich erst im Verlauf einiger Sek. unter Polymerisation entfärbt. Die Einstellung des Gleichgewichts ist also ein Zeitvorgang. Bei der titrimetr. Hydrazylbest. mittels Hydrochinon tritt augenblicklich Entfärbung der roten Lsg. ein, aber die rote Farbe kehrt wieder u. vertieft sich mehr u. mehr, bis Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Durch Hydrochinon wird also das Gleichgewichtshydrazyl weggenommen. Zur Gleichgewichtsermittlung darf die Nachbildungsgeschwindigkeit des Radikals nicht allzugroß sein, u. das Hydrochinon muß sich momentan unsetzen, wenn nicht, wird es durch das promptere wirkende Hydrazobenzol ersetzt. Die Nachbildungsgeschwindigkeit eines Radikals steigt stark mit der Temp. (bei  $-18^\circ$  wird sie klein genug) u. nimmt mit steigender Verdünnung ab. Unter Einhaltung dieser Bedingungen ließen sich die Gleichgewichtsverhältnisse von  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraphenyl- $\beta, \beta'$ -diacetyl-, dibenzoyl-, dianisoyl-, di-*o*-nitrobenzoyl-, di-*m*-nitrobenzoyl- u. di-*p*-nitrobenzoyl-tetrazan in Abhängigkeit von Temp., Konz. u. Lösungsm. ermitteln mit größerer Genauigkeit als durch die Mol.-Gew.-Best. — Verss. mit der neuen Bestimmungsmethode am *Dibenzoyl-tetrazan* ergaben, daß mit zunehmender Verdünnung der Dissoziationsgrad völlig entsprechend dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zunimmt, weiter, daß der Dissoziationsgrad außerordentlich vom Lösungsm. beeinflusst wird. Löslichkeitsbest. an Hydrazinen (die ja den Tetrazanen sehr nahe stehen u. in den Beziehungen zwischen den Löslichkeiten ähnliche Verhältnisse aufweisen werden), besonders am *Diphenylacetylhydrazin* u. seinem Tetrazan, zeigen, daß die Zunahme von Dissoziationsgrad u. Löslichkeit der Tetrazane Hand in Hand gehen. Außer der Löslichkeit spielen konstitutive Einflüsse eine Rolle, die aber nicht mit der elektrolyt. Dissoziation des Säurerestes zusammenhängen. Die analyt. ermittelten Dissoziationsverhältnisse stimmen mit den colorimetr. ermittelten (am  $\beta, \beta'$ -Dibenzoyl- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraphenyl-tetrazan bei  $0^\circ$  in Lsgg. verschiedener Konz. in gleichen u. verschiedenen Lösungsm.) genügend überein. Von den isomeren Nitrobenzoylverb. steht in bezug auf die Dissoziation die *o*-Verb. ganz abseits, während *m*- u. *p*-Verb. sich mehr gleichen entgegen den Valenzbeanspruchungsvorstellungen u. entgegen den Löslichkeiten.

b) Kohlensäurederiv. Es wird die Frage behandelt, ob auch durch Ein-

führung anorgan. Säurereste die Oxydationsfähigkeit der Diarylacetylhydrazine erhalten bleibt, u. an Kohlensäureverb. studiert, weil hier die zweimalige Substitution in ganz verschiedener Weise erfolgen kann:



Aus *Tetraphenylcarbazid* (IX, R=R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. *Dimethyldiphenylcarbazid* (IX, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub>) werden durch Oxydationsmittel sofort tiefblaue bzw. lavendelblaue Lsgg. erhalten, welche nach der schnell eintretenden Zers. u. nach ihren Rkk. Radikale enthalten. Sie reagieren mit NO<sub>2</sub>, Br u. Triphenylmethyl sofort unter Entfärbung. — Nach der quantitativen Umsetzung mit Hydrochinon, die zum Hydrazin zurückführt (bezw. durch Best. des entbundenen Chinons nach WILLSTÄTTER) entsprechen die Radikale den Oxydationsstufen X u. XI. Aber auch das zweite H-Atom kann, wenn auch sehr viel schwächer, der Dehydrierung unterliegen. Die beiden Radikale sind in Lsg. vollkommen monomolekular, auch durch Kühlung auf -70° erfolgt keine wahrnehmbare Aufhellung u. in Übereinstimmung damit gilt beim Verdünnen das Beersche Gesetz. Die beiden Radikale unterscheiden sich aber trotzdem in ihrer Affinität zu H, denn nur XI setzt sich quantitativ mit Hydrochinon um u. nur aus dem Tetraphenylcarbazid wird durch Trinitrophenylhydrazyl die N-Dehydroverb. in Freiheit gesetzt. Im Gegensatz zu diesen beiden Carbaziden läßt sich VI überhaupt nicht mehr dehydrieren, doch ist diese Fähigkeit im Chlorid VIII u. beim Triphenylsemicarbazid VII noch erhalten (tiefe Färbung). Bei VII wurde bei längerer Oxydation schließlich Tetraphenyltetrazen als eines der Zersetzungsprodd. gefaßt, dessen B. wohl folgendermaßen zu deuten ist.



Die Acetyl- $\alpha,\alpha$ -diarylhydrazyle haben zweifellos Radikalnatur, sind als Hydrazyle zu formulieren. Daß das N-Wasserstoffatom schwach saure Eigenschaften (Löslichkeit in Na-Äthylat) zeigt, macht eine tautomere Formulierung mit einwertigem O diskutabel:



Bei der Umsetzung von Diacetyltetraphenyltetrazen mit Triphenylmethyl wurde neben Triphenylcarbinol u. dem entsprechenden Hydrazin ein Anlagerungsprod. erhalten, das beim Erwärmen mit Eg. in Triphenylcarbinol u. Acetyldiphenylhydrazin zerfällt (bei einem zweiten Vers. in Bzl. wurde an dessen Stelle ein Umlagerungsprod. gebildet, bei welchem die Triphenylmethylgruppe gewandert ist). Diese Verss. würden sehr für die Formulierung XIII b sprechen, wenn nicht auch im Triphenylmethylamin die C-N-Bindung sehr locker wäre. Und die hier in Frage kommenden Körper sind nur substituierte Triphenylmethylamine. Deshalb ist es vorzuziehen, für die neuen Radikale die gewählte Formulierung vorläufig beizubehalten.

D. Versuche zur Synthese von Alkylhydrazilen. Es wurde geprüft, wie weit man die Arylgruppen durch Alkyle ersetzen kann, ohne die charakterist. Eigenschaften der Hydrazine zu ändern. Während  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -trinitrophenylhydrazin sich zu einem äußerst beständigen Radikal oxydieren läßt, kann man merkwürdigerweise beim  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -trinitrophenylhydrazin das Radikal nur noch als sehr unbeständige Zwischenstufe erkennen, die bei ihrer Zers. einen komplizierten Körper C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>N<sub>10</sub> liefert, der aus 2 Mol. Hydrazin entstanden ist. Das  $\alpha,\alpha$ -Di-

*benzyl-β-trinitrophenylhydrazin*,  $(C_6H_5CH_2)_2N-N(H)C_6H_4(NO_2)_3$  (XIV), läßt sich ebenfalls noch sehr leicht oxydieren, ohne daß man ein intermediär auftretendes Radikal beobachten kann, unter Elimination einer Benzylgruppe zum Hydrazon,  $C_6H_5CH=N-N(H)C_6H_4(NO_2)_3$  (XV). Zwecks Darst. von Hydrazinen, welche die Alkylgruppe am  $\beta$ -Stickstoff tragen, wurde versucht, im Diphenylhydrazin ein H-Atom durch die tertiäre Butylgruppe zu ersetzen, aber ohne Erfolg. Aus as.-Dibenzylhydrazin mühelos gewonnenes *tertiäres Butyldibenzylhydrazin*,  $(C_6H_5CH_2)_2N-NHC(CH_3)_3$  (XVI), zeigte keine Oxydationsfähigkeit mehr. — Die beiden valenzchem. interessanten Isomeren,  $(C_6H_5)_2N-NHC(C_6H_5)_3$  (XVII) u.  $C_6H_5[(C_6H_5)_3C] \cdot N-N(H)C_6H_5$  (XIX), werden merkwürdigerweise durch  $PbO_2$  sehr leicht dehydriert. Die entstehenden Radikale waren nicht zu fassen; aus  $(C_6H_5)_3N-NC(C_6H_5)_3$  (XVIII) wurde Tetraphenyltetrazen, aus  $(C_6H_5)_3C \cdot (C_6H_5)_3N \cdot N \cdot C_6H_5$  (XX) Azobenzol erhalten; sie entstehen wohl aus den unbeständigen Radikalen unter Abspaltung von Triphenylmethyl, das bei Ggw. von Feuchtigkeit sofort in Triphenylcarbinol übergeht. — Danach ist die Aussicht, alkylsubstituierte Hydrazyle zu erhalten, sehr klein, weil im allgemeinen die Beständigkeit dieser Radikale sehr gering zu sein scheint. Dagegen wird die Oxydationsfähigkeit der Hydrazine durch Einführung von Alkylgruppen zwar herabgemindert, aber nicht aufgehoben.

V. Theoret. Zusammenfassung: Die anlässlich der Entdeckung des Pentaphenyläthyls von SCHLENK in Abänderung des Thiele-Wernersehen Prinzips entwickelten Vorstellungen über die C—C-Bindung (SCHLENK u. MARK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2286; C. 1922. III. 1340) gibt auch für die Existenz des Triphenylhydrazyls eine plausible Erklärung, wenn man die C—C- durch die N—N- u. N—C-Bindung ersetzt. Sie führt aber bei den Homologen zu Widersprüchen. Gegen die Schlenksche Auffassung bestehen aber auch allgemeine Bedenken. Man darf nicht schlechthin von der Affinität eines Restes sprechen. — Gesetzmäßigkeiten bei der Substitution der Hydrazyle. In sämtlichen den Hydrazylen zugrunde liegenden tertiären Hydrazinen hat der N keine bas. Eigenschaften mehr, eher besitzt das N-Wasserstoffatom saure Eigenschaften. Diese bilden offenbar einen integrierenden Bestandteil für das Auftreten von Hydrazylen. Die am Aufbau beteiligten N-Atome eines Hydrazins weisen stets einen erheblichen Unterschied in ihrem elektrochem. Verh. auf, z. B. beim Triphenylhydrazin ist der Diphenylaminrest schwächer basisch, also elektronegativer als der Anilinrest, beim Diphenyltrinitrophenylhydrazin aber ist der Diphenylaminrest wieder elektropositiver als der Trinitroanilinrest u. als die Acylreste bei den Diphenylacylhydrazinen.

Versuche. A. Über Triarylhydrazyle. (Bearbeitet von Anton Wolf.)  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\beta, \beta'$ -p-chlorphenylhydrazin,  $C_{18}H_{15}N_2Cl$  (I); Nadeln (aus Ä. mit  $CH_3OH$ ); schm. unscharf bei 114—116° unter Dunkelfärbung u. Zers.; ll. in Chlf., Bzl., wl. in A. u.  $CCl_4$ , fast unl. in PAc.; gleicht im Verh. gegen starke Mineralsäuren, Licht u. beim Erhitzen in Xylol dem Triphenylhydrazin.

B.  $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetraphenyl- $\alpha, \alpha'$ -diacyltetrazen. (Bearbeitet von Israel Drimmer.) Chloracetylhydrazobenzol,  $C_{14}H_{13}ON_2Cl$ ; aus 2 Mol. Hydrazobenzol u. 1 Mol. Chloracetylchlorid in Ä. (Wasserbad); Blättchen aus A.; F. 163° (Zers.); gibt mit  $PbO_2$  in Bzl. nach 15 Stdn.  $\alpha, \alpha'$ -Dichloracetyl- $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -tetraphenyltetrazen,  $C_{28}H_{24}O_2N_4Cl_2$ ; gelbliche Prismen aus Chlf. + Ä. + PAc.; F. 111—112° unter Zers.; sl. in Bzl. u. Toluol. — Dichloracetylhydrazobenzol,  $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2$ ; aus 2 Mol. Hydrazobenzol u. 1 Mol. Dichloracetylchlorid nach 24 Stdn.; F. des nicht ganz reinen 134°; gibt in Bzl. mit  $PbO_2$  nach 1½ Stdn.  $\alpha, \alpha'$ -Didichloracetyl- $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -tetraphenyltetrazen,  $C_{28}H_{22}O_2N_4Cl_4$ ; F. 102—104° (Zers.). — Propionylhydrazobenzol,  $C_{15}H_{13}ON_2$ ; Tafeln, F. 140,5°; gibt in Bzl. mit  $PbO_2$  nach 3 Stdn.  $\alpha, \alpha'$ -Dipropionyl-

$\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -tetraphenyltetrazan,  $C_{30}H_{30}O_2N_4$ ; sll. gelbliche Rhomben (aus Bzl. + A.); F. 117° (Zers.). —  $\alpha, \beta$ -Bis-*m*-dimethylaminophenyl- $\alpha$ -acetylhydrazobenzol,  $C_{17}H_{24}ON_4$ . (Bearbeitet von **Robert Wagner**); aus der Stammverb. mit Essigsäureanhydrid; Nadeln (aus Bzl.-Ä.); F. 123°; gibt in Chlf. bei -20° mit  $PbO_2$  eine tiefblaue Lsg. des Hydrazyls.

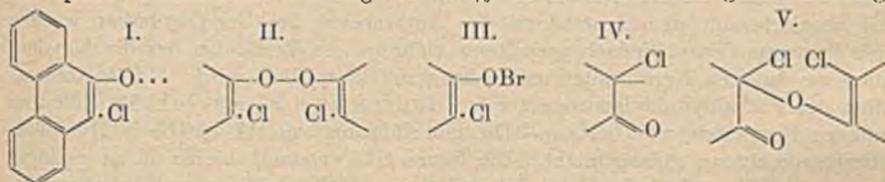
C.  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -acylhydrazyle. a) Carbonsäurederivv. (Bearbeitet von **Emma Wolffhardt**.) *as*-Diphenylhydrazin; Darst. aus Diphenylnitrosamin, gelöst in A., Zusatz von Ä. nach Kühlung, Zinkstaub u. 10% mehr Eg. als theoret. bei 25–30°; gibt in Ä. mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid Diphenylacetylhydrazin, das mit Aceton u.  $PbO_2$  in 4 Stdn. übergeht in  $\alpha, \alpha'$ -Tetraphenyl- $\beta, \beta'$ -diacetyltetrazan,  $C_{38}H_{36}O_4N_4$ ; Tafeln (aus Aceton + Ä.); F. 141° unter Braunfärbung u. Zers.; l. in k. Chlf. zunächst farblos, die Lsg. wird beim Stehen rosa, beim Abkühlen gelb; gibt in Chlf. in  $CO_2$ -Atmosphäre bei 60° mit Triphenylmethyl Triphenylmethylperoxyd, Prismen einer Verb.  $C_{33}H_{28}ON_2$  (aus A.); Rotfärbung bei 145°, schm. bei 159° zu einer roten Fl.; liefert beim Aufkochen mit Eg. Triphenylcarbinol u. Acetyldiphenylhydrazin. Bei dem Vers. mit Bzl. als Lösungsm. entstand an Stelle von Triphenylmethylperoxyd eine Verb.  $C_{33}H_{28}ON_2$  in Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus Chlf.-Ä. bei 250° braun wurden u. bei 256° unscharf schmolzen. — Eingehend beschrieben sind die Verss. mit  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -benzoylhydrazyl. —  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -anisoylhydrazin,  $C_{20}H_{18}O_2N_2$ ; aus 2 Mol. Diphenylhydrazin in Ä. mit 1 Mol. Anisoylchlorid in Ä.; wl. Krystalle (aus A.); F. 217°; 100 g Toluol l. bei 25° 0,094 g. —  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -o-nitrobenzoylhydrazin,  $C_{19}H_{15}O_3N_3$ ; citronengelbe Tafeln (aus A.); F. 203°; 100 g Toluol l. bei 25° 0,06 g, 100 g Chlf. 0,44 g. —  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -m-nitrobenzoylhydrazin,  $C_{19}H_{15}O_3N_3$ ; gelbgrüne Nadeln, F. 205°; 100 g Toluol l. bei 25° 0,075 g. —  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -p-nitrobenzoylhydrazin,  $C_{19}H_{15}O_3N_3$ ; orangefelbe Nadeln, F. 206°; 100 g Toluol l. bei 25° 0,150 g. —  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraphenyl-di-o-nitrobenzoyltetrazan; hellgelbe Krystalle, färben sich am Licht rasch violett. — b) Kohlensäurederivv. (Bearbeitet von **Anton Wolf**.) Es werden beschrieben: *N*-Dehydrotetraphenylcarbazid (vgl. IX), *N*-Dehydrodimethyldiphenylcarbazid (vgl. IX) u. die Oxydation von Triphenylsemicarbazid (vgl. VII) mit  $PbO_2$  in Bzl. zu einer hellvioletten Lsg., die dunkelbraun wurde u. aus welcher sich Krystalle von Tetraphenyltetrazen isolieren ließen.

D. Versuche zur Darst. von Alkylhydrazylen. (Bearbeitet von **Simon Nathan**.)  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -triphenylmethylhydrazin,  $C_{31}H_{26}N_2$ ; aus *as*-Diphenylhydrazin u. Triphenylchlormethan in Bzl. beim Koeh; Krystalle (aus Toluol); F. 136–137°; Braunfärbung bei 126°, sll. in Bzl., l. in Ä., A. u. Chlf., swl. in Aceton u. PAc.; gibt bei der Oxydation mit  $PbO_2$  u.  $Na_2SO_4$  eine granatrote Fl., Tetraphenyltetrazen u. Triphenylcarbinol. —  $\alpha, \beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -triphenylmethylhydrazin,  $C_{31}H_{26}N_2$ ; aus Hydrazobenzol u. Triphenylchlormethan beim Kochen in Ä. nach 16 Stdn. im  $CO_2$ -Strom; Blättchen (aus A.); F. 107°; ll. in Ä., Chlf., Bzl. u.  $CCl_4$ , wl. in PAc., in den Mutterlaugen findet sich Azobenzol; das Hydrazin ergibt in Bzl. mit  $PbO_2$  beim Aufarbeiten ein Gemisch von Triphenylcarbinol u. Azobenzol. —  $\alpha, \alpha$ -Dibenzyl-tertiär-butylhydrazin,  $C_{18}H_{21}N_2$  (XVI); aus *as*-Dibenzylhydrazin u. tertiärem Butylbromid in A. beim Sieden (20 Min.); rhomb. Blättchen; F. 85° (aus A.) — Verb.  $C_{20}H_{18}O_9N_{10}$ , aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -trinitrophenylhydrazin in Bzl. mit  $PbO_2$ ; gelbrote rhomb. Krystalle (aus A.); F. 150°. —  $\alpha, \alpha$ -Dibenzyl- $\beta$ -trinitrophenylhydrazin,  $C_{20}H_{17}O_9N_5$  (XIV), aus 2 Mol. Dibenzylhydrazin u. 1 Mol. Pikrylchlorid; Krystalle (aus A.); F. 176; gibt in Bzl. mit  $PbO_2$  Benzaltrinitrophenylhydrazin,  $C_{13}H_9O_6N_5$  u. Nadeln vom F. 205°. (LIEBIGS Ann. 437. 194–226. Univ. Würzburg u. Techn. Hochschule Karlsruhe.)

BLOCH.

**Stefan Goldschmidt** und **Christ. Steigerwald**, Einwertiger Sauerstoff. III. 9-Chlor-10-phenanthroxy. (II. vgl. GOLDSCHMIDT u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 55. 3197; C. 1923. I. 75.) Ein den Phenanthroxylen der vorigen Mitteilung analoges Radikal, das *9-Chlor-10-phenanthroxyl* (I.) bzw. das *dimere Peroxyd* (II.), bildet sich durch Oxydation des *9-Chlor-10-oxyphenanthrens* (*Chlorphenanthrols*), das nach dem von Vff. verbesserten Verf. von SCHMIDT u. LUMPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4215 [1908]) dargestellt wird. Wird das Chlorphenanthrol in Chlf. bei 0° mit PbO<sub>2</sub> 15–20 Min. geschüttelt, so fällt PAe. aus dem rötlichen Filtrat nur II., (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>OCl)<sub>2</sub>, farblose Krystalle durch wiederholtes Krystallisieren aus sehr wenig Toluol (evt. unter Zusatz von PAe.), F. 124–125° (Zers.), unl. in PAe., swl. in Ä., wl. in Bzl., Chlf., ll. in Pyridin. — Versetzt man aber die alk. Lsg. des Chlorphenanthrols bei 0° mit 10%ig. K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub>-Lsg., so fällt ein tief blauroter Nd. aus, der sich beim Trocknen unter B. von Phenanthrenchinon zers. u. daher gleich in Chlf. aufgenommen wird. Auf Zusatz von PAe. bei –20° fällt erst II. aus, dann kommen blaurote Flocken (I. + II.), die sich in Bzl. unter Zurücklassung weiterer Mengen II. mit der gleichen Farbe lösen. Das primäre Oxydationsprod. ist offenbar I., das allmählich in II. übergeht. Bei der langsam verlaufenden PbO<sub>2</sub>-Oxydation entsteht daher nur II. — Zur Unters. der Dissoziationsverhältnisse ist hier *Hydrazobenzol* besonders gut geeignet, besser als Hydrochinon (vgl. GOLDSCHMIDT u. WOLFFHARDT, vorst. Ref.). Man benutzt eine 1/10-n. alkoh. Lsg. Die ursprüngliche Chlf.-Lsg., wie sie bei der K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub>-Oxydation erhalten wird, enthält ca. 10%, die später resultierende Bzl.-Lsg. 22–23% an I. Der Radikalgehalt der Lsgg.

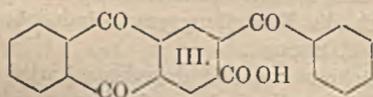
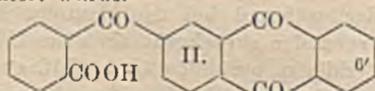
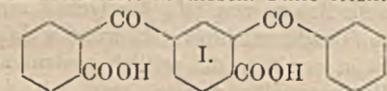


nimmt beim Stehen ab. Umgekehrt röten sich die erst farblosen Lsgg. von II. allmählich, um, nachdem das Maximum der Farbvertiefung erreicht ist, sich langsam wieder zu entfärben. Der Gleichgewichtszustand läßt sich festhalten, wenn man in Pyridin arbeitet oder solches zusetzt. Diese Erscheinung beruht offenbar auf der B. kleiner Mengen HCl, die die Dissoziation zurückdrängen, aber durch Pyridin gebunden werden. Daher röten sich entfärbte Lsgg. nach Zusatz von Pyridin wieder, während bei den blauroten Lsgg. nach Zusatz von HCl der Gehalt an I. viel schneller zurückgeht als ohne HCl. Die Gleichgewichtsbest. wurden daher in Pyridin u. pyridinhaltigem Chlf. ausgeführt u. erwiesen die zeitlich verlaufende Dissoziation von II. Die Einstellung des Gleichgewichts variiert stark mit dem Lösungsm. u. der Temp., u. zwar ändern sich die Einstellungsgeschwindigkeit u. die Dissoziation im gleichen Sinne (Tabellen im Original).

I. ist unempfindlich gegen O. Von Hydrochinon oder Hydrazobenzol wird es zu Chlorphenanthrol reduziert. Auch mit Triphenylmethyl reagiert es. — Mit Halogenen, besonders Br, entsteht nicht sofort Phenanthrenchinon, sondern ein Anlagerungsprod. mit Halogen am O (vgl. III.). Man läßt zu der mit etwas Pyridin versetzten Chlf.-Lsg. von I. bei –20° eine Br-Chlf.-Lsg. tropfen, filtriert vom Pyridinperbromid ab, engt ein u. fällt mit A. Gelbroter Nd., ll. in Chlf. Wird von HJ oder Cu-Pulver in I. zurückverwandelt. Lagert sich nach längerer Zeit unter Br-Wanderung um. Vff. konnten in der Tat nachweisen, daß bei der Darst. von *3-Brom-9-chlor-10-phenanthrol* durch Bromieren von Chlorphenanthrol nach SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 483 [1910]) III. als Zwischenprod. auftritt (wahrscheinlich nach intermediärer B. von I.). — Sämtliche Tatsachen sprechen eindeutig für die Formulierungen I. u. II. u. schließen andersartige wie etwa IV. (Ketomethyl) oder V. (Chinoläther) im Sinne PUMMERERS aus. Als weiteren Beweis

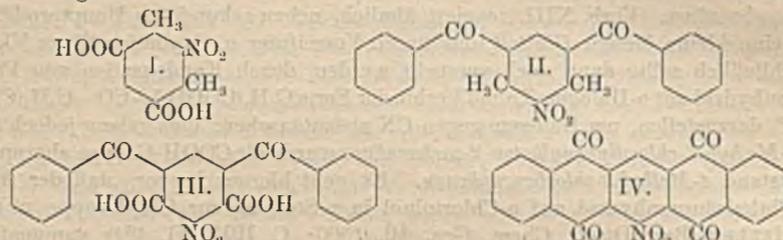
haben Vff. noch die Einw. von Cu-Pulver auf 9,9-Dichlor-10-phenanthron in Bzl. untersucht. Bei O-Zutritt entsteht nur Phenanthrenchinon. Kocht man jedoch in CO<sub>2</sub>-Atm. 3—4 Stdn., filtriert u. extrahiert den Rückstand mit Acetyltetrachlorid, so erhält man silberglänzende, gelbliche Nadelchen, die bei über 350° sublimieren, ohne zu schm., u. die Zus. C<sub>84</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>Cl besitzen. Mit konz. HNO<sub>3</sub> gehen sie glatt in Phenanthrenchinon über, ein Beweis, daß die Verknüpfung der einzelnen Moll. in 9,10-Stellung erfolgt ist. Diese Rk. verläuft also ganz anders als die Oxydation des Chlorphenanthrols. Außerdem sollte das Dinnere nach der Formulierung V. mit Cu-Pulver u. AgNO<sub>3</sub> leicht reagieren, was nicht der Fall ist. — Bei längerem Schütteln von Dichlorphenanthron mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. entsteht in nicht durchsichtiger Rk. ebenfalls I. (LIEBIGS Ann. 438. 202—16. Würzburg, Univ. u. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

**Henri de Diesbach** und **Louis Chardonens**, *Versuch zur Synthese des Dinaphthanthracendichinons*. (Vgl. DIESBACH, Helv. chim. Acta 6. 539; C. 1923. III. 1078.) Aus dem Phthaloylphthalsäureanhydrid (vgl. LIMPRICHT, LIEBIGS Ann. 312. 100 [1900] wurde durch Kondensation mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (+ AlCl<sub>3</sub>) die 1,5-Dibenzoylbenzol-2,2'-dicarbonsäure (I.) erhalten; beim Behandeln mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht hieraus ein Gemisch der beiden Säuren II. u. III. Die Säure II. wurde zu Vergleichszwecken synthet. dargestellt durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Dihydroanthracen; die Kondensation fand zum Teil in 2-Stellung statt, ein anderer Teil reagierte mit dem Zentralkern des Anthracens; bei der Oxydation werden diese letzteren Verbb. jedoch gespalten, während die Verb., bei der die Kondensation am äußeren Kern stattgefunden hat, zu II. oxydiert wird. — Die Kondensation der Phthaloyltoluybenzoesäure (vgl. LIMPRICHT, l. c.) mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt zu analogen Resultaten wie bei I. — Die Überführung von II. u. III. in Dinaphthanthracendichinone gelang nicht. Die Säure III. entstand hierzu in zu geringer Menge, aus II. wurde beim Behandeln mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von Borsäure das von PHILIPPI (Monatshefte f. Chemie 34. 707; C. 1913. I. 2119) beschriebene Reduktionsprod. des Dinaphthanthracendichinons erhalten; die B. dieser Verb. ist damit zu erklären, daß ein Teil von II. verkohlt ist u. die CO-Gruppen in COH reduziert hat; die OH-Gruppen wurden vor weiterem Angriff durch die Borsäure geschützt. Red. der CO-Gruppen vor Einw. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führte nicht zur Kondensation, da das Anthracenderiv. in diesem Falle leicht sulfoniert wurde.



Versuche. 1,5-Dibenzoylbenzol-2,2'-dicarbonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (I.), über Ba-Salz gereinigt gelbes Pulver, F. 177—178°, l. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä., unl. in Lg. — 2-Anthrachinonylphenylketon-2-carbonsäure, C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (II.), aus I. + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Wasserbad); nach Eingießen in W., Lösen in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Füllen mit HCl; in Bzl. gel. hinterbleibt ein schwärzlicher Rückstand, der eine rotbraune Hydrosulfittküpe gibt (Säure III.); aus der Bzl.-Lsg. Säure II., aus verd. CH<sub>3</sub>COOH, danach aus Bzl. gelbe Prismen, F. 204° (Erweichen gegen 198°), Hydrosulfittküpe grün; entsteht auch aus Phthalsäureanhydrid + Dihydroanthracen in Bzl. + AlCl<sub>3</sub> u. Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eg.; hiernach dargestellte Säure hat F. 218° (Erweichen bei 198°). — 2-(6'-Methylanthrachinonyl)phenylketon-2-carbonsäure, C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (entsprechend Formel II.), aus Phthaloyltoluybenzoesäure + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 213°, l. in h. A., CH<sub>3</sub>COOH u. sd. Bzl., unl. in Ä.; Hydrosulfittküpe grün. (Helv. chim. Acta 7. 609—13.) HABERLAND:

Henri de Diesbach und Louis Chardonnens, *Dibenzoylcyclole und Dinaphth-anthracendichinone*. II. (I. vgl. DIESBACH, Helv. chim. Acta 6. 539; C. 1923. III. 1078.) Durch Nitrierung von  $\alpha$ -Cumidinsäure wird, auch unter wechselnden Bedingungen, immer nur ein Mononitroderiv. der Konst. I. erhalten. Aus dem Chlorid dieser Säure wurden durch Kondensation mit Bzl. bei Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  die Verbb. II.—IV. dargestellt.

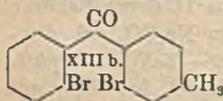
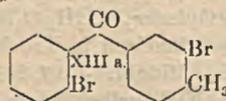
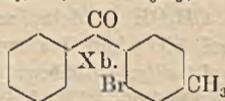
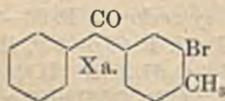


Versuche. *2-Nitro-1,3-dimethylbenzol-4,6-dicarbonsäure* (*Nitro- $\alpha$ -cumidinsäure*),  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$  (I.), aus  $\alpha$ -Cumidinsäure in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$  (Temp. nicht über  $50^\circ$  steigen lassen), aus sd. A., F.  $294^\circ$ , l. in A. u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , unl. in W. — *Dimethylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  prismat. Nadeln, F.  $143,5-144,5^\circ$ . — *Amino- $\alpha$ -cumidinsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , aus A. rötliche Nadeln, F.  $305-306^\circ$ , l. in h. A. u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; *Dimethylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadeln, an Luft getrocknet, F.  $92-93^\circ$ , nach Schmelzen u. Trocknen bei  $100^\circ$  hat das erstarrte Prod. F.  $95,5-97^\circ$ , ll. in organ. Mitteln. — *1,3-Dimethyl-2-nitro-4,6-dibenzoylbenzol*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$  (II.), aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gelbe Tafeln, aus A. F.  $126-127^\circ$ , l. in sd. A.,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  u. Lg. — *2-Nitro-4,6-dibenzoylbenzol-1,3-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$  (III.), aus II. durch Erhitzen mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,15) im Rohr ( $200^\circ$ ); nach Filtrieren Rückstand in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gel., Oxydation mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  beendet; aus W. Nadeln, F.  $235-238^\circ$ . — *6-Nitrodinaphthanthracen-5,7,12,14-dichinon*,  $\text{C}_{22}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$  (IV.), aus III. + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $200^\circ$ ; aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  grünlichbraune Nadeln, bei  $250^\circ$  dunkler werdend, bei  $285-290^\circ$  ohne F. sublimierend, unl. in organ. Mitteln außer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ; Hydrosulfitküpe grün an Luft blau werdend; sd. Küpe mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  versetzt färbt sich violett, an Luft rotbraun. (Helv. chim. Acta 7. 614—18.) HABERLAND.

Henri de Diesbach und Paul Bulliard, *Versuche zur Synthese der Benzophenon-2,3,4-tricarbonsäure*. (Vgl. vorst. Ref.). Die Synthese genannter Säure (VI.) gelang auf dem durch die Formeln I.—VI. gekennzeichneten Wege. Es sollte ferner versucht werden, aus dihalogenierten Phenylketonen der allgemeinen Formel VII. durch Umsetzen mit KCN die Dinitrile u. aus diesen durch Verseifung der CN-Gruppen u. Oxydation der  $\text{CH}_3$ -Gruppe die Säure VI. darzustellen. Die Umsetzung von VII. mittels  $\text{CuCN}$  in Pyridin führte jedoch zu unerwarteten Ergebnissen. Es wurden untersucht: VIII. *o*-Brombenzophenon, IX. *4*-Methyl-3-chlorbenzophenon, X. *4*-Methyl-3-brombenzophenon, XI. *4'*-Methyl-2,3'-dichlorbenzophenon, XII. *4'*-Methyl-3'-chlor-2-brombenzophenon u. XIII. *4'*-Methyl-2,3'-dibrombenzophenon. Es ergab sich, daß der Austausch von Halogen gegen CN leicht eintritt, wenn das Halogen sich in *o*-Stellung zur CO befindet, u. zwar war Br leichter substituierbar als Cl; die Umsetzung tritt bei  $113$  bzw.  $200^\circ$  ein; wird die Temp. jedoch erhöht, so entstehen keine Nitrile, sondern komplizierte pyridinhaltige Verbb., die mit konz. KOH zwar auch  $\text{NH}_3$  entwickeln, jedoch keine Säuren bilden; ihre Konst. ist noch nicht festgestellt. Befindet sich in dem Kern außer Halogen noch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe, so findet die B. eines Nitrils mit Cl-Derivv. auch bei  $200^\circ$  nicht statt; bei Br-Derivv. entstehen bei  $150^\circ$  zum Teil die Nitrile, zum Teil die vorher genannten pyridinhaltigen Derivv., in denen Br zur CO-Gruppe *o*-ständig ist. Die Verbb. X. u. XIII., die auf Grund der Unterss. von MAYER u. FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55.

2049; C. 1922. III. 780) in den beiden isomeren Formen (Xa. u. b bzw. XIIIa. u. b) vorliegen müssen, reagieren mit  $\text{CuCN}$  trotz der teilweise zur  $\text{CO}$ -Gruppe o-ständigen  $\text{Br}$ -Atome unter B. von Nitrilen, es entstehen die sekundären Umsetzungsprodd.; daneben entstehen Nitrile, die 2 verschiedene Säuren geben; eine so aus X. erhaltene Säure konnte als *Diphenylketon-2,4-dicarbonsäure* identifiziert werden, die andere aus X. erhaltene Säure ist wahrscheinlich *Diphenylketon-3,4-dicarbonsäure*. Verb. XIII. reagiert ähnlich, neben sekundären Hauptprodd. entsteht eine kleine Menge *Dinitril*, das durch Verseifung u. Oxydation Säure VI. gibt. — Schließlich sollte dann auch versucht werden, durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Halogen-Toluol Verbb. der Form  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})^2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^{\nu}$ . ( $\text{Hal}$ ) $^{\nu}$  darzustellen, um Halogen gegen  $\text{CN}$  auszutauschen; dies gelang jedoch nicht, aus *4'-Methyl-3'-chlordiphenylketon-2-carbonsäure* wurde die  $\text{COOH}$ -Gruppe abgespalten, es entstand *4-Methyl-3-chlorbenzophenon*. Es geht hieraus hervor, daß der Angriff von Phthalsäureanhydrid auf o-Chlortoluol in p-Stellung zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe u. nicht, wie HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1500; C. 1913. II. 494) annimmt, zur  $\text{Cl}$ -Gruppe stattgefunden hat.

- I.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})^2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)^{\nu}$ ; II.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})^2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^{\nu}(\text{NO}_2)^{\nu}$ ;  
 III.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$ ; IV.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CN})$ ;  
 V.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH})$ ; VI.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})^2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2^{\nu, \nu'}$ ;  
 VII.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Hal})^2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Hal})^{\nu}(\text{CH}_3)^{\nu}$ .



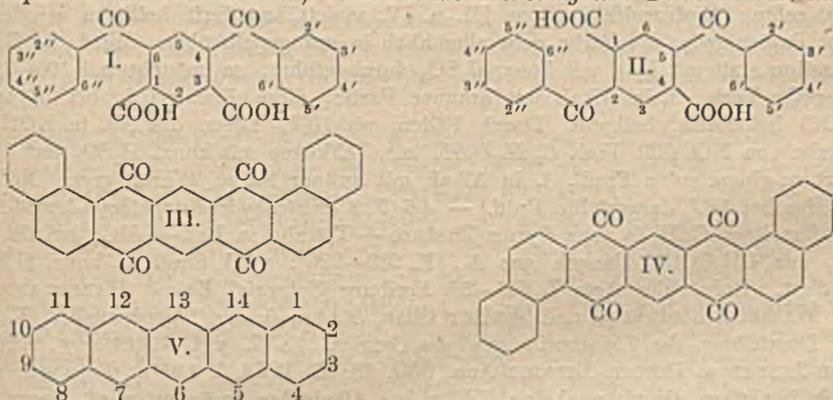
Versuche. *4'-Methyl-3'-cyandiphenylketon-2-carbonsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  (IV.), aus III. (vgl. LIMPRICHT, LIEBIGS Ann. 299. 314 [1898]) durch Diazotieren u.  $\text{CuCN}$  nach SANDMEYER; Reinigung über  $\text{Cu}$ -Salz,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N})_2\text{Cu}$ ; aus sd. A. Täfelchen, F.  $194^\circ$ , ll. in A. u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , wl. in

W.; *Methylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Tafeln, F.  $87,5^\circ$ . — *4'-Methyldiphenylketon-2,3'-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (V.), aus IV. mittels 30%ig.  $\text{KOH}$ ; aus A. Nadeln, F.  $216^\circ$ , ll. in A. u.  $\text{Eg}$ , wl. in W.; *Dimethylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Tafeln, F.  $94^\circ$ . — *Phthaloylphthalsäure* (VI.), aus V. durch Erhitzen mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,15; 200°), aus sodaalkal. Lsg. mit  $\text{HCl}$  gefällt F.  $199,5^\circ$ . — *Nitril der o-Benzoylbenzoesäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ON}$ , aus o-Brombenzophenon +  $\text{CuCN}$  in Pyridin (2tägiges Kochen), aus A. rechteckige Tafeln, F.  $83,5^\circ$ ,  $\text{Kp}_{20}$   $215-225^\circ$ , ll. in organ. Mitteln. — *Verb.*  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}$ , aus Xa. bzw. b analog vorigem (2 Tage auf  $150^\circ$  im Rohr erhitzt), mit Ä. extrahiert hinterbleibt hieraus ein Öl; dieses in A. gel.: Krystalle, F.  $106,5^\circ$ , beim Erhitzen mit verd.  $\text{HNO}_3$  im Rohr (200°) übergehend in *Diphenylketon-3,4-dicarbonsäure*, die mit dehydratisierenden Mitteln kein Anthrachinon gibt. Wird das nicht gereinigte Nitril (Öl) ebenso behandelt, so entsteht eine Säure mit F.  $205^\circ$ , über  $\text{Cu}$ -Salz durch fraktionierte Krystallisation gereinigt F.  $270^\circ$ : *Diphenylketon-2,4-dicarbonsäure*, die ein Anthrachinonderiv. gibt. — *4'-Methyl-2,3'-dichlorbenzophenon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OCl}_2$ , aus o-Chlorbenzoylchlorid + o-Chlortoluol in  $\text{CS}_2$  +  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Kp}_{24}$   $220-221^\circ$ , aus A. Prismen, F.  $43,5^\circ$ , ll. in A., Ä., Bzl., l. in  $\text{Eg}$ . — *4'-Methyl-3'-chlor-2-brombenzophenon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{OClBr}$ , B. analog vorigem aus o-Brombenzoylchlorid;  $\text{Kp}_{25}$   $229-231^\circ$ , aus A. oder Bzl. Prismen, F.  $50^\circ$ . — *Nitril der 4'-Methyl-3'-chlor-diphenylketon-2-carbonsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ONCl}$ , aus den beiden letztgenannten Verbb. durch Erhitzen mit 1 Teil  $\text{CuCN}$  + 10 Teilen Pyridin auf  $200^\circ$  bzw. bis zum  $\text{Kp.}$ , aus A. Prismen, F.  $118,5^\circ$ . — *4'-Methyl-2,3' (bzw. -2,2')-dibrombenzophenon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OBr}_2$  (XIII a. bzw. b) aus o-Brombenzoylchlorid u. o-Bromtoluol,  $\text{Kp}_{24}$   $240-243^\circ$ , anfangs ölig, nach längerem Stehen erstarrend, F.  $51^\circ$ . — *Verb.*  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}$ , aus vorigem

durch 2tägiges Erhitzen mit  $\text{CuCN}$  in Pyridin (im Rohr,  $150^\circ$ ), aus A. F.  $110^\circ$ , Ausbeute  $10\%$ ; wird das überschüssige  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  nach der Rk. nicht mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , sondern mit  $\text{HCl}$  entfernt, so erhält man anscheinend ein *Diamid*, Verb.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$  oder *Nitrilamid*, Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , wl. in Ä., F.  $250^\circ$ , alle 3 letztgenannten N-haltigen Verbb. geben beim Erhitzen mit verd.  $\text{HNO}_3$  ( $200^\circ$ ) Säure VI. (Helv. chim. Acta 7. 618—27.)

HABERLAND.

**Henri de Diesbach und Viktor Schmidt**, *Einige Derivate des Dinaphthanthracendichinons und Synthese des Dinaphthalinanthracendichinons*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Kondensation von *Pyromellitsäureanhydrid* mit *Toluol*, *o*- u. *p*-*Chlor-toluol* wurden *Benzoylbenzoldicarbonsäuren* dargestellt, die zum Teil schon früher von PHILIPPI (Monatshefte f. Chemie 34. 701; C. 1913. I. 2119) beschrieben worden sind. Es entstehen hierbei 2 Typen von Säuren, die den Formeln I. u. II. entsprechen. Alle Säuren lassen sich durch W.-abspaltende Mittel zu *Dinaphthanthracendichinonen* kondensieren. In allen Fällen wurde aus jeder Säure nur ein Dichinon erhalten. Auch durch Kondensation von *Pyromellitsäureanhydrid* mit *Naphthalin* wurden 2 isomere *Dinaphthoylbenzoldicarbonsäuren* erhalten, die durch innere Kondensation die Verbb. III. u. IV. geben. Verb. III. wäre als *syn-biangularäres Dinaphthalinoanthracendichinon*, Verb. IV. als *anti-biangularäres Form* zu bezeichnen.



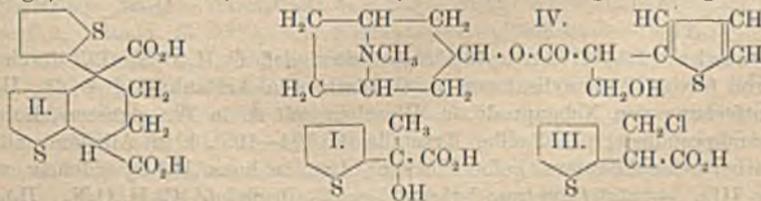
**Versuche.** *Dimethylester der 4,6-(4',4''-dimethyldibenzoyl)-benzol-1,5-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ , durch Verestern des aus *Pyromellitsäureanhydrid* u. *Toluol* erhaltenen Säuregemisches. Trennung vom folgenden Ester durch fraktionierte Krystallisation aus A., worin der genannte Ester leichter l. F.  $194-195^\circ$ ; weniger l. in A. ist *Dimethylester der 2,5-(4',4''-dimethyl-dibenzoyl)-benzol-1,4-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ , aus A., F.  $203^\circ$ . — *2,10-Dimethyldinaphthanthracen-5,7,12,14-dichinon*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (vgl. V.), durch Erhitzen des erwähnten Säuregemisches mit  $90\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $180^\circ$ , aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  bräunliche Nadeln, kein F. bis  $350^\circ$ ; Hydro-sulfitküpe braun, an Luft blau werdend; das dem Ester mit F.  $203^\circ$  entsprechende Dichinon wurde in ganz geringer Menge erhalten. — *4,6-(4',4''-Dimethyl-3',3''-dichlor-dibenzoyl)-benzol-1,3-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Cl}_2$ , aus *o*-Chlortoluol, Trennung der beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ; leichter l. als folgende Verb., F.  $302^\circ$ . — *2,5-(4',4''-Dimethyl-3',3''-dichlor-dibenzoyl)-benzol-1,4-dicarbonsäure*, F.  $315^\circ$ ; *Dimethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Cl}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Nadeln, F.  $241^\circ$ . — *Dimethylester der Säure* F.  $302^\circ$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Cl}_2$ , F.  $234-235^\circ$ . — Aus dem Säuregemisch mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $180^\circ$ ), Extrahieren der Reaktionsprod. mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  zuerst *2,10-Dimethyl-3,9-dichlor-dinaphthanthracen-5,7,12,14-dichinon*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2$ , graubraun, Zers. oberhalb  $320^\circ$  ohne F.; bei weiterem Extrahieren: *2,9-Dimethyl-3,10-dichlor-dinaphthanthracen-5,7,12,14-dichinon*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2$ , grau, ohne F. bis  $350^\circ$ ; alkal.



erhaltene Verb.; aus 2-Bromthiophen in Ä. mit Mg u. Chloreyan in Ä. (Bromcyan statt Chloreyan liefert nur wenig Nitril, Jodeyan nur Spuren von Jodthiophen); aus 2-Thienyl-MgBr in Ä. u. Cyangas bei  $-12$  bis  $-6^\circ$ ; hierbei entsteht als Nebenprod. 2,2'-Dithienylketon,  $C_8H_6OS$ . — 2-Thiophensäure; aus 2-Bromthiophen mit Mg in Ä. u.  $CO_2$ ; ein verunreinigender indigoblaue Körper bleibt beim Auswaschen der Säure mit einer k. gesätt., auf  $60-70^\circ$  erwärmten Lsg. reiner Thiophensäure zurück; Krystalle, F.  $126-127^\circ$ ; gab bei der Wasserdampfdest. zum Schluß 2,2-Dithienyl,  $C_8H_6S_2$ , mattrosa Krystalle (aus A.); F.  $32,5^\circ$  aus einem dunkelroten Öl. — Die Säure gibt mit Essigsäureanhydrid u. Toluol unter Rückfluß 2-Thiophensäureanhydrid,  $C_{10}H_6O_3S_2$ , Nadeln aus PAe.; F.  $62^\circ$ ; Kp.<sub>16</sub>  $218-220^\circ$ ; sl. in Ä., l. in h. A.,  $CH_3OH$  u. Chlf.; gibt mit in h. W. gel. Ekgonin auf dem Wasserbad u. Extrahieren mit Bzl. 2-Thenoyl ekgonin,  $C_{11}H_{17}O_4NS$  (I.); Krystalle (aus Bzl.), sintert bei  $94^\circ$ , wird oberhalb  $100^\circ$  wieder fest u. schm. bei  $186^\circ$ ; ll. in W., A. u.  $CH_3OH$ , unl. in PAe., Chlf.,  $CS_2$  u. Ä. — Chlorhydrat, bei  $200^\circ$  Verfärbung, F.  $225^\circ$  unter Zers. — Aus Thenoyl ekgonin mit absol. Methylalkohol u. HCl wurde Thiophencocain,  $C_{15}H_{19}O_4NS$ , dargestellt; krystallin. (aus reiner HCl mit Sodalsg.); F.  $107^\circ$ ; ll. in Ä., Chlf. etc.;  $[\alpha]_D^{17,5}$  in  $7\%$ ig. Chlf.-Lsg. =  $-17,49^\circ$ , in  $3\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. =  $-19,07^\circ$ . — Chlorhydrat,  $C_{15}H_{19}O_4NS \cdot HCl$ ; krystallin (aus A. + viel Ä.); wird durch Spuren HCl hygroskop., wl. in A. — Pikrat,  $C_{31}H_{29}O_{11}N_3S$ ; gelbe Nadelchen (aus A.); F.  $175^\circ$ . — Platinchlorid-Doppelsalz  $(C_{16}H_{10}O_4NS \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , braungelbes, amorphes oder sehr fein krystallines Pulver; zers. sich bei etwa  $228^\circ$  unter Aufblähen u. Schwarzfärbung. (LIEBIGS Ann. 437. 14—22. Dresden, Techn. Hochschule.)

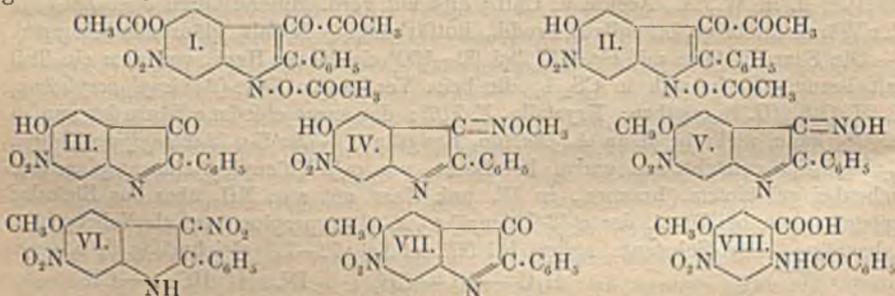
BLOCH.

Wilhelm Steinkopf und Arthur Wolfram, Studien in der Thiophenreihe. XVIII. Die Synthese des Thiophenisologen des Atropins. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Synthese des [2-Thienyl]- $\beta$ -oxypropionyltropsins IV. (kurz als Thiophenatropin bezeichnet) durchgeführt. — 2-Thienylglyoxylessäureester; aus Thiophen, Oxalesterchlorid in PAe. (von  $30-50^\circ$  Kp.) u.  $AlCl_3$ ; hellgelbes Öl, Kp.  $263^\circ$ , Kp.<sub>13</sub>  $138-140^\circ$ ; gibt mit  $25\%$ ig.  $NH_3$  das Amid, hellgelbe Krystalle vom F.  $87^\circ$ . Im alkal. Waschwasser findet sich 2-Thienylglyoxylessäure, Krystalle (aus Bzl.), F.  $92^\circ$ . — Der Ester geht mit  $CH_3MgBr$  über in  $\alpha$ -[2-Thienyl]- $\alpha$ -oxypropionsäureäthylester],  $C_9H_{12}O_3S$ ; hellgelbes, nicht unangenehm riechendes Öl, Kp.<sub>13</sub>  $134,5^\circ$ ; entfärbt Permanganatlg. schnell; liefert bei der Vakuumdest. durch Wasserabspaltung hervorgegangene Nebenprod.; gibt mit  $Ba(OH)_2$ -Lsg. bei  $55-65^\circ$  die  $\alpha$ -[2-Thienyl]- $\alpha$ -oxypropionsäure,  $C_7H_8O_3S$  (I.); Nadeln (aus Ä. + PAe.); F.  $107^\circ$ ; ll. in W., A., Aceton u. Chlf.; gibt mit verd. Mineralsäuren oder  $ZnCl_2$  in der Wärme klebrige, bräunliche Prodd., Rotfärbung. — K-Salz, glänzende Schuppen. — Die Säure lieferte mit Eg-HCl bei  $90-100^\circ$  ein blaues Harz, von dem ein Teil mit brauner Farbe sich in  $CS_2$  l., die beim Verdunsten Di- $\alpha$ -[2-thienyl]-acrylsäure,  $C_{14}H_{12}O_4S_2$  (II.?) ergaben; Krystalle, F.  $216^\circ$ ; die ausgeschiedene Säure ist nun in h.  $CS_2$  kaum mehr l.; ll. in A., Aceton, Essigsäure. — Isodi- $\alpha$ -[2-thienyl]-acrylsäure,  $C_{14}H_{12}O_4S_2$ ; entsteht aus einem bei Darst. von  $\alpha$ -[2-Thienyl]- $\beta$ -chlorpropionsäure nebenbei gebildetem, braunen, in W. unl. Harz mit wss.  $NH_3$  über das Bleisalz; entsteht auch bei Darst. der  $\alpha$ -[2-Thienyl]- $\alpha$ - u.  $\beta$ -oxypropionsäure als Nebenprod.; schaumige, feste Substanz; sintert bei  $50^\circ$ , ist bei  $76-77^\circ$  gleichmäßig fl. u. zers.



sich bei 95° unter Aufblühen; II. in Ä., A., Essigsäure u. Aceton, I. in sd. W. —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{S}_2$ ; hellgelb, amorph. —  $\alpha$ -[2-Thienyl]- $\beta$ -chlorpropionsäure,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{ClS}$  (III.); aus I. u. HCl-Gas unter Abkühlung; schuppenartige Tafeln oder Säulen mit rhomb. Flächen (aus PAc.); F. 77°; II. außer in k. W. u. PAc.; geht mit  $\text{CaCO}_3$  bei 60° über in  $\alpha$ -[2-Thienyl]- $\beta$ -oxypropionsäure,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}$ ; Prismen aus Bzl.; F. 95,5 bis 96°; II. in k. W.; entfärbt neutrale Permanganatlg. schnell; gibt mit Acetylchlorid bei 35—40°  $\alpha$ -[2-Thienyl]- $\beta$ -acetoxypropionsäure, diese mit Thionylchlorid  $\alpha$ -[2-Thienyl]- $\beta$ -acetoxypropionylchlorid (bewegliche Fl. von rotbrauner Farbe u. an perchlorierten Ameisensäuremethylester erinnernden Geruch), das in Bzl. mit Tropin das *Thiophenatropin* (IV.) liefert; wl. in W., II. in verd. Säuren. — *Platinchloriddoppelsalz*,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{ClNS})_2\text{PtCl}_2$ ; hellbraun, färbt sich bei 236° dunkel u. bläht sich bei 240—241° auf. — *Pikrat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_{16}\text{N}_4\text{S}$ ; gelber Nd., erweicht bei 140°, war bei 142° zur braunen Fl. geschm., Meniskusbildung bei 146—147°. — Es wird auch eine zur Arbeit mit Organomagnesiumverbb. brauchbare Vorr. beschrieben. (LIEBIGS Ann. 437. 22—36. Dresden, Techn. Hochschule.) BLOCH.

Paul Ruggli und Werner Leonhardt, *Über Oxyhydrochinonderivate der Isatogenreihe*. (V. Mitteilung über Isatogene.) (IV. vgl. RUGGLI, BOLLIGER u. LEONHARDT, Helv. chim. Acta 6. 594; C. 1923. III. 1079.) *Isatogene* verhalten sich bei Einw. von  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  wie Chinone (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. 311. 341. [1900]); es werden 3  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppen aufgenommen, davon eine in den Benzolkern. Das aus 2-Phenyl-6-nitroisatogen + Anhydrid erhaltene Prod. hat, wie die jetzigen Unterss. beweisen, die Konst. eines 1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitroindols (I.). Die im Benzolkern sitzende  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe ist leicht abspaltbar unter B. von (II.). Die beiden  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppen in II werden durch k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt, es entsteht dabei jedoch nicht das freie Hydrochinon, sondern das *Ketoindolenin* III. Behandlung von III mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  führte zur Methylierung der NOH-Gruppe (IV); es gelang nicht, diese Verb. durch Oxydation zu einer substituierten Benzoylanthransäure aufzuspalten, sondern es bildete sich  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Auch die Verb. V u. VI ließen sich nicht in substituierte Benzoylanthransäuren überführen, sie verharzten beim Behandeln mit alkal.  $\text{KMnO}_4$ . Dagegen konnte das dem Oxim V entsprechende Keton (VII) mit  $\text{CrO}_3$  in Lsg. zu 4-Nitro-5-methoxybenzoylanthransäure (VIII) oxydiert werden. Die Konst. dieser Säure VIII wurde bewiesen, indem die 4-Nitrogruppe zu  $\text{NH}_2$  red. wurde; durch Diazotieren u. Behandeln mit A. u.  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurde 5-Methoxybenzoylanthransäure erhalten, die zu Vergleichszwecken synthet. dargestellt wurde.



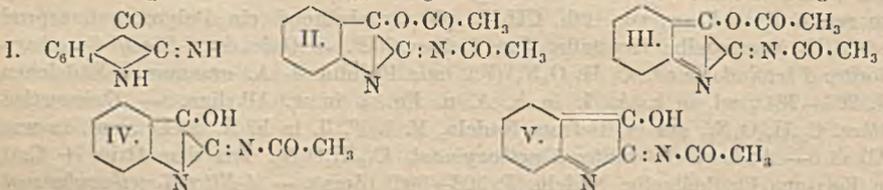
Versuche. 1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitroindol,  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$  (I.), durch Eintragen von 6-Nitro-2-phenylisatogen in Gemisch von Acetanhydrid + 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; nach Entfernung von Nebenprodd. u. Waschen mit Ä. in W. gegossen, Rohprod. aus A. umkristallisiert; hellgelbe Krystalle, F. 194—195°, I. in Alkalien mit tieferer Farbe, beim Ansäuern gelbe Flocken; Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  intensiv violett (B. von III.). — 1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-oxy-6-nitroindol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2$  (II.), aus

I + sd. A. + HCl; aus A. orangegelbe Krystalle, F. 214—215°; Verh. gegen konz.  $H_2SO_4$  wie I; gegen Alkali (B. von violettrotten Lsgg.) sehr empfindlich. — *1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-chloroacetoxy-6-nitroindol*,  $C_{20}H_{15}O_5N_2Cl$ , aus II +  $(CH_3CO)_2O$  + Na-Acetat; aus Ä. + PÄ. gelbe Krystalle, F. 156—158° (Zers.); mit w. A. tritt Spaltung ein. — *1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-methoxy-6-nitroindol*,  $C_{19}H_{15}O_7N_2$ , aus II + Diazomethan in Ä.; aus A. grünstichig-gelbe Blättchen, F. 221—222°, ll. in Aceton,  $CH_3CO_2C_2H_5$ , Eg., l. in A. u. Ä.; durch k. Alkalien keine Einw., beim Kochen Verharzung, ebenso mit alkoh. HCl; mit konz.  $H_2SO_4$  Lsg. unter B. von III. Red. mit  $SnCl_2$ -Eg. gibt *5-Methoxy-6-amino-2-phenylindoxylacetat*. — *2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-ketoindolenin*,  $C_{14}H_8O_4N_2$  (III.), durch Eintragen von I in konz.  $H_2SO_4$ ; aus Eg. kirschrote Nadeln, F. 188°, ll. in h. organ. Lösungsm.; empfindlich gegen Alkalien u. organ. Basen; in großer Verdünnung anfangs smaragdgrüne Färbung, dann schwarze Flocken;  $SnCl_2$  oder Zn-Staub in Eg. entfärben die Lsg., die an Luft bald wieder dunkler wird. — *Oxim* von III,  $C_{14}H_8O_4N_3$ , aus A. rostrote Nadelchen, Zers. beginnt bei 280°, ll. in h. Pyridin, Chinolin u. Anilin, sonst wl.; durch Oxydationsmittel Zers. — *2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-ketoindoleninoxim-methyläther*,  $C_{15}H_{11}O_4N_3$  (IV.) aus alk. Lsg. des Oxims +  $(CH_3)_2SO_4$  in Aceton; Ansäuern mit HCl, Nd. mit sd. A. behandelt, hieraus dunkelrote Täfelchen, F. 172°, ll. in organ. Mitteln, Alkali u.  $NH_4OH$ : — *2-Phenyl-5-acetoxy-6-nitro-3-ketoindoleninoxim-methyläther*,  $C_{17}H_{13}O_5N_3$ , durch Acetylieren von IV; aus Eg. ziegelrote Nadeln, F. 152°. — *2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-ketoindolenin*,  $C_{14}H_{10}O_4N_2$  (VII.), aus Diacetoxyphenylmethoxynitroindol durch Eintragen in konz.  $H_2SO_4$ ; aus Eg. schwarze Nadeln, F. 205°; mit w. Alkalien B. schwarzbrauner amorpher Prodd.; mit w. Acetanhydrid wird die Ausgangsverb. zurückgebildet; alkoh.  $C_6H_5NHNH_2$  scheint VII zum Nitroindoxyl, Zn-Staub + Eg. zu leicht oxydablem farblosen Aminoindoxyl zu reduzieren; Einw. von äth.  $CH_2N_2$  gibt anscheinend ein Polymerisationsprod. von VII, orangegelbe Krystalle, Zers. bei ca. 300°. — *Oxim des 2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-ketoindolenins*,  $C_{15}H_{11}O_4N_3$  (V.), aus Pyridin + A. orangefarbene Nadelchen, F. 263—264°, wl. in k. A., l. in h. A. u. Eg., l. in w. Alkalien. — *Oxim-methyläther*,  $C_{16}H_{13}O_4N_3$ , aus A. tiefrote Nadeln, F. 157°, ll. in h. A. u. Eg., unl. in wss. Alkali. — *2-Phenyl-3,6-dinitro-5-methoxyindol*,  $C_{16}H_{11}O_5N_3$ , aus dem Oxim +  $CrO_3$  in Eg.; aus Eg. hellgelbe Nadeln, F. 303—306° (Zers.). — *4-Nitro-5-methoxybenzoylanthranilsäure*,  $C_{15}H_{12}O_5N_2$  (VIII), aus VII mittels  $CrO_3$  + Eg.; aus Eg. goldgelbe, filzige Nadeln, F. 272°, wl. in A. u. k. Eg. — *2-Amino-4-nitro-5-methoxybenzoesäure*,  $C_8H_8O_5N_2$ , aus voriger +  $H_3PO_4$  bei 130—170°; aus W. violett-schwarze Nadeln, F. 217—218°, wss. Lsg. orangefarb. — *4-Amino-5-methoxybenzoylanthranilsäure*,  $C_{16}H_{14}O_4N_2$ , aus alk. Lsg. von VIII durch Hydrierung (Ni-Katalysator), aus  $CH_3COOH$  Nadeln, Zers. bei 200° (Aufschäumen), wl. in Mineralsäuren; *Acetylderiv.*,  $C_{17}H_{16}O_6N_2$ , aus Eg. Blättchen, Zers. bei 275°. — *5-Methoxybenzoylanthranilsäure*,  $C_{15}H_{13}O_4N$ ; aus der 4-Aminosäure in konz.  $H_2SO_4$  + Eg. durch Einleiten von  $N_2O_3$  entstehendes Diazoniumsalz wird in A. suspendiert u. allmählich mit  $Cu_2O$  versetzt; aus A. Nadeln, F. 200°. — Synthese der Säure: a) *2-Nitro-5-methoxytoluol*,  $C_8H_9O_3N$ , aus 2-Nitro-5-oxytoluol in Ä. +  $CH_2N_2$ ; aus A. hellgelbliche Nadeln, F. 50°, leicht mit Wasserdampf flüchtig. b) *2-Benzoylamino-5-methoxytoluol*,  $C_{15}H_{15}O_2N$ , aus vorigem durch Red. mit Sn + HCl, Wasserdampfdestillat benzoyliert, aus A. Nadeln, F. 200°. — c) *5-Methoxybenzoylanthranilsäure*,  $C_{15}H_{13}O_4N$ , aus vorigem +  $KMnO_4$ ; aus verd. A. Säuren, F. 200°. — *3-Methoxybenzoylanthranilsäure*,  $C_{15}H_{13}O_4N$ , aus 2-Nitro-3-methoxybenzoesäure +  $FeSO_4$ -Lsg. +  $NH_4OH$  u. Benzoylieren; Rohprod. nach Waschen mit Ä. in A. gel., rhombenförmige, geschichtete Tafeln, F. 204,5°. — Synthese der 6-Methoxybenzoylanthranilsäure: a) *2-Nitro-6-methoxytoluol*,  $C_8H_9O_3N$ , aus 2-Nitro-6-oxytoluol in NaOH +  $(CH_3)_2SO_4$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 52°, leicht flüchtig mit Wasserdampf. b) *2-Benzoyl-*

*amino-6-methoxytoluol*,  $C_{15}H_{16}O_3N$ , aus A. Nadeln, F. 177°. — c) *6-Methoxybenzoyl-anthranilsäure*,  $C_{15}H_{13}O_4N$ , aus A. Nadelbüschel, aus Ä. + PÄ. Säulen, F. 120°. — *2-Phenyl-3-acetoxy-5-methoxy-6-aminoindol*,  $C_{17}H_{16}O_5N_2$ , aus Acetoxyphenylmethoxy-nitroindol (vgl. oben) +  $SnCl_2$  + Eg.-HCl (Wasserbad), aus Bzl. F. 212°, ll. in Eg., h. Bzl., l. in A. u. Ä.; keine merkliche Veränderung durch h. Alkalilauge; *1-Acetyl-2-phenyl-3-acetoxy-5-methoxy-6-diacetaminoindol*,  $C_{23}H_{22}O_8N_2$ , aus A. Nadeln, F. 220°. — *Oxyhydrochinontriacetat* (?) aus *Isatogensäuremethylester*,  $C_{16}H_{15}O_5N$ , aus A. gelbliche Krystalle, F. 193—195°. (Helv. chim. Acta 7. 689—702. Basel, Anstalt f. organ. Ch.)

HABERLAND.

**Arnold Reißert** und **Karl Hessert**, *Über die Reduktionsprodukte des o-Nitromandelsäurenitrils*. *o-Nitromandelsäurenitril*, aus *o-Nitrobenzaldehyd* mit  $NaHSO_3$ , Versetzen mit Sodalsg. u. Behandeln mit KCN. — Gibt bei der Red. mit Zn-Staub u. HCl salzsaures *o-Hydroxylaminomandelsäureamid*,  $C_8H_{11}O_3N_2Cl$ ; Blättchen aus W. +  $\frac{1}{3}$  Vol. konz. HCl, verfärbt sich bei 120°, zers. sich bei 140—141°. Die freie Base, nach HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2339; C. 1906. II. 513) durch Red. mit Zn u. Essigsäure dargestellt u. von diesem für eine aus den Komponenten  $HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$  u.  $(HO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$  bestehende Verb. gehalten, entspricht einem *Anhydrid*  $C_{10}H_{10}O_2N_4$ ; sehr unbeständig; färbt sich bei 110° dunkel, F. 182° (Zers.). — Die wss. Lsg. des salzsauren Salzes gibt beim Erwärmen mit oder ohne HCl *Anthroxansäureamid*,  $C_8H_8O_2N_2$ , Nadelchen, aus W., F. 211—212° (von HELLER irrtümlich als Nitrosomandelsäurenitril angesehen) u. *Isatin*. — *Isatin- $\alpha$ -imid*,  $C_8H_6ON_2$  (I), aus salzsaurem Hydroxylaminomandelsäureamid mit Sodalsg. u. NaOH; goldgelbe Nadelchen, aus Bzl., F. 147—148° (Zers.); zeigt nicht die Indopheninrk.; l. in HCl mit intensiver gelbroter Farbe; spaltet sich beim Stehen der Lsg. in Isatin u.  $NH_3$ , desgl. beim Kochen mit W.; die anfangs tief

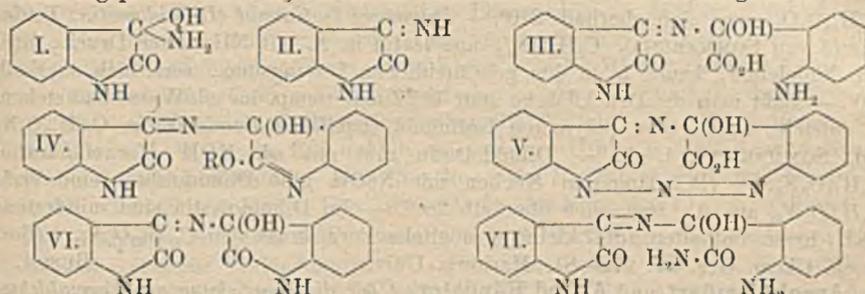


violette Lsg. in NaOH gibt bei gelindem Erwärmen oder längerem Stehen die gelbe Lsg. der Isatinsäure; zll. in organ. Lösungsm., unl. in Lg. — *Isatin- $\alpha$ -anilid*, aus Isatinimid u. Anilin; aus Bzl., F. 124—125°. — *Isatin- $\alpha$ -phenylhydrazon*,  $C_{11}H_{11}ON_3$ , ziegelrote Blättchen, aus A. + Pyridin, F. 222°; unl. in W., Ä., Lg.; wl. in Bzl., l. in h. A. — *Isatin- $\alpha$ -semicarbazon*,  $C_8H_8O_2N_4$ , orangefarbene Blättchen, aus verd. A., F. 235—236°; unl. in W., Bzl., Ä., Lg. — *Isatindioxim*,  $C_8H_7O_2N_3$ , gelbe Nadeln, aus W., F. 182—183° (Zers.); l. in k. A., wl. in Ä., unl. in Bzl. u. Lg. Gibt mit sd. HCl *Isatoxim*. — *Diacetylisatol- $\alpha$ -imid*,  $C_{12}H_{10}O_5N_2$  (II. oder III.), aus salzsaurem Hydroxylaminomandelsäureamid mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid; oder aus Isatinimid ebenso mit  $H_2SO_4$ ; gelbe Blättchen, aus Eg., verfärbt sich bei 200°, F. 224—225° (Zers.); unl. in W., A., Ä., Bzl., PAe., l. in h. Pyridin; wird durch sd. Säuren nicht verändert, ist empfindlich gegen NaOH; zeigt die Indopheninrk. — *Acetylisatolinimid*,  $C_{10}H_8O_2N_2$  (IV. oder V.), aus der Acetylverb. mit  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH oder Kochen mit Barytwasser; ziegelrote Prismen, aus Pyridin, verfärbt sich bei 240°, zers. sich bei 281—282°; unl. in A., Bzl.; l. in NaOH mit blutroter Farbe, wird durch HCl wieder abgeschieden; wird durch sd. NaOH unter Entw. von  $NH_3$  u. B. von Isatin zers. — Die Acetylierung des salzsauren Salzes nach HELLER (l. c.) in wss. Lsg. gibt N-Acetoxyisatin + Isatin, wobei das Verhältnis beider mit den Bedingungen der Acetylierung stark wechselt. — *o-Hydroxylaminobenzoensäure*,  $C_7H_7O_3N$ , aus *o-Nitrobenzaldehyd* mit  $NaHSO_3$  u. Behandeln

mit KCN; aus A. + Chlf., F. 142,5. — *N-Oxyisatin*, aus Anhydrohydroxylamino-mandelsäure in n. Sodalg. mit  $\text{KMnO}_4$ ; ll. in den üblichen Lösungsm. — *N-Oxyisatinphenylhydrazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , orangefelbe Blättchen, F. 213°. — Aus den Vers. geht hervor, daß die Umwandlung des zuerst entstandenen Red.-Prod. des Nitromandelsäurenitrils in Indolderiv. nicht zu einheitlichen Prodd. führt, sondern daß neben dem Isatin bezw. seinem Imid auch solche Prodd. entstehen, die als *N-Oxyderiv.* dieser Isatinverb. anzusehen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 964 bis 972.)

BUSCH.

**Arnold Reißert und Hans Hoppmann**, *Die Einwirkungsprodukte des Ammoniaks auf Isatin*. Vff. haben die von LAURENT (Journ. f. prakt. Ch. [2] 35. 108 [1845] etc.) u. SOMMARUGA (Monatshefte f. Chemie 1. 575 [1880] etc.) beschriebenen Einwirkungsprodd. von  $\text{NH}_3$  auf Isatin untersucht u. ihre Konst. aufgeklärt.



*Isatinammoniak* (I.), aus Isatin in absol. A. +  $\text{NH}_3$  unter Eiskühlung; die Lösungsfarbe geht dabei von Gelbrot über Dunkelrot nach Violett über, dann Aufhellung nach Gelbrot; sehr unbeständig; färbt sich an der Luft unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  gelbrot. —  $\beta$ -*Isatinimid* (*Imesatin*),  $\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}_2$  (II.), B. wie I., aber Einleiten von  $\text{NH}_3$  nur so lange, daß noch keine Krystallabscheidung erfolgt; gelbe, rechtwinklige Prismen, aus  $\text{NaOH} + \text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , F. 175–176°; l. in sd. W., ll. in A., l. in Ä., unl. in Bzl., Lg.; l. NaOH mit gelbroter Farbe, spaltet darin beim Stehen  $\text{NH}_3$  ab; wird durch Säuren auch in Isatin +  $\text{NH}_3$  gespalten. Ist beständiger als das in vorst. Ref. beschriebene  $\alpha$ -Isatinimid; spaltet mit sd. W. erst nach längerer Zeit  $\text{NH}_3$  ab; gibt in w. A. mit Anilin  $\beta$ -*Isatinanilid*, F. 225–226°. —  $\beta$ -*Isatinimidyl-o-aminomandelsäure* (*Imasatinsäure* oder *Isamsäure*),  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$  (III.), aus Isatin in alkoh. Suspension +  $\text{NH}_3$  unter Eiskühlung sehr lange oder aus Isatin mit starkem wss.  $\text{NH}_3$ , lange Zeit stehen lassend oder aus Isatin mit Salmiak u. Na-Acetat in sd. wss. Lsg. oder aus II. u. isatinsäurem Na in  $\frac{2}{1}$ -n. NaOH bei tagelangem Stehenlassen; rote, prismat. Krystalle, aus A., F. 164–165° (*Zers.*), ll. in A., Pyridin, wl. in Ä., fast unl. in Bzl., Lg.; l. in konz. Mineralsäuren mit tiefvioletter Farbe, die beim Verd. in Gelbrot übergeht; die Lsgg. in Alkalien sind rein gelb, beim Kochen keine Zers., beim längeren Stehen oder gelinden Erwärmen mit verd. Mineralsäuren Rückbildung von Isatin. — *Anilinsalz*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ , gelbe Kryställchen, F. 198°. — *Monobenzoylderiv.*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ , aus A., F. 188°; in h. W. l., ll. in A., wl. in Ä., Bzl., Lg., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit tiefblauer Farbe, die beim Verd. in Gelbrot umschlägt. — Läßt sich nicht in VI. überführen. —  $\beta$ -*Isatinimidyl-o-aminomandelsäureamid* (*Amasatin*, *Isamid*),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  (VII.), aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz von III. bei 170–175°; gelbe Krystalle, aus A., F. 193°; l. in konz. Mineralsäuren mit violetter Farbe; gibt bei der alkal. Verseifung III. zurück. —  $\beta$ -*Isatinimidyl-o-aminomandelsäureanilid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$ , aus III. mit Anilin im Wasserbade; gelbe Blättchen, aus A., F. 168°. —  $\beta$ -*Isatinimidyl- $\beta$ -dioxindol-O-alkyläther* (IV.); aus III. in dem betreffenden Alkohol mit HCl unter Eiskühlung; ll. in A., Aceton, wl. in Ä., unl. in Bzl., Lg. — *Methyläther*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ , hellgelbe Kryställchen, aus

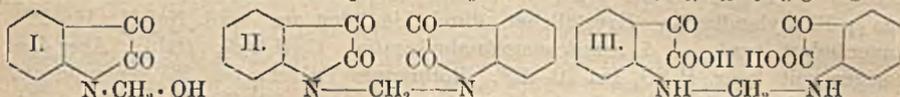
A., F. 186—187°. — *Äthyläther*,  $C_{18}H_{15}O_3N_3$ , gelbe Kryställchen, aus A., F. 197°. — *Propyläther*,  $C_{19}H_{17}O_3N_3$ , dunkelgelbe Kryställchen, aus A., F. 181°. — Werden durch NaOH leicht verseift. —  $\beta$ -*Isatinimidyl-o,N-azomandelsäure*,  $C_{16}H_{10}O_4N_4$  (V.), aus III. mit wss.  $NaNO_2$ ; F. ca. 140° (Zers.). —  $\beta$ -*Isatinimidyl-o,N-azoäthylmandelsäureäthylester*,  $C_{20}H_{18}O_4N_4$ , aus III. in A. mit Äthylnitrit; gelbe Krystalle, F. 214 bis 215°, zers. sich mit sd. Lösungsmm. —  $\beta$ -*Isatinimidyl-o,N-azoäthylmandelsäure*  $C_{18}H_{14}O_4N_4$ , aus dem Ester mit verd. NaOH; F. 195°. —  $\beta$ -*Isatinimidyl-o,N-azomandelsäureäthylester*,  $C_{18}H_{14}O_4N_4$ , aus dem Ester mit A. u.  $HCl$ -Gas; F. 214—215°. —  $\beta$ -*Isatinimidyl- $\beta$ -dioxindol (Imasatin)*,  $C_{16}H_{11}O_3N_3$  (VI.), als Nebenprod. bei der Darst. von III. nach LAURENT; aus Isatin +  $\beta$ -Isatinimid bei 145—150° oder mit sd. A.; sintert bei ca. 200°, F. 230°; wl. in den üblichen Lösungsmm.; l. in NaOH mit gelbbrauner Farbe; wird durch sd. Säuren oder Alkalien nicht gespalten. — *Benzoylderiv.*,  $C_{23}H_{15}O_4O_3$ , zers. sich oberhalb 240°. — *Polymeres Isatinimid (Diimidoisatin, Isatindiamid von SOMMARUGA)*,  $C_8H_8ON_2$ , aus Isatin in A. mit  $NH_3$  unter Druck; farblose Nadelchen, kaum l. in den gebräuchlichen Lösungsmm., zers. sich oberhalb 300°. — Läßt man die Druckflasche statt bei Zimmertemp. im sd. Wasserbad stehen, so entsteht neben dem polymeren Isatinimid *Oxydiimidodianoidsatin*,  $C_{16}H_{11}O_3N_6$  (vgl. SOMMARUGA, l. c.). — Diimidoisatin gibt mit sd. KOH *Monamidoisatin*,  $C_{16}H_{13}O_3N_3$ . — Bei längerem Kochen mit NaOH gibt Diimidoisatin eine Verb.  $C_{21}H_{30}O_7N_4$ , aus A., zers. sich oberhalb 280°. — Im Diimidoisatin sind mindestens 6  $NH_3$ -Reste enthalten, die kleinste mögliche Formel ist also  $C_{48}H_{30}O_6N_{18}$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 972—81. Marburg, Univ.)

BUSCH.

**Arnold Reißert und Alfred Händeler**, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf formylierte aromatische Amine und auf Isatin*. *Formylmethylendianilin*,  $C_{14}H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CHO) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus 2 Mol. Formanilid u. 1 Mol.  $CH_2O$  in verd. NaOH unter Abspaltung von Ameisensäure; farblose Nadeln aus Bzl., F. 93°; unl. in W., ll. in A., wl. in Bzl.; unl. in verd. HCl; l. in konz. HCl, wird + NaOH wieder unverändert abgeschieden; wird durch sd. NaOH in  $CH_2O$  Ameisensäure u. Anilin gespalten. Gibt bei der Red. mit Na-Amalgam Anilin, N-Methylanilin u. Ameisensäure. Als Nebenprod. entsteht *Anhydroformaldehydanilin*,  $C_{14}H_{11}ON_2$ , weiße Nadeln, aus Bzl., F. 139°. — *Formylbenzoylmethylendianilin*,  $C_{21}H_{18}ON_2$ , Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 119°; unl. in W., swl. in Ä., l. in A.,  $CH_3OH$ , Bzl. — *Formylmethylendianilin* gibt mit sd. wss. KCN-Lsg. Anilin, Anilinoessigsäureamid, Anilinoessigsäure u. Anilindiessigsäuremonamid. — *Anilinoacetamid*,  $C_8H_{10}ON_2$ , Blättchen, F. 141°. — *Anilindiessigsäuremonamid*,  $C_{10}H_{12}O_3N_2$ , F. 217°; swl. in W., A., Bzl., Aceton, l. in k. Soda. — Gibt mit sd. NaOH *Anilindiessigsäure*,  $C_{10}H_{11}O_4N$ , F. 150°. — *Formylmethylendi-o-toluidin*,  $C_{16}H_{18}ON_2$ , aus Formtoluid bei 50—60°; Nadeln, aus A., F. 108—109°; Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Anilinverb. — *Formylbenzoylmethylendi-o-toluidin*,  $C_{23}H_{22}O_2N_2$ , aus Bzl. + Lg., F. 130°. — *Formylmethylendi-p-toluidin*,  $C_{16}H_{18}ON_2$ , Nadeln, aus  $CH_3OH$ , F. 92—93°. — *Formylbenzoylmethylendi-p-toluidin*,  $C_{23}H_{22}O_2N_2$ , Nadeln, aus A., F. 120—121°.

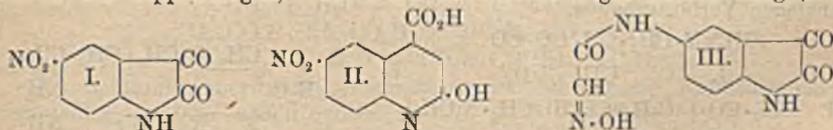
*N-Oxymethylisatin*,  $C_9H_7O_3N$  (I.), aus Isatin u.  $CH_2O$  beim Kochen äquimolekulärer Mengen in wss. Lsg.; rote Krystalle, aus  $CH_3OH$  oder Eg., F. 156—157°; ll. in w. W.,  $CH_3OH$ , A., Aceton, swl. in Ä., Bzl.; l. in k. NaOH mit gelber Farbe; spaltet beim längeren Kochen damit  $CH_2O$  ab u. gibt beim Ansäuern Isatin zurück. Gibt mit thiophenhaltigem Bzl. u.  $H_2SO_4$  eine tiefbraune Lsg. — *Oxim*,  $C_9H_7O_3N_2$ , rotgelbe Nadelchen, aus A., F. 138° (Zers.). — *Phenylhydrazon*,  $C_{15}H_{13}O_3N_3$ , orange-gelbe Nadeln, aus Eg.; F. 180—181°. — *N-Acetoxy-methylisatin*,  $C_{11}H_9O_4N$ , orange-gelbe Blättchen, aus A., F. 112—113°, l. in h. W.,  $CH_3OH$ , Bzl., Eg.; l. in k. NaOH unter Abspaltung von  $CH_3 \cdot COOH$ . — *N-Benzoxy-methylisatin*,  $C_{16}H_{11}O_4N$ , gelbe Nadeln, aus A., F. 124—125°; wl. in h. W., ll. in A.,  $CH_3OH$ , Bzl., Eg.; k. NaOH spaltet Benzoesäure ab. — *N,N'-Methylendiisatin*,  $C_{17}H_{10}O_4N_2$  (II.), B. als Neben-

prod. bei der Darst. von I. oder bei längerem Kochen von Isatin mit  $\text{CH}_2\text{O}$  oder beim Kochen von I. mit W.; unl. in W. u. den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. mit Ausnahme von Eg.; aus Eg. gelbes Krystallpulver, zers. sich bei  $287^\circ$ ; zeigt Indopheninkrk.; l. in k. NaOH u. h. Soda mit gelber Farbe, beim Ansäuern wird sie nicht unverändert abgeschieden, sondern in das Hydrat übergeführt. Die alkal. Lsg. gibt beim Ansäuern u. Kochen Isatin u.  $\text{CH}_2\text{O}$ . — *Methylendüisatinindioxim*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ , grünelbe



Krystalle, aus W. oder stark verd. A., F.  $230-231^\circ$  (Zers.); II. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , l. in h. W., kaum l. in Bzl. — *Methylendüisatinphenylhydrazon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3$ , zers. sich bei  $289$  bis  $290^\circ$ ; fast unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmm. — *Methylendüisatinhydrat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus eiskalter, kongosaurer Lsg. von Isatinsäure +  $\text{CH}_2\text{O}$ ; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmm., desgl. in h. Soda; l. in NaOH mit tieferer Farbe, die sich allmählich nach Gelb aufhellt; färbt sich gegen  $230^\circ$  dunkel, zers. sich bei  $262-264^\circ$ . — *Monoxim*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$ , grünelbe Nadeln, aus HCl-haltigem W., F.  $208^\circ$ ; l. in h. W. u. A., fast unl. in Ä. u. Bzl. — Gibt mit der 20fachen Menge sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  Methylendüisatin. — Die Entstehung des Hydrats verläuft wahrscheinlich über III. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 989—96. Marburg, Univ.) Busch.

W. Borsche, Hildegard Weusmann und A. Fritzsche, *Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen. V. Über Nitroisatine*. (IV. vgl. BORSCHÉ u. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2844; C. 1922. I. 273.) *5-Nitroisatin* (I), dargestellt nach LIEBERMANN u. KRAUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2501 [1907]), weicht in mancher Beziehung vom Isatin ab. Zwar läßt es sich — analog diesem — zu II. kondensieren, aber nicht methylieren. Während *Isatoxim* durch Dest. in *o-Aminobenzonitril* übergeht, reagiert *5-Nitroisatoxim* nicht entsprechend u. gibt auch bei der Dest. mit  $\text{PCl}_5$  nicht das zu erwartende 2-Cyan-4-nitrophenylisocyanat. Weiter läßt sich das Hydrazon von I. nicht in *5-Nitrooxindol* überführen. Das bekannte Nitrooxindol ist die 6-Nitroverb., denn mit  $\text{HNO}_2$  liefert es ein vom *5-Nitroisatoxim* verschiedenes Oxim. — Zur Sicherstellung der Konst. wurde I. nach dem Verf. von SANDMEYER (Helv. chim. Acta 2. 234; C. 1919. III. 491) aus *p-Nitranilin* zu synthetisieren versucht, aber der Ringschluß des *Isonitrosoacet-p-nitranilids* stieß — ebenso wie bei der *o*- u. *m*-Verb. — auf Schwierigkeiten. — Desgleichen führte die Übertragung dieses Verf. auf das *p*-Phenylendiamin noch nicht bis zur doppelseitigen, sondern erst bis zur einseitigen Isatinbildung (III).

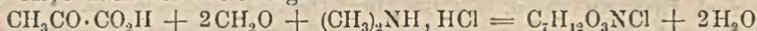


*5-Nitroisatinsäureoxim*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$ . Aus I. mit  $\text{NH}_2\text{OH}$ , HCl u.  $2\%$ ig. NaOH (Wasserbad). K. Lsg. mit Essigsäure fällen. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 209 bis  $210^\circ$ . — *5-Nitroisatoxim*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3$ . Ebenso, aber die h. Lsg. mit HCl ansäuern u. erhitzen. Intensiv gelbe Nadeln aus A., F. ca.  $225^\circ$  (Zers.). — *5-Nitroisatinhydrazon*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$ . Mit  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadeln aus A., Zers. oberhalb  $300^\circ$ . — *6-Nitro-2-oxycinchoninsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$  (II). Aus I. u. Malonsäure in Eg. (2 Stdn. Wasserbad, 6 Stdn.  $120^\circ$ ). Hellgelbe Nadelchen aus W., F. über  $300^\circ$ , swl. — *1-Methyl-5-nitroisatin*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ . Durch Nitrieren von *N*-Methylisatin. Gelbrote Blättchen aus  $50\%$ ig. Essigsäure, F.  $203^\circ$ . (Nebenprod.: hellgelbe Nadeln aus A., F.  $166-167^\circ$ ). — *Hydrazon*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3$ . Gelbe Nadeln aus A., F.  $210^\circ$  (Zers.). — *o-Aminobenzonitril*. Durch Dest. von *Isatoxim*. Kp.  $262-263^\circ$ , F.  $50^\circ$ . —

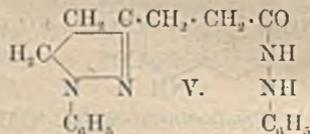
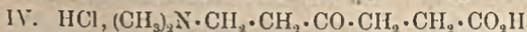
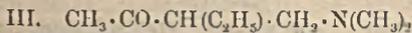
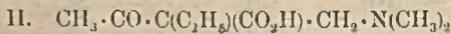
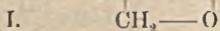
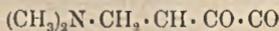
6-Nitroisatoxim,  $C_8H_5O_4N_3$ . Aus 6-Nitrooxindol in A. mit  $NaNO_2$ -Lsg. u. HCl. Hellbraune Blättchen aus A., F. 238—239°. — Isonitrosoacet-p-nitranilid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$ . Aus p-Nitranilin,  $NH_2OH$ -Lsg. u. Chloralhydrat in sd. W. Gelbliche Kryställchen aus verd. A., F. 204—206°. — m-Verb., gelbliche Nadelchen aus verd. A., F. 181°. — o-Verb., gelbe Nadeln aus W., F. 142°. Ausbeute sehr gering. — Diisonitrosoacet-p-phenylendiamin,  $C_{10}H_7(NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH)_2$ . Analog aus p-Phenylendiamin. Kryställchen durch Umfällen aus verd. NaOH, bis 285° unverändert, unl. — 5-[Isonitrosoacetamino]-isatin,  $C_{10}H_7O_4N_3$  (III). Aus dem vorigen mit konz.  $H_2SO_4$  bei 70—80°. Rotbraunes Pulver, bis 285° unverändert, wl. außer in Alkali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1149—52. Göttingen, Univ.) Lt.

**Fritz Mayer**, Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn Wilhelm Wiechowski. Über die Muttersubstanz des Indischgelb. Die von WIECHOWSKI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 97. 462; C. 1923. III. 394) für das Mangin u. das Euxanthinsäurehydrat angegebenen Formeln können mit Hinblick auf die sicher gestellte Konst. des Euxanthons u. der Euxanthinsäure (vgl. NEUBERG u. NEIMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 134; C. 1905. I. 1086) nicht zu Recht bestehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 101. 383—85. Univ. Frankfurt.) GUGGENHEIM.

**C. Mannich** und **M. Bauroth**, Über eine Synthese von Aminoketosäuren. Die Übertragung der von MANNICH u. Mitarbeitern (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 356. 3510; C. 1922. I. 742. 1923. I. 338) ausgearbeiteten Synthese von  $\beta$ -Ketobasen auf  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Ketosäuren, in der Absicht, Aminoketosäuren zu gewinnen, lieferte in jedem der 3 Fälle ein anderes Ergebnis. Brenztraubensäure gibt mit  $(CH_3)_2NH$ , HCl u.  $CH_2O$  nach der Gleichung:



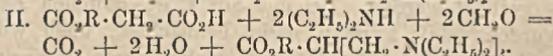
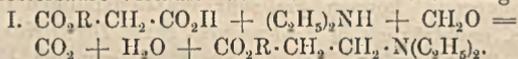
das Chlorhydrat einer Base, der Formel I. zugeschrieben wird, die aber wegen großer Empfindlichkeit weder selbst noch als Oxim oder Semicarbazon isoliert werden konnte. Durch Red. geht das Chlorhydrat in das des sek. Alkohols über; bei der Oxydation entsteht nur Oxalsäure. —  $\alpha$ -Äthylacetessigsäure liefert die  $\beta$ -Ketobase III. infolge  $CO_2$ -Abspaltung aus der als Zwischenprod. zu denkenden Aminoketosäure II. Die Rk. dürfte eine brauchbare Synthese für 1,3-Ketobasen vorstellen. — Aus Lävulinsäure wurde das Chlorhydrat IV. der erwarteten Aminoketosäure gewonnen, die selbst gegen Alkali sehr empfindlich ist (Abspaltung von  $(CH_3)_2NH$ ). Aus der Oxydation mit  $HNO_3$  zu Bernsteinsäure ergibt sich die Konst. Mit Phenylhydrazin liefert IV. unter Abspaltung von  $(CH_3)_2NH$  eine Verb., die Vff. als das Pyrazolinderiv. V. ansehen. — In allen Fällen werden mit Piperidin an Stelle von  $(CH_3)_2NH$  die analogen Verbb. erhalten.



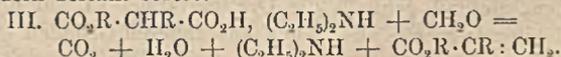
Chlorhydrat des  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -methylol- $\gamma$ -dimethylamino-n.-buttersäurelactons,  $C_7H_{12}O_3NCl$  (I). Aus mol. Mengen Brenztraubensäure,  $(CH_3)_2NH$ , HCl, u. 35%ig.  $CH_2O$ -Lsg. (Wasserbad). Nach Isolierung der I. Krystallmenge wird nochmals mit  $CH_2O$  erhitzt. (Nebenprod.: Säure  $C_{15}H_{14}O_{10}$ , F. ca. 225° [Zers.], wl. in W.) Körnige Krystalle aus HCl-haltigen W., F. 168° (Zers.), l. in sd. A., unl. in Aceton. Wird von w. NaOH unter B. von  $(CH_3)_2NH$  zers. — Pikrat,  $C_{13}H_{11}O_{10}N_4$ . Nadeln aus A., Zers. bei ca. 147°. — Chlorhydrat des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylol- $\gamma$ -dimethylamino-n.-buttersäurelactons,  $C_7H_{11}O_3NCl$ . Aus I. mit Sn u. HCl. Krystalle aus W., F. 190°, sl. in W., swl. in A., Aceton. Zers. mit Alkali wie oben. — Chlorhydrat des  $\alpha$ -Oxo-

$\beta$ -methylol- $\gamma$ -*N*-piperidino-*n*-buttersäurelactons,  $C_{10}H_{16}O_3NCl$ . Krystalle aus W., F. ca.  $180^\circ$  (Zers.), ll. in W., h. A., unl. in Aceton. — Pikrat,  $C_{10}H_{16}O_3N_4$ . Hellgelbe Nadeln, F.  $147^\circ$  (Zers.). — Chlorhydrat des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylol- $\gamma$ -*N*-piperidino-*n*-buttersäurelactons,  $C_{10}H_{16}O_3NCl + H_2O$ . Blättchen aus verd. A. + Aceton, die bei ca.  $100^\circ$  sintern, bei ca.  $135^\circ$  aufschäumen u. sich bei  $195^\circ$  zers. Ll. in W., A., wl. in Aceton. — 1-Dimethylamino-2-äthylbutanon-3,  $C_8H_{17}ON$  (III.). Aus mol. Mengen  $\alpha$ -Äthylacetessigsäure (erhalten durch 3-tägige Behandlung des Esters mit KOH bei Zimmertemp.),  $(CH_3)_2NH$ , HCl u.  $CH_2O$ -Lsg. bei Zimmertemp. Dabei entweicht  $CO_2$ . Das Gemisch wird durch konz. HCl stets schwach sauer gehalten. Schließlich wird etwas Öl mit Ä. entfernt, eingedampft u. mit KOH gefällt. Aminartig riechende Fl., Kp.<sub>14</sub>  $62-64^\circ$ , l. in W. unter Erwärmung. — Chlorhydrat,  $C_8H_{15}ONCl$ . Schuppen aus Aceton, F.  $131^\circ$ , sll. in W., A., hygroskop. — Pikrat, gelbe Blättchen. — Chlorhydrat des Oxims,  $C_8H_{10}ON_2Cl$ . Aus A., F.  $178^\circ$ . — Jodmethylat,  $C_6H_{10}ONJ$ . Tafeln aus A., F.  $146^\circ$ . — 1-*N*-Piperidino-2-äthylbutanon-3,  $C_{11}H_{21}ON$ . Aminartig riechende Fl., Kp.<sub>15</sub>  $108-110^\circ$ , ll. in A., wl. in W. — Chlorhydrat,  $C_{11}H_{20}ONCl$ . Schuppen aus Aceton, F.  $136^\circ$ , ll. in W., A. — Pikrat, gelbe Nadeln, F.  $134^\circ$ . — Chlorhydrat des Oxims,  $C_{11}H_{23}ON_2Cl$ . Aus A., F.  $200^\circ$ . — Jodmethylat,  $C_{12}H_{24}ONJ$ . Prismen aus A., F.  $119-120^\circ$ . —  $\epsilon$ -Dimethylamino- $\gamma$ -oxo-*n*-capronsäurechlorhydrat,  $C_8H_{16}O_3NCl$  (IV.). Aus Lävulinsäure,  $(CH_3)_2NH$ , HCl u. Paraformaldehyd ohne Verdünnungsmittel ( $110^\circ$ ,  $\frac{1}{2}$  Stde. im Vakuum), Lösen der M. in A., Füllen mit Aceton. Blättchen aus wenig A. von stark saurer Rk., F.  $119-120^\circ$ , ll. in W., A., Eg., unl. in Aceton. — Pikrat, gelbe Tafeln aus A., F.  $140-143^\circ$ . — Chlorhydrat des Semicarbazons,  $C_8H_{10}O_3N_4Cl$ . Enthält 1 Mol.  $H_2O$ . Zers. gegen  $165^\circ$ . — 1-Phenylpyrazolin-3-propionsäurephenylhydrazid,  $C_{18}H_{20}ON_4$  (V.). Aus IV. u. Phenylhydrazin (Wasserbad, 10 Stdn.). Hellbraune Blättchen aus A., F.  $150^\circ$ , unl. in W., verd. Säure, Alkali, ll. in w. A., Aceton, wl. in Chlf., Bzl., Essigester. —  $\epsilon$ -*N*-Piperidino- $\gamma$ -oxo-*n*-capronsäurechlorhydrat,  $C_{11}H_{20}O_3NCl$ . Blättchen aus A., F.  $145-146^\circ$ , ll. in W. mit saurer Rk. Gibt mit Phenylhydrazin unter Verlust von Piperidin ebenfalls V. — Chlorhydrat des Semicarbazons,  $C_{12}H_{20}O_3N_4Cl$ . Nadeln aus  $70\%$ ig. A., Zers. gegen  $190^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1108-15.) LINDENBAUM.

C. Mannich und K. Ritsert, Über die Kondensation von malonestersaurem Diäthylamin und Formaldehyd. (Vgl. MANNICH u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1368. 55. 3486; C. 1920. III. 619. 1923. I. 334.) Die Einw. von  $(C_2H_5)_2NH$  u.  $CH_2O$  auf Malonestersäure verläuft nach den beiden Gleichungen:



Bei monosubstituierten Malonestersäuren ist das primäre Kondensationsprod. nicht faßbar, sondern zerfällt sofort:

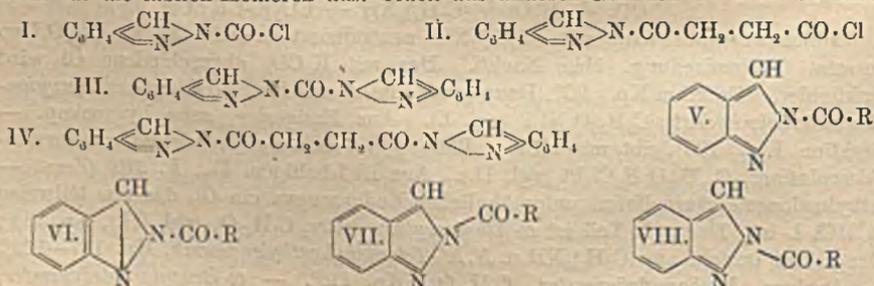


Malonestersäure wird mit  $(C_2H_5)_2NH$  neutralisiert u. mit  $30\%$ ig.  $CH_2O$ -Lsg. versetzt (Kältemischung, über Nacht). Das mit  $K_2CO_3$  abgeschiedene Öl wird fraktioniert. Fraktion Kp.<sub>15</sub>  $95^\circ$  (Hauptprod.) liefert mit HCl  $\beta$ -Diäthylaminopropionsäureesterchlorhydrat,  $C_9H_{20}O_2NCl$  (vgl. I.). Aus Essigester, sehr hygroskop. — Fraktion Kp.<sub>15</sub>  $135^\circ$  gibt mit HCl u.  $PtCl_4$   $\beta, \beta'$ -Bisdiäthylaminoisobuttersäureesterchloroplatinat,  $C_{14}H_{32}O_2N_2ClPt$  (vgl. II.). Aus HCl-haltigem W., F.  $210^\circ$  (Zers.) — Äthylmalonestersäure liefert unter ähnlichen Bedingungen ein Öl, das nur teilweise in HCl l. ist. Der unl. Teil ist  $\alpha$ -Äthylacrylsäureester,  $C_7H_{12}O_2$  (vgl. III.), Kp.  $133^\circ$ . Der l. Teil besteht aus  $(C_2H_5)_2NH$  u. *N, N'*-Tetraäthylmethylendianin, Kp.  $167-169^\circ$ . — Analog: Methacrylsäureester,  $C_6H_{10}O_2$ , Kp.  $118^\circ$ . —  $\alpha$ -Benzylacrylsäureester,

$C_{12}H_{14}O_2$ , Kp.<sub>15</sub> 134°. Säure, F. 68°. —  $\alpha$ -Allylacrylsäureester,  $C_9H_{12}O_2$ , Kp.<sub>10</sub> gegen 60°. Säure, Kp. 159—161°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1116—18. Frankfurt a. M., Univ.) LINDENBAUM.

A. Leulier, Darstellung eines Monochlorderivates des Antipyrens. Monochlorantipyryn,  $C_{11}H_{11}ON_2Cl$ , wurde, wenn auch bei weiten nicht quantitativ, durch Behandeln von Antipyryn mit stark lackmusalkal. NaClO-Lsg. gewonnen. Schwachgelb, krystallin. (aus sd. W.), F. 123—124° (Block MAQUENNE), wl. in k. W., l. in k. 95%ig. A., viel weniger l. in Ä. Wss. Lsg. wird rot mit  $FeCl_3$ , grün mit  $KNO_3 + CH_3 \cdot CO_2H$ . (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 447—49.) SPIEGEL.

K. v. Auwers und H. G. Allardt, Über stabile und labile Acylderivate des Indazols. Im Anschluß an frühere Arbeiten (v. AUWERS u. SCHAICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1738; C. 1921. III. 1240) haben Vf. weitere 2-Acy lindazole untersucht, um etwa vorhandene Beziehungen zwischen der Natur der Säurereste u. dem Beständigkeitsgrad der betr. Indazylderiv. festzustellen. Die labilen Verb. konnten jetzt sehr bequem aus dem freien Indazol in Ä. u. dem Säurechlorid bei tiefer Temp. erhalten werden. Ebenso entstehen aus Indazolsilber zunächst die labilen, aus dem Na-Salz dagegen sogleich die stabilen Säurederiv. Leitet man unter Druck HCl in die trockene äth. Lsg. eines 2-Acy lindazols ein, so werden die labilen Formen fast ausnahmslos sofort verseift (Abscheidung von salzsaurem Indazol), während die stabilen Isomeren nicht angegriffen werden. Bei Indazyverb. einfacher aliph. Säuren nimmt die Beständigkeit der labilen Formen mit wachsender Länge der Kette ab; ähnlich scheinen Verzweigung u. Doppelbindung zu wirken. Negative Substituenten scheinen bei den Deriv. aliph. Säuren die Beständigkeit der labilen Formen sehr stark herabzusetzen. Bei arom. Säuren ist nicht nur Natur, sondern auch Stellung der Substituenten von Einfluß. Beim *o*-Nitrobenzoylindazol ist die labile Form extrem beständig, beim *m*-Deriv. sehr labil, beim *p*-Isomeren von mittlerer Beständigkeit. Auch das *o*-Nitrobenzoyl-5-bromindazol ist sehr beständig u. das sehr labile Zimtsäurederiv. des Indazols wird durch Eintritt einer *o*-Nitrogruppe ziemlich haltbar. Dagegen ist die gleiche Substitution im Phenylacetylindazol ohne merklichen Einfluß. Auch die Diindazylderiv. zweibas. Säuren können in isomeren Formen auftreten. Die stabilen Formen entstehen aus Phosgen oder Succinylchlorid mit Indazol, die labilen Formen bei vorsichtiger Umsetzung mit Indazolsilber. Letztere lagern sich leicht in die stabilen Formen um. Als Zwischenprodd. können die sehr reaktionsfähigen Chloride I. bzw. II. isoliert werden u. nachträglich in Kohlensäure- bzw. Bernsteinsäure-diindazylylid (III. bzw. IV.) übergeführt werden. Bei den aus I. gewonnenen Estern der Indazol-2-carbonsäure wurden labile Formen nicht beobachtet, doch wurde das Anilid in zwei Formen erhalten. Von Amid konnte bisher nur eine Form erhalten werden. Vf. erörtern die Frage, ob die Isomerie der 2-Acy lindazole räumlicher Natur ist. Der spektrochem. Befund schließt die Dreiringformel VI. für die stabilen u. erst recht für die labilen Isomeren aus. Auch aus anderen Gründen erscheint Struktur-



isomerie im Sinne der Formeln V. u. VI. ausgeschlossen. Möglich erscheint Raumisomerie im Sinne der Formeln VII. u. VIII. Da aber nach unveröffentlichten Verss. von Meisenheimer die 1-Acy lindazole nicht die diesen Namen entsprechende Konst. besitzen, so könnten vielleicht die in der vorliegenden Arbeit behandelten Acylderivv. strukturisomere 1- u. 2-Verbb. darstellen.

Versuche. *stab. 2-n-Butyrylindazol*,  $C_{11}H_{12}ON_2$ . Prismen aus PAe., F. 61°,  $Kp_{15}$  150°, ll. in den meisten Lösungsmn. — *lab. 2-n-Butyrylindazol*, Prismen aus Ä. oder PAe., F. 86—87°, schwerer l. — *stab. 2-Isobutyrylindazol*,  $C_{11}H_{12}ON_2$ . Gelbliches Öl,  $Kp_{11}$  132°. — *lab. 2-Isobutyrylindazol*. Öl. — *stab. 2-Isovalerylindazol*,  $C_{12}H_{14}ON_2$ . Öl,  $Kp_{11}$  148—150°. — *lab. 2-Isovalerylindazol*. Nadelchen, F. ca. 64°, sl. — *stab. 2-Crotonylindazol*. F. 78—80°. — *lab. 2-Crotonylindazol*,  $C_{11}H_{10}ON_2$ . Krystalle, F. 102°, sehr hygroskopisch. — *stab. 2-Allylacetylindazol*,  $C_{13}H_{16}ON_2$ . Öl,  $Kp_{10}$  168—170°. — *stab. 2-Chloracetylindazol*,  $C_9H_9ON_2Cl$ . Monokline Prismen aus Ä. oder PAe., F. 82—83°,  $Kp_{10}$  162°. — *stab. 2-Dichloracetylindazol*,  $C_9H_8ON_2Cl_2$ . Nadeln aus PAe., F. 80—82°, ll. in Ä., Bzl., Eg.,  $Kp_{13}$  168—170°. — *stab. 2-Trichloracetylindazol*,  $C_9H_5ON_2Cl_3$ . Prismen aus PAe. oder Ä., F. 116—117°, ll. in Bzl. — *stab. 2-Cyanacetylindazol*,  $C_{10}H_7ON_3$ . Krystalle aus Bzl., Eg. oder  $CH_3OH$ . F. 164—165°. — *stab. 2-Bromacetylindazol*,  $C_9H_9ON_2Br$ . Nadelchen aus  $CH_3OH$ , Ä. oder PAe., F. 73—74°. — *stab. 2- $\alpha$ -Brompropionylindazol*,  $C_{10}H_9ON_2Br$ . Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 65—66°, ll. in Bzl. — *stab. 2-o-Nitrobenzoylindazol*,  $C_{14}H_9O_3N_3$ . Derbe Krystalle aus Bzl., Nadeln aus A., F. 186—187°, ll. in Aceton u. Chlf., swl. in Ä.,  $Kp_{13}$  253—254°. — *lab. 2-o-Nitrobenzoylindazol*. Hellgrünlichgelbe Nadeln aus Ä., A., Bzl. oder Eg., F. 141—142°. Bei 2 mm fast unverändert destillierbar. — *stab. 2-m-Nitrobenzoylindazol*. Derbe Krystalle aus Bzl., Nadeln aus Ä., F. 134°. — *lab. 2-m-Nitrobenzoylindazol*. F. ca. 142—144°, sehr unbeständig. — *stab. 2-p-Nitrobenzoylindazol*. Nadeln aus Bzl., A. oder Eg., F. 164—165°. — *lab. 2-p-Nitrobenzoylindazol*. Grüngelbe Nadeln aus Ä., F. im vorgewärmten Bad 137—138°; erstarrt wieder u. schm. dann bei 165°, ll. in Bzl. u. Eg. — *stab. 2-o-Nitrobenzoyl-5-bromindazol*,  $C_{14}H_8O_3N_3Br$ . Prismen aus Eg., F. 186—187°, ll. in Bzl. — *lab. 2-o-Nitrobenzoyl-5-bromindazol*. Gelblichgrüne Nadeln u. Schuppen aus Ä., F. 189°. — *stab. 2-o-Chlorbenzoylindazol*,  $C_{11}H_9ON_2Cl$ . Prismen aus  $CH_3OH$ , PAe., Eg. oder Bzl., F. 99°. — *lab. 2-o-Chlorbenzoylindazol*. Gelbliche Nadelchen aus PAe., F. 76—77°, ll. in Ä. u.  $CH_3OH$ . — *stab. 2-Phenylacetylindazol*,  $C_{15}H_{12}ON_2$ . Nadeln aus PAe. oder  $CH_3OH$ , F. 67—68°, ll. in Bzl., zwl. in Ä. — *lab. 2-Phenylacetylindazol*. Prismen aus PAe., F. 106—108°, weniger l. — *stab. 2-o-Nitrophenylacetylindazol*,  $C_{15}H_{11}O_3N_3$ . Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 124—125°, ll. in Bzl., wl. in Ä. — *lab. 2-o-Nitrophenylacetylindazol*. Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 107—108°. — *stab. 2-Cinnamoylindazol*,  $C_{16}H_{12}ON_2$ . Nadelchen aus PAe., F. 120—121°, ll. in den meisten Mitteln. — *lab. 2-Cinnamoylindazol*. Nadelchen, F. ca. 152—156°. — *stab. 2-o-Nitrocinnamoylindazol*,  $C_{16}H_{11}O_3N_3$ . Nadelchen aus Bzl. oder Aceton, F. 185—187°, swl. in Ä. — *lab. 2-o-Nitrocinnamoylindazol*. Grüngelbe Nadelchen aus Aceton, F. 156 bis 157,5°, wl. in den meisten Mitteln.

*Indazol-2-carbonsäurechlorid*,  $C_8H_5ON_2Cl$  (I). Nadeln aus Ä. oder PAe., F. 73 bis 74°, ll. in Bzl. u. Eg. — *Indazol-2-carbonsäureamid*,  $C_8H_7ON_3$ . Nadelchen aus A., F. 167°, l. in Ä., Bzl. u.  $CH_3OH$ . — *Kohlensäure-2,2'-diindazyliid*,  $C_{15}H_{10}ON_4$  (III). Nadeln aus Bzl., Bzn. oder Ä., F. 137—138°. Die *labile Form* schm. bei 149—151°. — *stab. 2-Indazolcarbonsäureanilid*,  $C_{14}H_{11}ON_3$ . Derbe Krystalle aus Bzn., Ä. oder  $CH_3OH$ , F. 104—105°. — *lab. Indazol-2-carbonsäureanilid*. Nadelchen aus Bzl., Ä. oder PAe., F. 105—106°. — *stab. Bernsteinsäure-2,2'-diindazyliid*,  $C_8H_4O_2N_4$  (IV). Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 159°, ll. in h. Eg., wl. in Ä. — *lab. Bernsteinsäure-2,2'-diindazyliid*. Grünlichgelbe Nadeln, F. 140°. — *Bernsteinsäure-2-monoindazyliidchlorid* (II). Nicht rein erhalten. — *Bernsteinsäure-2-mono-*

indazyliid,  $C_{11}H_{10}O_3N_2$ . Nadelchen aus Bzl., F. 146—147°, ll. in Aceton, zwl. in Bzl. u. Ä. — *stab. 2-p-Toluolsulfurylindazol*,  $C_{14}H_{12}O_2NS$ . Derbe Krystalle aus Bzn., ll. in A., Ä., Bzl. — *lab. 2-p-Toluolsulfurylindazol*. Sechseckige Krystalle aus Ä., F. 104—105°, ll. in A. u. Bzl., zwl. in Ä. — *Indazol-2-carbonsäurephenylester*, F. 91°. — *Indazol-2-carbonsäure-o-nitrophenylester*,  $C_{11}H_9O_4N_3$ . Verwachsene Nadeln aus  $ClC_4$ , F. 97—98°, ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in Ä. Liefert bei der Dest. im Vakuum ein *Nitrophenylindazol*,  $C_{13}H_9O_2N_3$ . Nadeln aus A., F. 153—154°, ll. in Aceton, zwl. in A. u. Bzl., wl. in Ä. — *Indazol-2-thiocarbonsäure-p-tolyester*,  $C_{15}H_{12}ON_2S$ . Nadeln, F. 123°, ll. in Bzl., zwl. in Ä. — *2-Pikrylindazol*,  $C_{13}H_7O_6N_5$ . Goldglänzende rhomb. Platten aus Bzl., F. 208—210°, ll. in Aceton, wl. in A., Ä., Bzl.

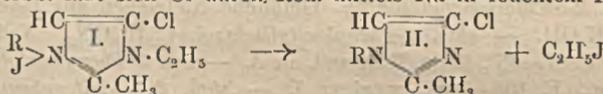
Indazolderivate	t	$D_4^t$	$n_{D, 20}^t$	$E_{\Sigma}^t$	$E_{\Sigma}^t \frac{\beta - \alpha}{\gamma}$
2-Acetyl-, <i>stab.</i> . . . . .	16,8	1,1886	1,58955	+ 0,79	+ 38
„ „ <i>lab.*)</i> . . . . .	18,7			+ 1,41	+ 76
2-Chloracetyl-, <i>stab.</i> . . . . .	99,6	1,2636	1,57393	+ 0,90	+ 41
2-n-Butyryl-, <i>stab.</i> . . . . .	33,5	1,1090	1,55854	+ 0,71	+ 36
„ „ <i>lab.*)</i> . . . . .	12,85			+ 1,45	+ 76
2-Isobutyryl-, <i>stab.</i> . . . . .	12,8	1,1136	1,56534	+ 0,87	+ 37
„ „ <i>lab.</i> . . . . .	13,0	1,1159	1,57671	+ 1,25	+ 56
2-Isovaleryl-, <i>stab.</i> . . . . .	16,3	1,0879	1,55466	+ 0,77	+ 39
2-Allylacetyl-, <i>stab.</i> . . . . .	22,6	1,1172	1,57070	+ 0,63	+ 41
2-Acetyl-3-äthyl-, <i>stab.</i> . . . . .	51,5	1,0951	1,55639	+ 0,97	+ 40
2-Acetyl-6-methyl-, <i>stab.</i> . . . . .	4,95	1,1623	1,58676	+ 0,88	+ 40
2-Propionyl-5-methyl-, <i>stab.</i> . . . . .	100,0	1,0544	1,53682	+ 1,21	+ 47
„ „ <i>lab.</i> . . . . .	99,4	1,0505	1,55099	+ 1,94	+ 84

\*) In Chinolin.

(LIEBIGS Ann. 438. 1—33. Marburg, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

J. Sarasin und E. Wegmann, *Über die quaternären Salze der Imidazole*. II. (I. vgl. SARASIN, *Helv. chim. Acta* 6. 370; C. 1923. III. 143.) Die quaternären Salze des 1-Äthyl-2-methyl-5-chlorimidazols (I.) werden durch Vakuumdest. unter Abspaltung von  $C_2H_5$ -Halogen in 1-Alkyl-2-methyl-4-chlorimidazole (II.) umgewandelt. Aus diesen Verbb. läßt sich Cl durch Red. mittels Na in feuchtem Ä. eliminieren.

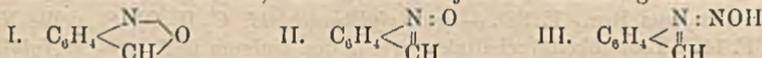


Versuche. *Quaternäre Salze des 1-Äthyl-2-methyl-5-chlorimidazols*: Jodmethylat, aus A. + Ä. F. 202—203°. — Jodäthylat, F. 142—143°. — Jodpropylat, F. 108 bis 109°. — Jodisoamylat, F. 133—134°. — Alle Salze sind an Luft beständig, l. in W. u. A., unl. in Bzl. u. Ä. — *Nachstehende Verbb. wurden durch Dest. der Verbb. vom Typus I bei 240° (12 mm) erhalten*: 1,2-Dimethyl-4-chlorimidazol (II. R =  $CH_3$ ), aus Bzl. + PAc. F. 93—94°, Kp. 258—260°, l. in W., A., Ä., Bzl., wl. in PAc.; Pikrat,  $C_8H_7N_2Cl$ ,  $C_9H_9O_2N_3$ , aus A. F. 167—168°; mit  $C_2H_5$ -J wird I (R =  $CH_3$ ) regeneriert; mit Na in Ä. + wenig A. entsteht 1,2-Dimethylimidazol, Kp. 205 bis 206°, Pikrat aus A. F. 179—180°. — 1-Äthyl-2-methyl-4-chlorimidazol,  $C_9H_9N_2Cl$  (II. R =  $C_2H_5$ ), Kp. 263—265°, wl. in W., l. in organ. Mitteln; Pikrat aus A. F. 154—155°; durch Red. entsteht 1-Äthyl-2-methylimidazol, Kp. 212—213°; Pikrat F. 168—169°. — 1-Propyl-2-methyl-4-chlorimidazol,  $C_{11}H_{11}N_2Cl$  (II. R =  $C_3H_7$ ), Kp. 135—137°, wl. in W., l. in organ. Mitteln; Pikrat aus A. F. 152—153°; durch Red. entsteht 1-Propyl-2-methylimidazol,  $C_{11}H_{13}N_2$ , Kp. 222—223°; Pikrat aus A. F. 142 bis 143°. — 1-Isobutyl-2-methyl-4-chlorimidazol,  $C_8H_{13}N_2Cl$  (II. R =  $C_4H_9$ ), Kp. 144—146°, wl. in W.; Pikrat F. 141—142°. — 1-Isobutyl-2-methylimidazol,  $C_8H_{14}N_2$ , Kp. 225—226°; Pikrat aus A. F. 151—152°. — 1-Isoamyl-2-methyl-4-chlorimidazol,

$C_9H_{15}N_2Cl$  (II. R =  $C_2H_{11}$ ), Kp.<sub>12</sub> 153—155°; Pikrat aus A. F. 120—121°; unl. in W., l. in organ. Mitteln. — *1-Isoamyl-2-methylimidazol*,  $C_9H_{10}N_2$ , Kp. 242—243°; Pikrat aus A. F. 148—149°, Verh. gegen Lösungsm. wie voriges. — *1-Äthyl-2-methyl-4-nitro-5-chlorimidazol*,  $C_9H_8O_2N_3Cl$ , durch Überführen von 1-Äthyl-2-methyl-5-chlorimidazol in das Nitrat, Verdampfen (weiche, nicht krystallisierende M.) u. Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad; aus Bzl. + PAc. oder aus W. weiße Nadelchen, F. 88°, l. in A. u. Bzl., wl. in k. W. u. Ä., unl. in PAc. — *1-Äthyl-2-methyl-5-nitro-4-chlorimidazol*,  $C_9H_8O_2N_3Cl$ , B. analog vorigem aus II. (R =  $C_2H_5$ ); aus Bzl. + PAc. F. 67°, ll. in h. W., A. u. Bzl. (Helv. chim. Acta 7. 720—23. Genf, Univ.)

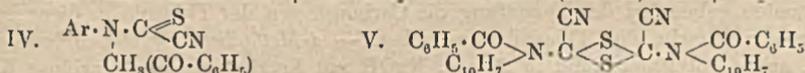
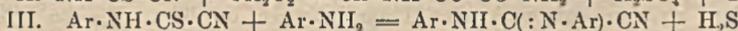
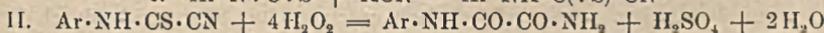
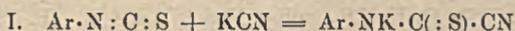
HABERLAND.

**E. Bamberger**, *Notiz zur Formel des Anthranils*. Vf. erblickt in der von STAUDINGER u. MILSCHER (Helv. chim. Acta 2. 554; C. 1920. I. 457) vorgeschlagenen Nitronformel (II.) keinen Vorzug gegenüber der von ihm (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 828 [1903]) vorgeschlagenen Formel I. Das der Formel II entsprechende Oxim müßte Konst. III haben, diese Verb. ist jedoch niemals gefunden worden.



Gegen II spricht u. a. auch die Beständigkeit des Anthranils gegen Säuren sowie Reduktionsmittel; Nitrone werden dagegen leicht zu Schiffschen Basen reduziert. (Helv. chim. Acta 7. 814—15. Kurhaus Cademario b. Lugano.) HABERLAND.

**Arnold Reißert** und **Kurt Brüggemann**, *Über die Einwirkung des Cyankaliums auf aromatische Senföle*. Nach der Gleichung I erhält man Verb., welche arom. substituierte Derivv. des Thioxaminsäurenitrils darstellen. Die Einw. von  $H_2O_2$  auf die Nitrile führte nach II. zu den ungeschwefelten Oxamiden. Nach Gleichung III wurden Hydrocyancarbodiarylimide hergestellt. Die Thioxaminsäurenitrile lassen sich benzoylieren u. methylieren unter B. von Verb. der allgemeinen Formel IV.

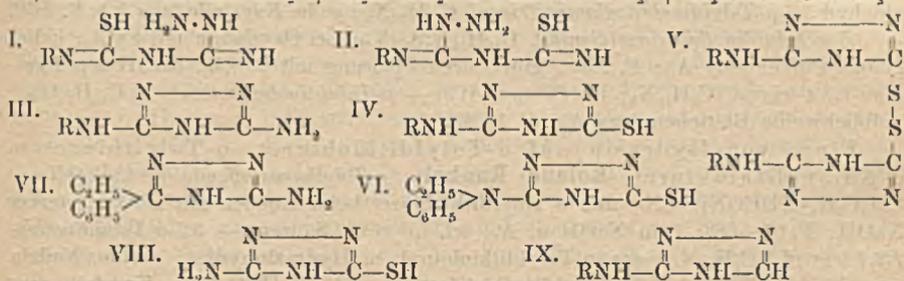


*Thioxanilsäurenitril*, aus Phenylsenföl in A. + KCN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3708; C. 1904. II. 1448). — *N-Benzoylthiooxanilsäurenitril*,  $C_{15}H_{10}ON_2S$ , blauschichtig rote Nadelchen, aus A., F. 103°; ll. in Ä., Bzl., Eg., l. in A., Bzn. Wenn man die Benzoylierung statt in Sodalsg. in NaOH vornimmt, entsteht daneben *N-Benzoylthiooxanilsäureamid*,  $C_{16}H_{12}O_2N_2S$ , gelbe Nadelchen, aus Eg., F. 218°; wl. in den meisten organ. Lösungsm.; l. in NaOH. Entsteht auch aus dem benzoylierten Nitril in A. + HCl-Gas. Das Nitril wird durch starkes Alkali zers. unter B. von Benzanilid. — *N-Methylthiooxanilsäurenitril*,  $C_8H_8N_2S$ , B. in 20%ig. NaOH mit Dimethylsulfat; Kp.<sub>23</sub> 160°; gibt bei der alkal. Verseifung Methylanilin. — *Thiooxanilsäurethioamid*, aus Thiooxanilsäurenitril mit Schwefelammonium. — *Thiooxanilsäureimidoäthyläther*,  $C_{10}H_{12}ON_2S$ , aus Nitril in absol. Ä. mit absol. A. (ber. Menge) u. HCl-Gas unter Kühlung; gelbe Nadeln, aus k. A. + W., F. 73°.  $C_{10}H_{13}ON_2ClS$ : gelbe Nadeln, F. 166°. — *Thiooxanilsäureäthylester*,  $C_{10}H_{11}O_2NS$ , aus dem salzsauren Imidoäther in A. + W.; F. 38—40°. — *Hydrocyancarbodi-phenylimid*, aus Anilin in sd. Bzl. + Nitril in Bzl. — *o-Tolythiooxaminsäurenitril*,  $C_8H_8N_2S$ , aus o-Tolylsenföl in A. mit KCN in W.; orangegelbe Nadelchen, F. 64°; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., Chlf., l. in Bzl., Lg., wl. in W. — *o-Tolythiooxamid*,  $C_9H_{10}ON_2S$ , gelbe Nadeln, aus verd. A., F. 117°, ll. in h. A., Bzl., Chlf., Eg., wl. in Bzn., kaum l. in W. — *o-Tolyldithiooxamid*,  $C_8H_{10}N_2S_2$ , hellrote Nadeln, aus

Bzn., F. 90°, sl. in den meisten organ. Lösungsmm. — *Benzoyl-o-tolylthiooxaminsäurenitril*,  $C_{10}H_{12}ON_2S$ , B. in soda-alkal. Lsg.; blaustichig rote Nadeln, aus verd. A., F. 103°. — *p-Tolylthiooxaminsäurenitril*,  $C_9H_8N_2S$ , gelbe Nadeln, aus verd. A., F. 127—128°; Löslichkeitsverhältnisse wie bei der o-Verb. — *p-Tolylthiooxamid*,  $C_9H_{10}N_2OS$ , gelbe Nadeln, aus verd. A., F. 169°; etwas schwerer l. in organ. Lösungsmm. als das o-Amid; die Lsg. in NaOH ist fast farblos. — *p-Tolylthiooxamid*,  $C_9H_{10}N_2S_2$ , hellrote Nadeln, aus verd. A., F. 128°. Ferricyankalium erzeugt aus dieser wie in der o-Reihe nur das Nitril. — *p-Tolylthiooxaminsäureimidoäthyläther*,  $C_{11}H_{14}ON_2S$ , gelbe Nadeln, aus A. + W., F. 73°; gibt bei längerem Stehen oder Erwärmen in A. den Ester; ll. in den meisten organ. Lösungsmm.,  $C_{11}H_{14}ON_2S \cdot HCl$ : F. 166—167°. — *p-Tolylthiooxaminsäureäthylester*,  $C_{11}H_{16}O_2NS$ , F. 82°; ll. in allen organ. Lösungsmm. — *p-Tolylthiooxaminsäure*,  $C_9H_8O_2NS$ , gelbe Nadeln, aus Bzn., F. 130°; ll. in organ. Lösungsmm., außer in Bzn. u. Lg. — *Benzoyl-p-tolylthiooxaminsäurenitril*,  $C_{16}H_{12}ON_2S$ , hellrote Nadeln, aus A., F. 123°; ll. in den meisten organ. Lösungsmm. — *m-Xyllythiooxaminsäurenitril*,  $C_{10}H_{10}N_2S$ , B. bei 30—35°; gelbe Nadeln, aus Bzn., F. 98°. — *m-Xyllythiooxamid*,  $C_{10}H_{12}ON_2S$ , gelbe Nadeln, aus A., F. 147°; Löslichkeitsverhältnisse wie in den anderen Reihen. — *m-Xyllyldithiooxamid*,  $C_{10}H_{12}N_2S_2$ , hellrote Nadeln, aus Bzn. oder verd. A., F. 136°. — *Benzoyl-m-xyllythiooxaminsäurenitril*,  $C_{17}H_{14}ON_2S$ , hellrote Nadeln, aus A., F. 104°. — *α-Naphthylthiooxaminsäurenitril*,  $C_{12}H_8N_2S$ , hellrote Nadeln, aus verd. A., F. 136°; ll. in den üblichen organ. Lösungsmm. außer in Bzn. u. Lg. — *α-Naphthylthiooxamid*,  $C_{12}H_{10}ON_2S$ , gelbe Nadeln, F. 199°. — *α-Naphthylthiooxamid*,  $C_{12}H_{10}N_2S_2$ , rote Nadeln, aus verd. A. oder Bzn., F. 147°. — *Benzoyl-α-naphthylthiooxaminsäurenitril*,  $C_{10}H_{12}ON_2S$ , B. in Sodalg.; ll. in Ä., Chlf., l. in Bzl., Eg., wl. in Bzn., Lg., blaustichig rote Nadelchen, aus Bzl., F. 135°. Gibt in direktem Sonnenlicht das *dimere Prod.*  $C_{19}H_{12}ON_2S$  (V.), farblose Krystalle, aus Bzl., F. 165—166°. Beide Körper geben bei der Spaltung mit sd. 20%ig. NaOH *Benznaphthalid*. — *β-Naphthylthiooxaminsäurenitril*,  $C_{12}H_8N_2S$ , gelbe Nadeln, aus A., F. 157°. — Von den Thiooxaminsäurederiv. werden die einfach geschwefelten Säureamide durch Ferricyankalium zu den entsprechenden Thiazolkörpern oxydiert. Die so erhaltenen Säureamide geben bei der Verseifung die Carbonsäuren der Thiazole u. diese beim Erhitzen allgemein die Thiazolbasen selbst. — *4-Methylbenzthiazol-2-carbonsäureamid*, aus o-Tolylthiooxamid in 20%ig. NaOH mit Ferricyankalium; farblose Krystalle, aus A., F. 163°. — *4-Methylbenzthiazol-2-carbonsäure*,  $C_9H_7O_2NS$ , F. 110 bis 111°. — *6-Methylbenzthiazol-2-carbonsäureamid*,  $C_9H_9ON_2S$ , farblose Nadeln, aus verd. A., F. 243°. — *6-Methylbenzthiazol-2-carbonsäure*,  $C_9H_7O_2NS$ , Nadelchen, F. 110—111° (Zers.). — *Methylester*,  $C_{10}H_9O_2NS$ , B. mit  $CH_3J$  u. Ä. aus dem Ag-Salz; Nadelchen, aus W., F. 96°. — *6-Methylbenzthiazol*,  $C_8H_7NS$ , Kp. 250°. — *4,6-Dimethylbenzthiazol-2-carbonsäureamid*, F. 192°. — *4,6-Dimethylbenzthiazol-2-carbonsäure*,  $C_{10}H_9O_2NS$ , F. 114°. — *α-Naphththiazol-2-carbonsäureamid*, F. 210°. — *α-Naphththiazol-2-carbonsäure*,  $C_{12}H_7O_2NS$ , F. 129—130°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 981 bis 989. Marburg, Univ.)

**Emil Fromm, Lili Brück, Roland Runkel und Erich Mayer, Spaltung der Disulfide. Synthese von Triazolen.** (Vgl. FROMM, KAYSER, BRIEGLER u. FÖHRENBACH, LIEBIGS Ann. 426. 313; C. 1922. I. 1406 u. ARNDT u. MILDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2089. 55. 12. 341; C. 1921. III. 1160. 1922. I. 749.) Konz. Hydrazinhydrat spaltet Aryldithiobiurete in Arylsulfharnstoffe u. Thiosenicarbazid (a). Verdünntes Hydrazinhydrat spaltet aus Aryldithiobiureten zunächst nur  $H_2S$  ab, wobei die unbeständigen Verb. I. u. II. entstehen. Beide Arten von Stoffen spalten gleich nach ihrer Entstehung  $H_2S$  oder  $NH_3$  ab u. gehen in die Triazole III. u. IV. über. Auch die Oxydationsprodd. der Aryldithiobiurete, die *Thiurete* sind zur Darst. obiger Verb. verwendbar, hierbei wird statt  $H_2S$  elementarer S ab-

gespalten. — Von den sauren Endprodd. der Rk. ist das Prod., welches nur aus II. entstehen kann, das Hauptprod. u. entspricht der Formel IV. des *3-Arylamino-5-thio-1,2,4-triazols*. Das basische Endprod., welches aus I. u. II. durch Abspaltung von  $H_2S$  entsteht, hat die Formel III. eines *3-Arylamino-5-amino-1,2,4-triazols* mit freier  $NH_2$ -Gruppe (bas. Eigenschaften, B. einer Benzalverb.); sämtliche ersetzbaren II-Atome werden bei radikaler Benzoylierung ersetzt (B. eines Tetrabenzolts). Aus Phenylthiuret u. Phenyldithiobiuret entstehen dieselben sauren u. bas. Endprodd.; der F. des bas. Prod. ist  $163^{\circ}$  (weder  $77^{\circ}$  [nach KAYSER] noch  $157^{\circ}$  [nach ARNDT]). — Ist in den Aryldithiobiureten der Rest RN nicht der eines primären, sondern der eines sekundärenamins, so tritt außer der Abspaltung von  $H_2S$  u.  $NH_3$  noch Abspaltung des sekundärenamins ein, z. B. werden aus Äthylphenyldithiobiuret außer den Triazolen VI. u. VII. Äthylanilin u. das Thiotriazol VIII. (Iminothiourazol) gebildet.



Bei der Oxydation von Arylaminothiotriazolen (IV.) entstehen Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen (V.). Ihre Spaltung mit Alkalien ergibt als Hauptprod. Thioanilintriazol (IV.), ein zweites bas. Prod. ist aber nicht das von FROMM u. KAYSER dafür gehaltene Oxyanilintriazol (Anilinothiourazol), sondern das Arylaminothiourazol (IX.), daneben wird nicht elementarer S, sondern  $SO_2$  bzw.  $K_2SO_3$  gebildet. Von der *hydrolytischen Spaltung der Disulfide durch Alkalien* wird nun folgendes Bild gegeben: Alle Disulfide zerfallen nach:  $RS-SR + H_2O = RSH + RSOH$  in Mercaptan u. unbeständige hypothet. Verb.  $RSOH$ . Nur dann, wenn die den S-Atomen benachbarten Elemente Doppelbindungen in offener Kette oder unbeständigen Ringen tragen, wird das hypothet.  $RSOH$  unter Abspaltung von elementarem S zerlegt:  $(R')(R'')C \cdot SOH = (R')(R'')COH + S$ . In allen anderen bisher beobachteten Fällen zerfällt  $RSOH$  unter Abgabe von O, welcher irgend eines der bei der Rk. anwesenden Prodd. oxydiert. So gibt Benzylidisulfid (ein Disulfid mit benachbarten einfachen Bindungen) Benzylmercaptan u. Oxydationsprodd., das freie Rhodan (ein Disulfid mit benachbarten dreifachen Bindungen) als Spaltprodd. des hypothet.  $N \equiv C \cdot SOH$  Rhodanwasserstoff u. als Oxydationsprodd. vielleicht Cyansulfosäure,  $N \equiv C \cdot SO_3H$ , das sofort in  $HCN$  u.  $H_2SO_4$  zerfällt. Die Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen in beständigen Ringen werden wahrscheinlich alle wie das Phenylidisulfid so gespalten, daß das Spaltungsprod.  $ArSOH$  zerfällt nach:  $2ArSOH = ArSH + ArSO_2H$ ; Sulfinsäuren sind aber nur dann isolierbar, wenn sie von sd. verd. Alkali nicht angegriffen werden (Benzol-, Toluolsulfinsäuren), sonst (z. B. bei den Sulfinsäuren der N- u. S-haltigen Ringe) zerfallen sie durchweg nach  $2ArSOH = ArSH + ArH + SO_2$ .

Einw. von Hydrazin auf Phenyldithiobiuret oder Phenylthiuret u. p-Tolyldithiobiuret (Lili Brück). *5-Thio-3-anilino-1,2,4-triazol* (Anilinothiourazol, vgl. IV.); im Filtrat davon mit  $NH_3$ , *5-Amino-3-anilino-1,2,4-triazol* (Anilinoiminourazol),  $C_8H_9N_5$  (vgl. III.), Blättchen aus W., F.  $163^{\circ}$ ; gibt mit Benzaldehyd in

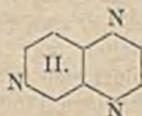
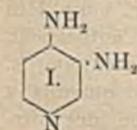


*anilin*; Öl vom Kp. 270°. — *Thiosemicarbazid*,  $C_1H_5N_3S$ ; in der abgegossenen Schicht; F. 181° aus W.; daneben entsteht *Äthylanilin*; aus der wss. Rückstandslsg. scheidet sich ein weißer Nd. aus, der in 3 Bestandteile zerlegt werden kann. — *3,5-Äthylanilinoamino-1,2,4-triazol*,  $C_{10}H_{13}N_3$  (VII.); aus der salzsauren Lsg. mit Ammoniumcarbonat; Blättchen (aus W. oder A.); F. 198°; beim Diazotieren u. Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol entsteht ein roter Farbstoff. — *3,5-Äthylanilinoaminotriazolbenzoat*,  $C_{17}H_{17}ON_5$ ; gelbe Krystalle (aus A.); F. 188,5°. — *3,5-Äthylanilinoaminotriazolacetat*,  $C_{12}H_{16}ON_5$ ; Krystalle (aus A.); F. 157°. — *3,5-Äthylanilinothio-1,2,4-triazol*,  $C_{10}H_{12}N_4S$  (VI.); Nadeln (aus A.); F. 227°. — *3,5-Äthylanilinothio-1,2,4-triazol-1,4-dibenzoat*,  $C_{24}H_{20}O_2N_4S$ ; gelblichweiße Blättchen (aus A.); F. 118°. — *3,5-Äthylanilinothiobenzyltriazol*,  $C_{17}H_{18}N_4S$ ; verharzt leicht; F. 94° (aus A.); gibt nach SCHOTTEN-BAUMANN *3-Äthylanilino-5-thiobenzyltriazol-1-benzoat*; gelbe Krystalle (aus A.); F. 65°. — *3,5-Aminothio-1,2,4-triazol*,  $C_2H_4N_3S$  (VIII.); aus der Mutterlauge der beiden anderen Triazole; F. etwa 300° (aus W.); gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid u. Natronlauge *3,5-Aminothiatriazol-1,4-dibenzoat*,  $C_{10}H_{12}O_2N_4S$ ; F. 178° (aus A.). — *3-Thio-5-benzoylaminothiatriazol-1-benzoat*,  $C_{10}H_{12}O_2N_4S$ ; aus dem alkal. Filtrat des vorigen; entsteht auch aus dem Benzoat vom F. 178° beim Kochen mit Benzoylchlorid; Krystalle (aus A.); F. über 260°. — *3,5-p-Phenetidoamido-1,2,4-triazol*,  $C_{10}H_{13}ON_5$  (III.); aus p-Phenetyldithiohuret u. Hydrazin in 10%ig. alkoh. Lsg.; Nd. (aus W. oder A.); F. 191°; gibt nach SCHOTTEN-BAUMANN *3,5-Phenetidoaminotriazoldibenzoat*,  $C_{24}H_{21}O_2N_5$ ; gelber Nd. (aus A.); F. 176°. — *3,5-Phenetidoaminotriazoldiacetat*,  $C_{14}H_{17}O_3N_5$ ; Krystalle (aus A.); F. 168°. — *p-Äthoxyphenylsulfharnstoff*,  $C_9H_{12}ON_2S$ ; aus dem in verd. HCl unl. Rückstand von der Gewinnung des Aminotriazols durch Auskochen mit W.; F. 172° (aus W.). — *3,5-p-Phenetidothio-1,2,4-triazol*,  $C_{10}H_{12}ON_4S$  (IV.); aus dem in W. unl. Rückstand des Sulfharnstoffes beim Lösen in Natronlauge; F. 268° (aus A.). — *3,5-p-Phenetidothiatriazol-1,4-dibenzoat*,  $C_{22}H_{20}O_2N_4S$ ; gelbe Krystalle (aus A.); F. 145°. — *3,5-p-Phenetidothiobenzyltriazol*,  $C_{17}H_{18}ON_4S$ ; aus Phenetidothiatriazol mit Benzylchlorid u. NaOH; Nadeln (aus A.); F. 172°. — *3,5-p-Phenetidothiobenzyltriazol-1-benzoat*,  $C_{21}H_{22}O_2N_4S$ ; gelbe Nadeln (aus A.); F. 122°. — *3,5-p-Phenetidothiatriazoldisulfid* (V.); aus dem Thio-triazol mit Jod in alkoh. Lsg.; amorphes Pulver. — *p-Phenetido-1,2,4-triazol*,  $C_{10}H_{12}ON_3$  (IX.); neben 3,5-p-Phenetidothiatriazol bei der Spaltung des Disulfids mit Natronlauge; F. 185° (aus W.). (LIEBIGS Ann. 437. 106–24.) BLOCH.

**Ernst Koenigs, Georg Kinne und Willi Weiß**, *Über die Diazotierung und Nitrierung des  $\gamma$ -Aminopyridins*. Eine verbesserte Darst. dieser Base geht von der  $\gamma$ -Chlordipicolinsäure aus (vgl. KOENIGS u. KINNE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1357; C. 1921. III. 333). Das Cl wird durch  $NH_2$  ersetzt, darauf werden die  $CO_2H$ -Gruppen abgespalten. Ein Chlorhydrat der Base läßt sich nicht gewinnen, die Angaben von BLUMENFELD (Monatshefte f. Chemie 16. 718 [1895]), auch über das Au- u. Pt-Salz, sind unrichtig. — Die Diazotierung der Base gelingt gut nach der Methode von WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2953 [1909]). Bei Anwendung von  $KHSO_5$  bildet sich allerdings als Nebenprod. etwas  $\gamma$ -Nitraminopyridin, sodaß das Arbeiten mit  $SO_2$ -Gas oder Nitrosylschwefelsäure vorzuziehen ist. Die Diazoverb. koppelt mit Aminen in salpetersaurer Lsg. — Bei der Red. des  $\gamma$ -Nitraminopyridins, das einfacher durch direkte Nitrierung der Base dargestellt wird, entsteht unter

Umlagerung  $\beta, \gamma$ -Diaminopyridin (I), das durch Überführung in das Chinoxalin II. charakterisiert wurde.

$\gamma$ -Aminodipicolinsäure,  $C_7H_6O_4N_2$ .  $\gamma$ -Chlordipicolinsäure wird mit konz.  $NH_3$  im Autoklaven 12 Stdn. auf 150° erhitzt. Dann wird ohne Rück-

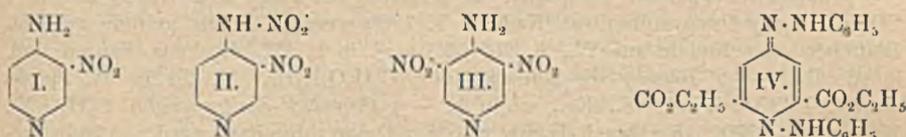


sicht auf die ausgeschiedenen Krystalle (saures  $NH_4$ -Salz) eingedampft u. mit HCl

gefüllt. Ausbeute 95%. Nadeln aus W., F. 297° (korr.), l. in Alkali u. konz. Säuren. Gibt mit Säuren keine Salze. Die Lsg. wird von  $\text{FeSO}_4$  blutrot gefärbt. — Saures Cu-Salz. Blaue Spieße, wl. in W. — *Carbäthoxyverb.*, F. 304° (korr.). — *Benzoylverb.* Nadeln, F. 309° (korr.). — *Diäthylester.* Prismen aus A., F. 149—151° (korr.). Darst. über das Chlorhydrat, F. 283—284°. Au-Salz, goldgelbe Blättchen, F. 178° (korr.). —  $\gamma$ -*Aminopyridin.* Durch Dest. der Säure mit CaO. Ausbeute 95%. —  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2$ ,  $\text{HAuCl}_4$ . Gelbe Nüdelehen, F. 283—284° (korr.). —  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2)_2$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Ockerfarbene Nadeln, F. 251—252° (korr.). — Pikrat. Gelbe Nadeln aus A., F. 215—216° (korr.). —  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2$ ,  $(\text{H}_2\text{SO}_4)$ . Durch Lösen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Waschen mit Ä. Sehr zerfließlich. — *Benzoylverb.* Aus W., F. 202° (korr.). — Diazotierung: 1. Durch Eintragen einer Mischung der Base mit  $\text{KHSO}_3$  in rote  $\text{HNO}_3$  (D. 1,51) unter Kühlung, Verdünnen mit Eis. Die ausgeschiedene Nitraminverb. (vgl. unten) wird abgesaugt. 2. Durch Eintragen der Base in eine gekühlte Lsg. von Nitrosylschwefelsäure in  $\text{HNO}_3$ , Verdünnen mit Eis. —  $\gamma$ -*Pyridylazoresorcin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ . In alkal. Lsg., dann mit Essigsäure fällen u. aus  $\text{NH}_3$  mit  $\text{CO}_2$  umfällen. Dunkelrote Flocken. Lsg. in Alkali braunrot, in Säuren gelb. Färbt Wolle braun. —  $\gamma$ -*Pyridylazo-N-dimethylanilindinitrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4$ ,  $(\text{HNO}_3)_2$ . In salpetersaurer Lsg. Orangerote Nadeln aus  $\text{HNO}_3 + \text{W}$ , F. 76—77° (korr.). Der freie Farbstoff ist eine zähe, schwarze M. Färbt Wolle gelb. —  $\gamma$ -*Pyridylazo-m-phenylendianin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_5$ . Ebenso, dann mit NaOH fällen. Aus Bzl. + Lg., F. 263—264° (korr.). Färbt Wolle tief braunrot. —  $\gamma$ -*Nitraminopyridin*,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3$ . (Nach Verss. von M. Miels.) Die Base wird in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel. u. mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) versetzt. Erst kühlen, dann langsam auf Zimmertemp. erwärmen, auf Eis gießen. Hellgelbe Nadeln aus W., F. 243—244° (korr.), wl. in h. W., sonst unl. außer in Alkali u. konz. Säuren. Fällt aus letzteren mit W. wieder aus. — Chlorhydrat. Nadeln aus 20% ig. HCl, F. 240° nach Sintern bei 210°. — Nitrat. Gelbe Prismen, F. 202—204° (korr.). — Pt-Salz. Gelbbraune Nadeln, F. 209° (korr.). — Na-Salz. F. 260—261°. — K-Salz. F. 310 bis 312°. Beide mikrokristallin., hygroskop. — *Benzoylverb.* Krystallpulver aus W., F. 226° (korr.). —  $\beta, \gamma$ -*Diaminopyridin* (I). Aus dem Nitramin mit  $\text{SnCl}_2$  u. konz. HCl (Wasserbad). Mit KOH übersättigen, ausfäthern. Weißes bis gelbes Pulver, zieht W. u.  $\text{CO}_2$  an, rötet sich infolge Oxydation, sl. F. des Rohprod. 145° (korr.). Ausbeute gering. —  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Ockerfarbene Prismen, F. 231 bis 232° (korr.). — *Dibenzoylverb.*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ . Spieße aus A., F. 213° (korr.). —  $\beta, \gamma$ -*Pyridopyrazin*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4$  (II). Aus I. mit Glyoxal-NaHSO<sub>3</sub> in W. Blättchen aus A., F. 153° (korr.), ll. in W. u. A. mit alkal. Rk., wl. in Ä. — Pt-Salz. Hellgelbe Prismen, F. 248—249° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1172—78.) LINDENBAUM.

**Ernst Koenigs, Martin Miels und Helmut Gurlt, Nitrierungsprodukte des  $\gamma$ -Aminopyridins.** Die Konst. des  $\gamma$ -Nitraminopyridins (vorst. Ref.) folgt daraus, daß es mit Zinkstaub u. 2 1/2% ig. NaOH (Zimmertemp., nachher stark alkal. machen, mit Ä. Nebenprod. beseitigen, mit Aceton extrahieren) zu  $\gamma$ -Pyridylthiazin reduziert wird. Letzteres ist ident. mit dem auf anderem Wege gewonnenen Prod. von KOENIGS u. ZSCHARN (noch nicht veröffentlicht). — Wird das Nitramin in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$  nach MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1317 [1894]) diazotiert, so resultiert nach dem Verkoehen eine Verb. von F. 180—182° u. der Zus. eines Oxynitropyridins +  $2\text{H}_2\text{O}$ ; die Konst. muß jedoch eine andere sein, da Krystallwasser nicht nachgewiesen werden konnte. Wird aber in viel konz. HCl mit überschüssigem  $\text{NaNO}_2$  bei Zimmertemp. behandelt u. zum Schluß aufgeköcht, so wird mit ca. 70% Ausbeute  $\gamma$ -Chlorpyridin erhalten (vgl. dazu BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1248 [1897]). Letzteres bildet sich auch fast quantitativ — offenbar infolge Selbstdiazotierung — bei wiederholtem Eindampfen des Nitramins mit konz. HCl. Beim Erhitzen mit HCl unter Druck entsteht sogar in noch nicht geklärter Rk. ein Dichlorpyridin, dessen zweites Cl in  $\beta$  angenommen wird. —

Unterwirft man  $\gamma$ -Amino- oder auch  $\gamma$ -Nitraminopyridin der energ. Nitrierung, so erhält man 2 verschiedene Dinitroverb., je nachdem man bei tieferer oder höherer Temp. arbeitet. Die bei tieferer Temp. gebildete läßt sich durch Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  in die andere überführen. Den beiden Prodd. kommen offenbar die Formeln II. u. III. zu, welche Auffassung dadurch gestützt wird, daß auch  $\gamma$ -Nitraminopyridin von h.  $H_2SO_4$  zu I. umgelagert wird. Beim weiteren Nitrieren von I. entsteht nicht II., sondern III. Ähnliche Verhältnisse fanden TSCITSCHIBABIN u. RASORENOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1286; C. 1916. II. 15) beim  $\alpha$ -Aminopyridin. — Das  $NH_2$  in I. kann durch  $OH$  ausgetauscht werden. Das neue Prod. entsteht auch durch Nitrieren des  $\gamma$ -Oxyppyridins (nachst. Ref.). III. wird bei derselben Rk. zers. — Bei der Red. der  $NO_2$ -Gruppe in HCl-Lsg. nimmt I. gleichzeitig ein Cl auf, wahrscheinlich in  $\alpha'$ . Die neue Verb. ist glatt diazotierbar, woraus auf eine  $\beta$ -ständige  $NH_2$ -Gruppe geschlossen wird. Bei der Red. von III. werden beide freie Stellen durch Cl besetzt. — I. nimmt ferner glatt ein Br auf, letzteres wird in  $\beta'$  angenommen. — Ein Vers., das Phenylhydrazon des Acetondioxalesters darzustellen, um von demselben aus bequem zum  $\gamma$ -Aminopyridin zu gelangen, lieferte wegen Eintritts eines 2. Mol. Phenylhydrazin die Verb. IV.



$\beta,\gamma$ -Dichlorpyridin,  $C_5H_4NCl_2$ .  $\gamma$ -Nitraminopyridin wird mit konz. HCl 10 Stdn. im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, alkal. gemacht u. mit Dampf dest. Trennung von  $\gamma$ -Chlorpyridin mit W. Nadeln, die bei  $160^\circ$  sublimieren.  $HgCl_2$ -Doppelsalz, F. 246 bis  $248^\circ$  (Zers.). —  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -nitropyridin,  $C_5H_5O_2N_3$  (I.). Nitraminopyridin wird mit konz.  $H_2SO_4$  langsam erwärmt. Bei  $70$ – $80^\circ$  spontane Selbsterhitzung auf  $160^\circ$ . Auf Eis gießen, mit NaOH, dann  $NH_3$  neutralisieren. Gelbe Nadeln aus W., F.  $200^\circ$ , l. in h. W., A. u. in Säuren, mit Alkali entwickelt es  $NH_3$ . — Chlorhydrat. Prismen, F.  $258$ – $259^\circ$ . — Pikrat. Nadeln, F.  $197$ – $198^\circ$ . — Chloroplatinat. Gelbe Blättchen, F.  $256^\circ$ . —  $\beta$ -Nitro- $\gamma$ -nitraminopyridin,  $C_5H_4O_4N_4$  (II.). Aus 3 g  $\gamma$ -Aminopyridin in konz.  $H_2SO_4$  u. 4,5 g  $HNO_3$  (D. 1,52) ( $85$ – $90^\circ$ , 7 Min.). Tiefgelbe Nadeln aus W., F.  $202^\circ$  (Zers.), l. in verd. Alkali u. konz. Säuren. Das Chlorhydrat ist sehr unbeständig. — Pikrat. Gelbe Spieße, F.  $188$ – $189^\circ$ . — K-Salz. Hellgelbe Blättchen, F.  $243$ – $244^\circ$ . —  $\beta,\beta'$ -Dinitro- $\gamma$ -aminopyridin,  $C_5H_4O_4N_4$  (III.). Dasselbe Nitriergemisch wird auf  $170$ – $175^\circ$  erhitzt, bis eine Probe mit Eis keinen Nd. von II. mehr gibt. Mit  $NH_3$  ausfallen. Gelbe Blättchen aus W., F.  $170$ – $171^\circ$ , zl. in h. W., A., ll. in Säuren, entwickelt mit Alkali  $NH_3$ . — Pikrat. Gelbe Nadeln, F. ca.  $147^\circ$ . — Chloraurat. Gelbe Blättchen, F.  $228$ – $229^\circ$ . — Di-Na-Salz. Aus  $C_2H_5ONa$ -Lsg. mit Ä. Bräunlichgelbe Nadeln. —  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -nitropyridin,  $C_5H_4O_3N_2$ . Aus I. mit sd.  $Ba(OH)_2$ -Lsg. Bräunliche Krystalle aus W., F.  $284^\circ$  (Zers.). —  $\beta,\gamma$ -Diamino- $\alpha'$ -chlorpyridinchlorhydrat,  $C_5H_6N_3Cl$ ,  $HCl + \frac{1}{2}H_2O$ . Aus I. mit  $SnCl_2$  u. HCl über das Zinndoppelsalz. Nadeln aus A., F.  $218^\circ$ . Die freie Base (bräunliche Blättchen aus A., F.  $162^\circ$ ) war nicht ganz rein zu erhalten. — Dibenzoylverb.,  $C_{10}H_{14}O_2N_3Cl$ . Bräunliche Nadeln aus A., F.  $218^\circ$ . —  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\beta,\gamma,\beta'$ -triaminopyridin,  $C_5H_6N_4Cl_2$ . Ebenso aus III. Prismen aus A., F.  $206^\circ$ , ll. in W., wl. in A., Ä., Lg., stark alkal. — Chlorhydrat,  $C_5H_6N_4Cl_2$ ,  $HCl + H_2O$ . Prismen, F.  $220^\circ$ . —  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -nitro- $\beta'$ -brompyridin,  $C_5H_4O_2N_3Br$ . Aus I. mit Br in Eg. (Wasserbad, 10 Min.). Ä. fällt ein Gemisch, das sich zerlegen läßt in Aminonitropyridinbromhydrat (dunkelgelbe Prismen mit  $3H_2O$ , F.  $266^\circ$ ) u. hellgelbe Prismen (F.  $214^\circ$ ) von unbestimmter Zus., die mit NaOH die neue Verb. liefern. Gelbe Prismen aus

W., F. 181°, wl. in W., ll. in A., Ä. — Chloroplatinat. Hellgelbe Prismen, F. 276°. — *N-Anilinochelidamsäurediäthylesterphenylhydrizon*,  $C_{23}H_{21}O_4N_4$  (IV.). Aus Acetondioxalester u. Phenylhydrazin in A. (Wasserbad, 4 Stdn.). Nadeln aus verd. A., F. 194°, ll. in W., zl. in A., unl. in Ä., Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1179 bis 1187.)  
LINDENBAUM.

**Ernst Koenigs und Käte Freter**, *Über die Nitrierung des  $\gamma$ -Oxyppyridins*. Vf. haben brauchbare Methoden für die Darst. eines *Mono-* u. *Dinitro- $\gamma$ -oxyppyridins* ausgearbeitet. Sie nehmen an, daß sich die 1.  $NO_2$ -Gruppe in  $\beta$ , die 2. in  $\beta'$  befindet. Denn die Mononitroverb. ist bis auf den etwas niedriger gefundenen F. ident. mit dem  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -nitropyridin aus  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -nitropyridin (vorst. Ref.) u. läßt sich auch in dieses über das  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -nitropyridin überführen. Letzteres konnte allerdings wegen der großen Rk.-Fähigkeit des Cl nicht rein gewonnen werden, wird aber durch seine verschiedenen Umsetzungen hinreichend charakterisiert. Wird das Cl durch  $OC_2H_5$  ersetzt u. die neue Verb. in HCl-Lsg. reduziert, so tritt auch hier — neben der Red. der  $NO_2$ -Gruppe — Chlorierung ein (vgl. vorst. Ref.); das Cl wird wieder in  $\alpha'$  angenommen.

*$\gamma$ -Oxy- $\beta$ -nitropyridin*,  $C_5H_4O_3N_2$ . 20 g  $HNO_3$  (D. 1,52), 20 g  $H_2SO_4$  mit 70%  $SO_3$  u. 10 g  $\gamma$ -Oxyppyridinnitrat (Nadeln, F. 190°) werden 2 Stdn. gelinde gekocht. Blättchen oder Nadeln aus W., F. 269—270°, zl. in h. W., A., konz. Säuren, unl. in Ä., Bzl. —  *$\beta'$ -Brom- $\gamma$ -oxy- $\beta$ -nitropyridin*,  $C_5H_3O_3N_2Br$ . Mit Br in W. Spieße aus W., F. 370°, l. in h. W., Eg., wl. in A. —  *$\gamma$ -Oxy- $\beta$ , $\beta'$ -dinitropyridin*,  $C_5H_3O_3N_4$ . 10 g rauch- $HNO_3$ , 15 g rauch- $H_2SO_4$  u. 5 g  $\gamma$ -Oxyppyridinnitrat werden 5 Stdn. gekocht. Gelbe Täfelchen (mit 1  $H_2O$ ) aus W., F. 325°, schwerer l. als die Mononitroverb. Führt Wolle gelb. — Na-Salz. Aus W., F. 314—315°. —  *$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -nitropyridin*. Durch Erhitzen des Oxynitropyridins mit  $PCl_5$  u. etwas  $POCl_3$ . Nadeln aus A. oder Eg. Sublimiert von 120° ab. F. oberhalb 250°. Geht mit W. in Oxynitropyridin, mit konz.  $NH_3$  (120°, 0 Stdn.) in  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -nitropyridin (vorst. Ref.) über. — Chloroplatinat,  $(C_5H_3O_3N_2Cl)_2$ ,  $H_2PtCl_6$ . Goldgelbe Prismen, F. 222° (Zers.). — Pikrat,  $C_6H_3O_2N_2Cl$ ,  $C_6H_3O_7N_3$ . Spieße aus A., F. 120°. —  *$\gamma$ -Äthoxy- $\beta$ -nitropyridin*,  $C_7H_8O_3N_2$ . Durch vorsichtiges kurzes Erwärmen von Chlornitropyridin mit  $C_2H_5ONa$ -Lsg., Ausfällen des letzteren mit  $CO_2$ . Spieße aus A. + W., F. 49—50°, ll. in A., Ä., Säuren, swl. in W. — Chlorhydrat. Täfelchen, F. 160°. — Chloroplatinat. Nadeln, F. 246—248° (Zers.). —  *$\gamma$ -Äthoxy- $\beta$ -amino- $\alpha'$ -chlorrypyridin*,  $C_7H_9ON_2Cl$ . Aus dem vorigen mit  $SnCl_2$  u. HCl über das Zinn Doppelsalz. Nadeln aus A. + W., F. 73°, ll. in A., Ä., Säuren, swl. in W., Alkali. — Chloroplatinat,  $C_7H_9ON_2Cl$ ,  $H_2PtCl_6$ . Gelbrote Blättchen, Zers. oberhalb 280°. — Pikrat. F. 197°. — Als Nebenprod. bildet sich bei der Red. sehr wenig  *$\gamma$ -Äthoxy- $\beta$ -aminopyridin*. —  *$\beta$ -Nitro- $\gamma$ -pyridylhydrazin*,  $C_5H_6O_2N_4$ . Aus Chlornitropyridin u.  $N_2H_4$ ,  $H_2O$  in A. (Wasserbad). Rote Nadeln aus A., F. 200°, zl. in W., A., sl. in Säuren (gelb), unl. in Ä., Bzl. Die tief blaurote alkal. Lsg. entfärbt sich beim Erwärmen unter N-Entw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1187—92. Breslau, Univ.)  
LINDENBAUM.

**T. B. Grave**, *Versuche zur Darstellung von 1-Methyl-2-methoxyppyridin*. Die Hydrierung von gewissen Pyridinderivaten. Vf. hat versucht, folgende 4 Pyridinverb.: *2-Methoxyppyridin*, *2-Chlorrypyridin*, *2-Aminopyridin* u. *1-Methyl-2-pyridon* zu den entsprechenden Piperidinen zu reduzieren. Bei der Red. von *2-Methoxyppyridin* in methylalkoh. Lsg. mit der berechneten Menge  $H_2$  bei Ggw. von Pt-Schwarz ging  $\frac{3}{4}$  der angewandten Substanz in Piperidin u.  $CH_3OH$  über, während der Rest unverändert blieb. *2-Methoxymethylpyridiniumsulfat* liefert *1-Methylpiperidin* u.  $CH_3OH$ . — Bei der Red. von *2-Chlorrypyridin* wurden nach Aufnahme von 6 Atomen H in der Lsg. Piperidin u. Pyridin gefunden. — *2-Aminopyridin* läßt sich in alkal. Lsg. nicht reduzieren. Bei Ggw. von kolloidalem Pt oder Pt-Schwarz u. über-

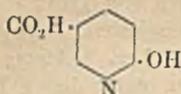
schüssiger HCl lieferte es bei der Red. quantitative Ausbeuten von *Tetrahydroaminopyridin*; auch unter 3 at Druck wurde kein  $H_2$  mehr aufgenommen. Dagegen nahm *2-Aminopyridin* bei Ggw. von Platinoyd in neutraler wss. Lsg. 8 Atome H auf unter B. von  $NH_3$  u. Piperidin; das *Tetrahydroaminopyridin*, unter diesen Bedingungen mit 2 Atomen H behandelt, wurde zur Hälfte auch in  $NH_3$  u. Piperidin gespalten u. blieb zur Hälfte unverändert. — *1-Methyl-2-pyridon* nahm in wss. HCl-Lsg. bei Ggw. von Pt-Schwarz (aus dem Oxyd) nur 4 Atome H auf. Ebenso wie letztere Verb. verhielt sich also auch *2-Aminopyridin* wie ein *Dihydropyridinderiv.* (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 814; C. 1921. I. 951; nebenst. Formel).



Experimentelles. Das Pt-Schwarz wurde aus Platinoyd in verd. HCl, die 1 g Pyridin enthielt, suspendiert, durch  $H_2$  unter Druck reduziert. — *2-Methoxy-pyridin*,  $C_6H_7ON$ . Chlorpyridin F. 171—171,5°, — aus 1-Methyl-2-pyridon — erhitzt man 6 Stdn. mit einer Lsg. von  $NaOCH_3$  (4 Mol.) in  $CH_3OH$ . Kp.<sub>760</sub> 142,4°; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,041; D.<sup>9</sup><sub>4</sub> 1,064. Von durchdringendem, unangenehmen Geruch. Bei der Red. mit Na + A., bei elektrol. Red. an Pb-Elektroden, sowie bei Ggw. von kolloidalem Pt in 40% Essigsäure oder Pt-Schwarz in wss. HCl konnte immer nur Piperidin nachgewiesen werden, obgleich der Ring zuerst  $H_2$  aufnimmt. — *1-Methylpiperidin*. Pt-Salz,  $(C_6H_{13}N_2)_2H_2PtCl_6$ . Aus 70—80%ig. A., F. 209—210°; unl. in absol. A. — *2-Aminopyridin* (vgl. TSCHITSCHIBABIN u. ZEIDE, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1224; C. 1915. I. 1064), Kp.<sub>1</sub> 81—82°; F. 58°. — *Tetrahydroaminopyridin*,  $C_6H_{10}N_2$ . Chlorhydrat. F. 157—158° (korr.). — Pt-Doppelsalz,  $(C_6H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Aus 60%ig. A. orange Nadeln, die nach dem Trocknen bei 70°, bei 186,5—187,5° (korr.) unter Zers. schm. — *Pikrat*,  $C_{11}H_{13}O_7N_5$ . Aus 40—60%ig. A., F. 109—210°; fast unl. in A. — Durch Alkali wird *2-Iminopiperidin* in  $NH_3$  u. *2-Piperidon*, Benzoylderiv.,  $C_{12}H_{13}O_2N$ , F. 120—121°, gespalten. — *1-Methyl-2-piperidon*. Kp.<sub>1</sub> 103—104°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1460—70. Baltimore [Maryl.] So.

A. E. Tschitschibabin und N. P. Jeletzky, Zur Charakteristik der Pyridon-tautomerie. *α-Phenoxy-pyridin* (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 502; C. 1923. III. 1021) u. *α-Phenoxychinolin* (vgl. FRIEDLÄNDER u. OSTERMAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 336 [1882]; Blättchen aus verd. A., F. 65°) werden zu *N-Phenyl-α-pyridon* u. *N-Phenyl-α-chinolon* umgelagert, wenn ihre Dämpfe durch ein auf dunkle Rotglut erhitztes 20 cm langes Glasrohr geleitet werden. Unterhalb Rotglut keine Veränderung. Die Umlagerung gelingt nicht mit konz. HCl (Rohr, 170°), wobei vielmehr nur Verseifung eintritt. — *α-Oxychinolinallyl-äther* wurde aus *α-Chlorchinolin*, Allylalkohol u. Na darzustellen versucht. Bei der Dest. des Rohprod. (gelbliches, angenehm riechendes Öl) wurde jedoch nur *N-Allyl-α-chinolon* erhalten. — *N-Phenyl-α-pyridon*,  $C_{11}H_9ON$ . Aus trockenem *α-Oxypyridinnatrium*,  $C_8H_7I$  u. Naturkupfer (6 Stdn. kochen). Dest. unter Atm.-Druck unzers. oberhalb 300°. Schneeweiße Krystalle aus Bzl. oder A., F. 128°. — *N-Phenyl-α-chinolon*,  $C_{15}H_{11}ON$ . Aus Carbostyrylkalium,  $C_6H_5Br$  u. Cu (250°, 5 Stdn.). Nadelchen aus verd. A., F. 138°. — *N-Allyl-α-chinolon*,  $C_{12}H_{11}ON$ . Aus Carbostyrylkalium u. Allylbromid in sd. A. + wenig W. (1 Stde.). Scharf riechendes Öl, Kp. 326—329°. Verbindet sich mit Br, entfärbt  $KMnO_4$ . Chloroplatinat, orangefarbige Nadeln aus A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1158—61.) LINDENBAUM.

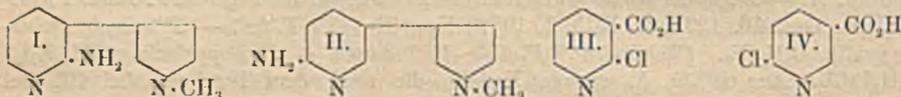
A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow, Darstellung von Oxycarbon-säuren aus Oxypyridinen. *α-Pyridon* (gute Darst. vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1879; C. 1923. III. 1225) nimmt unter den gleichen Bedingungen wie Phenol (Verff. von KOLBE-SCHMITT u. MARASSE) sehr leicht  $CO_2$  auf, u. zwar



ausschließlich in p-Stellung zum OH unter B. von  $\alpha$ -Oxy-nicotinsäure (nebenst. Formel). Daher zeigt Carbostryl, bei dem diese Stellung besetzt ist, die Rk. nicht. — In trockenes  $\alpha$ -Pyridonatrium oder eine Mischung von 1 Teil Pyridon u. 3—5 Teilen gegläuhter Pottasche wird im Auto-

klaven  $\text{CO}_2$  bis zu 20 Atm. gedrückt. Dann wird einige Stunden auf 180—200° erhitzt. Im Falle des Na-Salzes wird sofort, im anderen Falle nach Extraktion mit A. in W. gel. u. mit Säure gefällt. Das tonartige Pulver kristallisiert aus W. in Nadeln, F. 304° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1161—63.) LINDENBAUM.

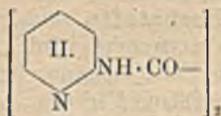
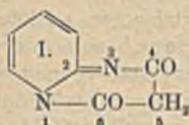
**A. E. Tschitschibabin** und **A. W. Kirssanow**, *Aminierung des Nicotins mit Natrium- und Kaliumamid*. (Vgl. TSCHITSCHIBABIN u. BUHOLZ, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 548; C. 1923. III. 1023.) Vff. haben die Aminierung des Nicotins unter verschiedenen Bedingungen — mit  $\text{NaNH}_2$  u.  $\text{KNH}_2$  — von neuem untersucht u. jetzt auch das zweite der beiden möglichen  $\alpha$ -Aminonicotine aufgefunden. Der früheren Base kommt Formel I., der neuen Formel II. zu, denn sie liefern durch Ersatz des  $\text{NH}_2$  durch Cl u. nachfolgende Oxydation die Säuren III. u. IV. Der Ersatz von  $\text{NH}_2$  durch OH ist bei II. ebenso leicht ausführbar wie bei I. (l. c.). Beide Basen nehmen bei der Bromierung 1 Br auf, zweifellos in Stellung  $\beta$ . — Da die Basen wie ihre Salze opt. inakt. sind, so ist die Aminierung von einer Racemisierung begleitet. Physiolog. sind die Basen dem Nicotin ähnlich, aber weniger toxisch.



Ein Ansatz von 50 g Nicotin u. 24 g  $\text{NaNH}_2$  im doppelten Vol. Xylol (140°, 5 Stdn.) liefert annähernd gleiche Mengen I. u. II., im ganzen über 60%. Die Trennung des Gemisches erfolgt durch k. W.  $\alpha$ -Aminonicotin (I.) fällt aus. Aus Lsg., F. 125°, Kp. 280° (geringe Zers.). Salze:  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3, 2\text{HCl}$ , Nadeln aus A.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3, 2\text{HNO}_3$ , Tafeln aus A.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ , aus A., etwas hygroskop. — Das Filtrat von I. wird mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  übersätt., das Öl fraktioniert u. die Hauptfraktion über das Chlorhydrat gereinigt.  $\alpha$ -Aminonicotin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3$  (II.). Kp.<sub>12</sub> 167°, Kp. 300° (geringe Zers.), von bitterem Geschmack u. schwach bas. Geruch, meist ll. Bleibt lange sirupös, wird erst bei anhaltendem Stehen u. öfterem Reiben kristallin. F. 60°. Salze:  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3, 2\text{HCl}$ , Nadeln aus A.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3, \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$ , Tafeln aus HCl-halt. W.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3, 2\text{HNO}_3$ , Tafeln aus A.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ , aus A., hygroskop.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3, 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ , gelbe Tafeln aus Aceton, F. 225° (Zers.). —  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -bromnicotin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Br}$ . Aus I. mit Br in 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Wasserbad). Tafeln aus Lsg., Nadeln aus 50%ig. A., F. 138—138,5°, ll. in A., Ä., h. Lsg., swl. in W., geruch- u. geschmacklos. —  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -bromnicotin. Tafeln aus Lsg., F. 111—112°, ll. außer in W., Lsg. —  $\alpha$ -Oxynicotin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ . Aus der Diazoniumsulfatlg. von II. bei 50°. Tafeln aus Lsg., F. 103,5—104°. —  $\alpha$ -Chlornicotin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$ . Zur Lsg. von I. in konz. HCl wird unter Durchleiten von HCl langsam ein großer Überschuß von  $\text{NaNO}_2$  gefügt, nach dem Einengen mit NaOH gefällt, dest., in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diazotiert u. wieder mit NaOH gefällt. Ausbeute höchstens 30%. Fl. von eigenartigem Geruch u. bitterem Geschmack, Kp.<sub>740</sub> 268—269°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1378, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,1520,  $n_D^{20} = 1,5457$ , ll. in A., Ä., swl. in k. W. Färbt sich an Licht u. Luft dunkel. —  $\alpha$ -Chlornicotin. Kp.<sub>742</sub> 270—271°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,100, D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 1,1162,  $n_D^{20} = 1,5485$ . — Die Oxydation der Chlornicotine erfolgt mit 2%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. (Wasserbad).  $\alpha$ -Chlornicotinsäure,  $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}$  (III.). Nadeln aus W., F. 193° (ident. mit der von O. A. SEIDE aus  $\alpha$ -Aminonicotinsäure dargestellten

Säure). — *α*-Chlornicotinsäure (IV.), F. 199°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1163 bis 1168.) LINDENBAUM.

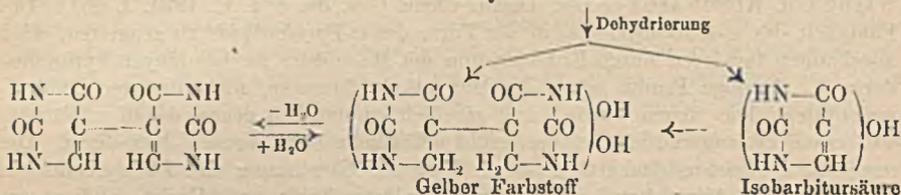
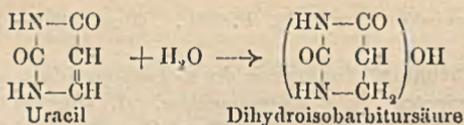
**A. E. Tschitschibabin**, *Tautomerie des α-Aminopyridins*. II. Über die Bildung von bicyclischen Derivaten des α-Aminopyridins. (I. vgl. TSCHITSCHIBABIN, KONOWALOWA u. KONOWALOWA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 814; C. 1921. I. 951.) Die Fähigkeit des α-Aminopyridins, in der Form des α-Pyridonimids zu reagieren, wird anschaulich bewiesen durch Kondensation mit Malonester zu dem bicycl. Pyrimidin-deriv. I. Analoge Prodd. geben die Monoalkylmalonester, nicht dagegen Diäthylmalonester. Die neuen Verbh. sind ziemlich empfindlich gegen Alkali u. Säuren. Viel weniger empfindlich ist das leicht erhaltliche stark saure 5-Nitroderiv. Die neue Rk. eröffnet möglicherweise einen Weg zur Gewinnung von Divinylenderivv. des Purins. — Abweichend davon liefert Oxalester keine cycl. Verb., sondern nur das Säureamid II. Auch durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa ließ sich Ringschluß nicht erzwingen. Der Imidazolring scheint sich demnach schwerer zu bilden als der Pyrimidinring.



1,2-Divinylen-4,6-dioxo-[tetrahydro-1,4,5,6-pyrimidin], C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (I). Aus α-Aminopyridin u. überschüssigen Malonester. Die Temp. wird in einigen Stdn. von 165° auf 195° gesteigert. Dabei dest. die

berechnete Menge A. über. Die Krystallmasse ist nach Waschen mit A. schon fast rein. Gelbliche Blätter aus viel W., Zers. bei ca. 285° oder 295—298°, je nachdem langsam oder schnell erhitzt wird; swl. außer in verd. Alkali. Wird auch von k. starken Säuren sowie sd. Soda gel., aber unter Aufspaltung des Pyrimidinringes u. Rückbildung von α-Aminopyridin. — 5-Nitroverb., C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Durch Lösen des vorigen in k. konz. HNO<sub>3</sub>, Ausfüllen mit W. Hellgelbe Krystalle aus viel W., Zers. bei 255°, swl. außer in Alkali u. Alkalicarbonat. Beständig gegen sd. starke HCl, wird erst von sd. Ätzalkali gespalten. — 5-Methylverb., C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Analog I. mit Methylmalonester. Gelbliche Krystalle aus W., Zers. bei 302—303°, wl. außer in verd. Alkali. — 5-Äthylverb., C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Mit Äthylmalonester. Gelbliche Nadeln aus A., Zers. bei 260°, swl. außer in verd. Alkali. — N,N'-Di-α-pyridyl-oxamid, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (II). Mit Oxalsäureester bei 160°. Tafeln oder Nadeln aus A., F. 161—162°, wl. in W., II. in h. A. u. Säuren. Wird von Alkali verseift. Bildet sich auch in alkoh. Lsg. der Komponenten in Ggw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1168—72. Moskau, Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

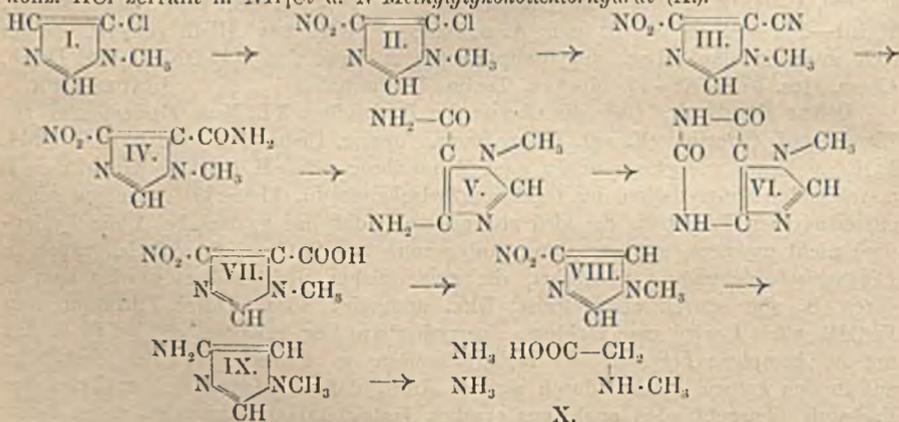
**Oskar Baudisch**, *Über die Chemie der Pyrimidine*. VI. Neue Farbenproben für Uracil und Cytosin. (V. vgl. Bass, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 190; C. 1924. I. 1537.) Uracil u. Cytosin geben nach Behandlung mit FeH<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Luft (Phase I) u. folgender Autoxydation der farblosen Zwischenprodd. (Phase II) denselben schön citronengelben Farbstoff. Es wird angenommen, daß das System bei I die Pyrimidine nicht oxydiert, sondern unter Anlagerung von H<sub>2</sub>O an die Äthylengruppe in Dihydroisobarbitursäure überführt, die zwar bisher nicht isoliert werden konnte, deren B. aber durch charakterist. Rkk. angezeigt wird. Durch Filtration vom Fe(OH)<sub>3</sub> nach I wird eine farblose, autoxydierbare Lsg. erhalten, die bei II in das tiefrote komplexe Ferrosalz der Isobarbitursäure u. weiterhin von der Oberfläche aus in den gelben, bei 37° durch weitere Autoxydation langsam sich entfärbenden Farbstoff übergeht, der auch aus synthet. Isobarbitursäure entsteht, wenn deren wss. Lsg. mit kleinen Mengen FeSO<sub>4</sub> u. Dicarbonat 2 oder 3 Tage in offener Schale gehalten wird. Fe-freie gelbe Lsg. der neuen Verb. erhält man auch aus dem tiefroten Komplexsalz durch Beseitigung des Fe mittels Cupferrons in schwach-saurer Lsg. Die B. des gelben Farbstoffs erfolgt wahrscheinlich auf folgendem Wege:



Dieser hypothet. Umwandlungsart wird große biolog. Bedeutung beigezessen. Zur Beleuchtung derselben wird ein Vergleich zwischen den Pyrimidinen, Adrenalin u. Anthracen bezgl. ihres Verh. bei Oxydation angeführt.

Die chem. Rkk. des gelben Farbstoffs sind verschieden, je nachdem schwachsaure oder schwach bas. Lsg. verwendet wird. a) In noch sehr verd. alkal. Lsg.: Ammoniakal. Ag-Lsg. in Kälte langsam, in Wärme sehr schnell reduziert, mit Phosphormolybdänsäure tiefblaue Färbung, mit Diazobenzolsulfosäure intensive, wenn auch vorübergehende, rote. Methylenblau wird schnell entfärbt, an der Oberfläche aber infolge Absorption von  $\text{O}_2$  wieder blau. b) In saurer Lsg. ist der Farbstoff sehr empfindlich gegen reduzierende Agenzien. Zn-Staub z. B. entfärbt ihn leicht, bei Erwärmen der farblos gewordenen Lsg. in offenem Gefäß tritt dann infolge Autoxydation die Färbung wieder auf. (Journ. Biol. Chem. 60. 155—66. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

J. Sarasin und E. Wegmann, *Synthese des Heteroxanthins aus einem Imidazol-derivat*. Nach dem unten gegebenen Schema stellten Vf. *Heteroxanthin* (VI.) aus *1-Methyl-5-chlorimidazol* (I.) dar. Durch diese Synthese ist die Konst. der früher von SARASIN (Helv. chim. Acta 6. 370; C. 1923. III. 143) dargestellten Verb. I. sichergestellt. Ein weiterer Beweis hierfür ergibt sich daraus, daß die aus IV. zu erhaltende Säure VII. über VIII. in IX. überführbar ist, die beim Erhitzen mit konz. HCl zerfällt in *NH<sub>2</sub>Cl* u. *N-Methylglykokollchlorhydrat* (X.).



Versuche. *1-Methyl-4-nitro-5-chlorimidazol*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$  (II.), durch Auflösen von I. in verd.  $\text{HNO}_3$ , Eindampfen u. Erhitzen des Rückstandes mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Wasserbad), aus A. oder Bzl. F. 147—148°, wl. in k. W., A. u. Bzl., l. in der Hitze, unl. in Ä., Säuren u. Alkalien. — *1-Methyl-5-nitro-4-chlorimidazol*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ , B. analog vorigem, aus Bzl. u. PAc. F. 77—78°, wl. in k. W., ll. in A., Ä., Bzl., unl.

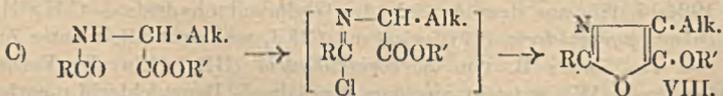
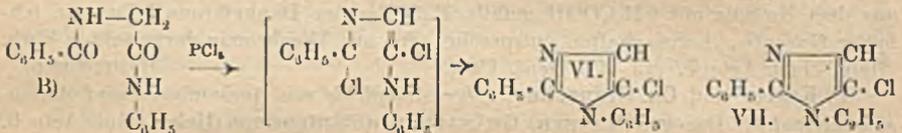
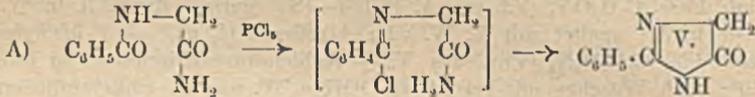
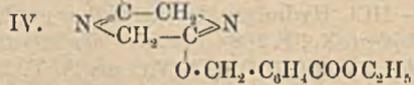
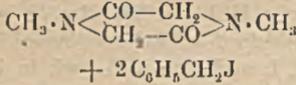
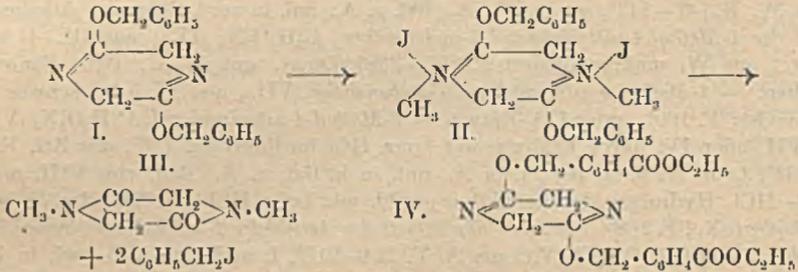
in PAc., Säuren u. Alkalien. — Durch Red. von II. mit Sn + HCl wurde nach Entfernung des Sn beim Eindampfen ein krystallin. Rückstand erhalten (Gemisch von Chlorhydraten), der mit konz.  $K_2CO_3$ -Lsg. behandelt  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$  u. wahrscheinlich die 4-Aminoverb. von I. gab. Die 5-Nitro-4-chlorverb. verhielt sich ähnlich. Durch Hydrolyse der Chlorhydrate der Reduktionsprodd. beider Verbb. mit konz. HCl wurden in beiden Fällen dieselben Spaltprodd. erhalten. — 1-Methyl-4-nitro-5-cyanimidazol,  $C_5H_4O_2N_4$  (III.), aus II. in absol. A. + KCN + wenig KJ, aus h. W. F. 141—142°, wl. in W., A., Bzl. u. Ä., unl. in verd. Säuren u. Alkalien. — Amid der 1-Methyl-4-nitroimidazol-5-carbonsäure,  $C_5H_6O_3N_4$  (IV.), aus III. + konz.  $H_2SO_4$ , aus W. unkrystallisiert F. 257—258° (Zers.), unl. in Ä., Bzl., Säuren u. Alkalien. — 1-Methyl-4-nitroimidazol-5-carbonsäure (VII.), aus IV., das schwer verseifbar ist; F. 160° (unter  $CO_2$ -Entw.). — 1-Methyl-4-nitroimidazol,  $C_4H_5O_2N_3$  (VIII.), aus VII. oder IV. durch Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 120°, aus Bzl. F. 133 bis 134°, l. in W. u. h. Bzl., l. in A., unl. in k. Bzl. u. Ä. Red. von VIII. mittels Sn + HCl, Hydrolyse der Reduktionsprodd. mit konz. HCl gibt  $NH_4Cl$  u. Sarcosinchlorhydrat (X), F. 168—169°. — Chlorhydrat des Amids der 1-Methyl-4-aminoimidazol-5-carbonsäure,  $C_5H_9ON_4Cl$  (V.), aus A. F. 214—215°, l. in W. u. h. A., wl. in k. A. u. Aceton; Base,  $C_5H_9ON_4$  (V.), aus A. F. 184—185° (geringe Zers.), ll. in W., l. in h., wl. in k. A.; spaltet mit h. W. oder Alkalien  $NH_3$  ab. — 7-Methylxanthin (Heteroxanthin),  $C_8H_8O_2N_4$  (VI.), aus V. + Kohlensäurediäthylester im Rohr bei 160—170°; nach Waschen mit verd.  $CH_3COOH$  u. W. aus W. unkrystallisiert oder aus dem Na-Salz mit  $CH_3COOH$  gefällt, F. 380° unter Dunkelbraunfärbung u. lebhafter Gasentw. Eigenschaften entsprechen der aus Theobromin dargestellten Verb. (Helv. chim. Acta 7. 713—19. Genf, Univ.)

HABERLAND.

P. Karrer und Ch. Gränacher, Über Anhydride von Aminosäuren und Aminosäurederivaten. Das von KARRER, GRÄNACHER u. SCHLOSSER (Helv. chim. Acta 6. 1108; C. 1924. I. 485) aus dem Ag-Salz des Glykokollanhydrids +  $C_6H_5CH_2Cl$  dargestellte Dihydropyrazinderiv. (I.) reagiert mit  $CH_3I$ , wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Ha, unter B. von Sarkosinanhydrid (III.). Ein der Verb. I. entsprechendes Prod. (IV.) entsteht aus dem Ag-Salz + Benzylechlorid-p-carbonsäureester. Gegen Säuren ist diese Verb. ebenso empfindlich wie I., mit Alkalien werden nur die Estergruppen verseift. In der Phthalsäureanhydridschmelze zerfällt I. in Glykokollanhydrid u. Benzylphthalestersäure. — Durch Polypeptidanhidrierung können jedoch auch Imidazolone oder Oxazole bzw. Oxazoline entstehen. Um solche Verbb. mit Eiweißspaltprodd. vergleichen zu können, haben Vf. zunächst einfache Aminosäuren daraufhin untersucht u. festgestellt, daß aus Hippursäureamid 2-Phenylglyoxalon-5 (V., Schema A) entsteht. Aus Hippursäureanilid oder -Äthylamid entstehen Verbb. VI bzw. VII, in denen die Stellung des Cl jedoch noch nicht sicher ist. Oxazolonderiv. wurden aus einfacheren acylierten Aminosäureestern erhalten (Schema C). Ähnliche Verbb. hat anscheinend schon früher WEISZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2641 [1893]) erhalten, ohne jedoch ihre Konst. zu erkennen. Die von Vf. dargestellten Imidazolone u. Oxazole sind zum Teil sehr empfindlich gegen verdd. Säuren, sie werden in acylierte Aminosäuren übergeführt, wobei gleichzeitig ein Zerfall in kleinere Spaltstücke stattfindet.

Versuche. O,O'-Di-p-carbäthoxybenzyl-2,5-dioxydihydropyrazin,  $C_{24}O_6N_2$  (IV.), aus sd. Amylalkohol glänzende Blättchen, F. 196—198°, unl. in W., swl. in Ä. u. A. — O,O'-Di-p-carboxybenzyl-2,5-dioxydihydropyrazin,  $C_{20}H_{18}O_6N_2$ , aus vorigem in sd. Amylalkohol +  $C_6H_{11}ONa$ ; aus Na-Salz mit HCl gefällt weißes Pulver, wl. in W. u. organ. Mitteln, F. 230—235° unter Verkohlung. Mit sd. 5%ig. HCl (20fache Menge) erhitzt bis zur Lsg. entsteht p-Chlormethylbenzoesäure,  $C_6H_5O_2Cl$ , aus Ä. Blättchen, F. 199°. — Durch Schmelzen von I. mit Phthalsäureanhydrid (150—160°, schließlich bei 200°), Extrahieren mit sd.  $ClH_3CO_2C_2H_5$ , bleibt ungel. zurück. Gly-

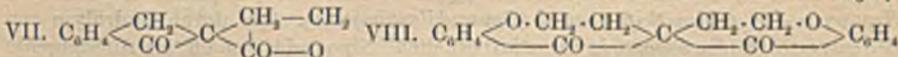
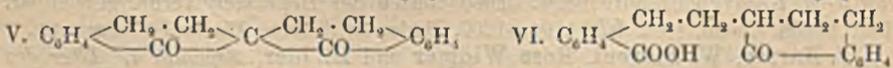
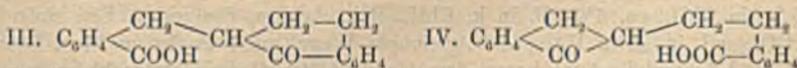
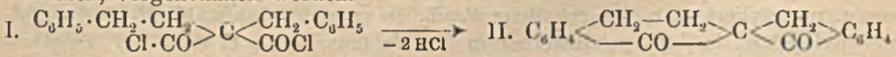
*kokollanhydril*,  $C_4H_6O_3N_2$ , aus W. F. 273°. Aus der Lsg., nach Verdünnen mit W., Zugabe von gesätt.  $NaHCO_3$ -Lsg., Ausschütteln der wss. Schicht mit Ä., danach Ansäuern u. wieder Extrahieren mit Ä. erhält man, nach Extrahieren des Rückstands der äth. Lsg. mit Bzl. aus der Bzl.-Lsg. *Benzylphthalestersäure*,  $C_{15}H_{12}O_4$ , F. 106–107°. Ungel. in Bzl. bleibt wenig Phthalsäure. — Erhitzen von I. mit  $CH_3J$  im Rohr auf 100–120°, Extrahieren des Rohprod. mit Ä. gibt hieraus *Benzyljodid*; in Ä. unl. Anteil aus A. umkristallisiert: *Sarcosinanhydril* (III), F. 147°. —



*2-Phenyl-5-äthoxyoxazol*,  $C_{11}H_{11}O_3N$  (VIII. Alk. = H, R =  $C_6H_5$ , R' =  $C_2H_5$ ), aus Hippursäureäthylester +  $PCl_5$  (Wasserbad); nach Entfernen von  $POCl_3$  Reaktionsprod. mit Bzl. übergossen, diese Lsg. versetzt mit  $C_2H_5ONa$  in absol. A. (Kühlung), wird nach kurzem Stehen mit W. durchgeschüttelt; Bzl.-Rückstand zur Entfernung von  $C_6H_5CO_2H_5$  mit w.  $NaOH$  behandelt, nach Verdünnen mit W. mit Ä. extrahiert, hieraus VIII.; ölig,  $Kp_{12}$  150–152°, Geruch bas., unl. in W., ll. in organ. Mitteln, gegen Alkalien beständig, durch Säuren leicht spaltbar. Kann auch dargestellt werden, indem das nach Entfernung von  $POCl_3$  erhaltene Rohprod. in Eiswasser eingetragen u. unter guter Kühlung mit  $NaOH$  neutralisiert wird; Chlorhydrat,  $C_{11}H_{11}O_3N \cdot HCl$ , an feuchter Luft u. durch W. sehr leicht hydrolyt. spaltbar. F. 115 bis 120°; Pikrat,  $C_{11}H_{11}O_3N$ ,  $C_6H_5O_7N_3$ , aus A. citronengelbe Nadeln, F. 122–123°. Erhitzen des Oxazols mit 10%ig.  $HCl$  ergab  $C_6H_5COOH$ , *Hippursäure*,  $C_6H_9O_3N$ , aus h. W. F. 189°, u. *Glykokollhydrochlorid*,  $C_2H_5O_2NCl$ . — *2-Methyl-5-äthoxyoxazol*,  $C_6H_9O_2N$  (VIII.; Alk. = H, R =  $CH_3$ , R' =  $C_2H_5$ ), aus Acetyl-glykokollester in Chlf. +  $PCl_5$ ; Reinigung über Pikrat; flüchtiges, arom. riechendes Öl,  $Kp_{10-12}$  60–62°, ll. in W., hieraus durch  $K_2CO_3$  aussalzbar; Pikrat,  $C_6H_9O_2N$ ,  $C_6H_5O_7N_3$ , aus  $CH_3OH$  tiefgelbe Nadeln, F. 98°, ll. in Ä., durch W. leicht hydrolysiert. Bei der Rk. entsteht nebenbei auch *Glykokollester*; Pikrat,  $C_4H_9O_2N$ ,  $C_4H_5O_7N_3$ , aus  $CH_3OH$  derbe, hellgelbe Tafeln, F. 156°. — *2-Phenyl-4-isobutyl-5-äthoxyoxazol*,  $C_{15}H_{19}O_3N$  (VIII. Alk. =  $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , R =  $C_6H_5$ , R' =  $C_2H_5$ ) aus Benzoyl-1-leucinäthylester ( $Kp.$  200–220°) in Chlf. +  $PCl_5$ ; Isolierung über Pikrat; ölig,  $Kp.$  133–134°; Pikrat,  $C_{15}H_{19}O_3N$ ,  $C_6H_5O_7N$ , aus absol. A. Polyeder, F. 81°, ll. in Ä. — *2-Methyl-*

*4-isobutyl-5-äthoxyoxazol*,  $C_{10}H_{17}O_2N$  (analog voriger,  $R = CH_3$ ), aus Acetylleucinester; Isolierung wie vorige Verb., ölig,  $Kp_{20}$  87—89°, wl. in W., ll. in HCl u. organ. Mitteln; Chlorhydrat, hygroskop. Blättchen; mit W. sofortige Hydrolyse, beim Erwärmen B. von *dl-Acetylleucin*,  $C_8H_{15}O_3N$ , F. 162°; Pikrat des Oxazols,  $C_{10}H_{17}O_2N$ , aus  $CH_3OH$ , F. 80—81°. — *1,2-Diphenyl-5-chlorimidazol*,  $C_{15}H_{11}N_2Cl$  (VI.), aus Hippursäureamid (1 Mol) in Chlf. + 2 Mol  $PCl_5$ ; aus  $CH_3OH$  + wenig W. weiße Nadeln, F. 133°, unl. in W., ll. in Ä., l. in  $CH_3OH$ ; gegen sd. 15%ig. HCl beständig; durch Red. mittels Na + A. kann Cl abgespalten werden; Salze in wss. Lsg. beständig; Pikrat,  $C_{21}H_{14}O_7N_5Cl$ , aus Bzl. oder  $CH_3OH$  hellgelbe Kristallwürfel, F. 157—158°. — *1-Äthyl-2-phenyl-5-chlorimidazol*,  $C_{11}H_{11}N_2Cl$  (VII.), aus Hippursäureäthylamid; aus wss.  $CH_3OH$  weiße Nadelchen, F. 65—67°; wl. in W., ll. in Ä., Ä. u. Säuren, gegen diese auch beim Kp. sehr beständig; Pikrat,  $C_{17}H_{11}O_7N_5Cl$ , aus  $CH_3OH$  hellgelbe, blättrige Nadeln, F. 160—161°. — *Hippursäureäthylamid*,  $C_{11}H_{14}O_2N_2$ , aus W. F. 147—148°. — *2-Phenylglyoxalon-5*,  $C_8H_8ON_2$  (V.), B. nach Schema A; aus sd. W. weiße Blättchen, F. 141—143°; wl. in k. W.; schwache Base, l. in konz. HCl, auf Zusatz von W. wieder ausfallend; einstd. Erhitzen mit HCl (1:1) spaltet die Verb. in Hippursäure u. wenig  $C_6H_5COOH$ . (Helv. chim. Acta 7. 763—80. Zürich, Univ.) HABERLAND.

**Hermann Leuchs und Friedrich Reinhart**, *Über die Darstellung von Spiranen mit fünf- bis siebengliedrigen Ringen.* (Über Spirane, XI.) (X. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2331; C. 1922. III. 828.) Aus  $\beta$ -Phenyläthylbenzylmalonylchlorid (I.) wurde durch Dest. mit  $FeCl_3$  das *1-Hydrindon-1-tetralon-2,2-spiran* (II.) dargestellt. Aus homologen, zweifach substituierten Malonylchloriden wurden so Ringdiketone dargestellt, die einen Fünf- u. einen Sechsering oder deren zwei spiranartig verknüpft enthalten. Die Verb. zeigt das merkwürdige Verh., nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin zu reagieren; doch gelingt die für  $\beta$ -Diketone bekannte leichte Aufspaltung mit alkoh. NaOH zu der *Ketosäure*,  $C_{18}H_{16}O_3$ , in der das Carboxyl am Benzolkern haftet. Vff. konnten nicht entscheiden, ob der Fünf- oder der Sechsering aufgespalten wurde. Von den beiden möglichen im Gemisch vorliegenden Säuren (III.) u. (IV.) wurde (III.) isoliert. Aus *Di- $\beta$ -phenyläthylmalonylchlorid* wurde das *Bis-1-tetralon-2,2-spiran* (V.) gewonnen, dem analoge Eigenschaften wie (II.) zukommen. Durch alkoh. NaOH wurde es zu einer Ketosäure, *2-( $\beta$ -Phenyläthyl-o-carbonsäure)-1-tetralon* (VI.) aufgespalten. Durch Einführung von  $\beta$ -Phenoxyäthylresten in den Malonester hofften Vff. Spirane mit 7-gliedrigen, heterocycl. Ringen darstellen zu können. Durch katalyt. Zers. von *Benzyl- $\beta$ -phenoxyäthylmalonylchlorid* mit  $FeCl_3$  im Vakuum wurden 2 Verbb. isoliert, von denen einer die Konst. eines *1-Hydrindon-4-butyrolacton-2,2-spirans* (VII.) zugesprochen wird, wonach der Phenolrest abgespalten u. ein  $\gamma$ -Lactonring gebildet worden ist. Im Falle des *Di- $\beta$ -phenoxyäthylmalonylchlorids* gelang es, etwa 5% des zu erwartenden *Spirans* (VIII.) mit 2 Siebenringen in Krystallen vom F. 181° zu isolieren. Hierbei mußte eine Trennung von der doppelten Menge eines Cl-haltigen, bei 113—114° schmelzenden Körpers der Zus.  $C_{19}H_{16}O_4Cl_2$ , in welchem Vff. den *Di- $\beta$ -chloräthylmalonsäurediphenylester* vermuten, vorgenommen werden.



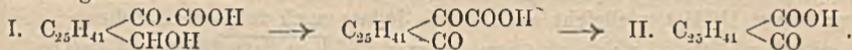
Versuche.  $\beta$ -Phenyläthylbenzylmalonylchlorid,  $C_{16}H_{16}O_2Cl_2$  (I.), aus  $\beta$ -Phenyläthylbenzylmalonsäure (aus  $\beta$ -Phenyläthylbromid u. Malonester mit 67% Ausbeute), in Chlf. mit  $PCl_5$ . — 1-Hydrindon-1-tetralon-2,2-spiran,  $C_{18}H_{14}O_2$  (II.). Ausbeute 38—57%, aus Ä. u. Lg. Würfel, F. 112°. — Ketosäure,  $C_{18}H_{16}O_3$  (III.) oder (IV.), aus dem Spiran durch alkoh. NaOH; aus Bzl. u. PAe. Nadeln, F. 110°, nach dem Sintern 113—115°, im Vakuum dest. bildet sich das Spiran zurück (F. 111°). — Di- $\beta$ -phenyläthylmalonsäure, aus Phenyläthylmalonester, Na-Draht u. Phenäthylbromid u. darauffolgender Verseifung. Aus Chlf. Blättchen, F. 173—175° (Zers.). — Bis-1-tetralon-2,2-spiran,  $C_{19}H_{16}O_2$  (V.), aus der Diphenäthylmalonsäure durch Überführung in ihr Chlorid (F. 83°) u. Dest. desselben mit  $FeCl_3$  im Vakuum (15 mm) u. einer Badtemp. von 340°. Aus h. Lg. Prismen, F. 136—137°. — 2-( $\beta$ -Phenyläthyl-o-carbonsäure)-1-tetralon,  $C_{19}H_{18}O_3$  (VI.), aus V. mit sd. alkoh. NaOH. Prismen aus h. Bzl., F. 161—162°; dest. unzersetzt im Vakuum. —  $\beta$ -Phenoxäthylbenzylmalonester,  $C_{22}H_{20}O_5$ ; aus Phenoxäthylmalonester u. Benzylchlorid, Kp. 248°, Prismen, aus Ä. oder Lg., F. 53—45,5°. —  $\beta$ -Phenoxäthylbenzylmalonsäure,  $C_{18}H_{18}O_6$ , Prismen aus 50% Eg., F. 166—168°. — Phenoxäthylbenzylmalonylchlorid,  $C_{18}H_{16}O_3Cl_2$ , F. 85—86°, Nadeln aus Lg. — Diamid,  $C_{18}H_{20}O_3N_2$ , aus Chlf. Blättchen, F. 170—171°. — 1-Hydrindon-4-butyrolacton-2,2-spiran,  $C_{12}H_{10}O_3$  (VII.). Ausbeute in der ersten Fraktion nur 1—2%, Nadeln aus h. A. oder Ä., F. 110—111°. Aus der zweiten Fraktion wurde ein Körper der Zus.  $C_{18}H_{12}O_2$  (?), vom F. 176° isoliert. — Di- $\beta$ -phenoxäthylmalonsäure,  $C_{19}H_{20}O_6$ , Darst. aus dem bei 264° unter 12 mm Druck sd. Ester, F. 151—152° (Zers.). — Chlorid,  $C_{19}H_{18}O_4Cl_2$ , aus Lg., PAe. oder h. A. Blättchen, F. 90° (85—93°). — Diamid,  $C_{19}H_{22}O_4N_2$ , F. 158°. — Dianilid,  $C_{31}H_{30}O_4N_2$ , F. 187,5°. — Spiran,  $C_{19}H_{16}O_4$  (VIII.) aus Di- $\beta$ -phenoxäthylmalonylchlorid (VIII.) durch Dest. mit  $FeCl_3$  (Metallbad, 340°). Hierauf fraktionierte Dest. bei 250 u. 340°. Aus letzterer Fraktion gewinnt man ein Gemisch des Spirans mit einem Cl-haltigen Körper. Die Trennung erfolgt mit Ä. Prismen aus Eg. F. 179—181°. — Di- $\beta$ -chloräthylmalonsäurediphenylester,  $C_{19}H_{18}O_4Cl_2$ , aus der Ä.-Lsg. bei der Trennung vom Spiran gewonnen. Aus Eg. Rhomboeder F. 113—114°. — Di- $\beta$ -phenoxäthylacetylchlorid,  $C_{18}H_{16}O_3Cl$ , aus der Säure  $C_{18}H_{20}O_4$  mit Pentachlorid, F. 82° aus PAe. — Amid,  $C_{18}H_{21}O_3N$ , aus h. Bzl. Nadeln, F. 134—136°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1208—14. Berlin, Univ.)

HORST.

Geza Zemlén und Alfons Kunz, Studien über Amygdalin. III. Über l-Amygdalinsäure. (II. vgl. ZEMPLÉN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 698; C. 1924. I. 2591.) Das aus dem natürlichen l-Amygdalin gewinnbare Gemisch von d- u. l-Amygdalinsäure wurde in das Gemisch der Heptaacylderivv. übergeführt. Es ergab sich, daß diese sich durch Ä., noch besser durch Zusatz von Ä. zur Lsg. in Bzl. trennen lassen in einen schwerer l. u. einen leichter l. Teil, von denen der erste sich als labile l-Heptaacetylamygdalinsäure erwies (Best. der Mandelsäurekomponente), Nadeln, F. unscharf 115°,  $[\alpha]_D^{18} = +60,06^\circ$  (in Chlf., ca. 4%), sll. in Aceton, Chlf., Essigester, weniger l. in k. Bzl. u. A., wl. in Ä. u. PAe., nicht umkrystallisierbar. Deren Verseifung führte zu l-Amygdalinsäure, nicht krystallisierbar,  $[\alpha]_D = -132,7^\circ$  bis  $-133,2^\circ$  (in W.). Führt man die Verseifung in Ggw. wasserfreier Lösungsmm. aus u. reacctyliert man das erhaltene Prod., so entsteht eine stabile l-Heptaacetylamygdalinsäure, leicht krystallisierbar in Nadeln (aus h. A.), F. 195—196°,  $[\alpha]_D^{18} = -65,5^\circ$  (in Chlf., ca. 4%), ll. in k. Chlf., Bzl., Aceton, Essigester, Eg., zl. in h. A. u.  $CH_2O$ , swl. in Ä. u. PAe., auf gleichem Wege auch direkt aus dem Gemisch von d- u. l-Amygdalinsäure bezw. dem Gemisch der Heptaacetylverb. gewinnbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1194—1200. Budapest, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

P. Karrer, W. Fioroni, Rose Widmer und H. Lier, Saponine I. Über das Sapogenin der weißen Seifenwurzel (Gypsophylasapogenin). Das durch Hydrolyse von Seifenwurzel (*Radix saponaria levantica*) erhaltene Sapogenin, das Vff. als Albsapogenin

bezeichnen, hat nicht, wie ROSENTHALER u. STRÖM (Arch. der Pharm. **250**. 290; C. **1912**. II. 257) meinen, die Zus.  $C_{25}H_{31}O_5$ , sondern — womit auch die Formeln der dargestellten Deriv. übereinstimmen —  $C_{28}H_{41}O_4$ . Auf Grund ihrer Rkk. läßt sich die Formel auflösen in (I.). Diese Verb. wird durch  $CrO_3$  oxydiert zu *Albsapogeninsäure*, (II.). Der Nachweis, daß I. eine Ketosäure ist, ließ sich dadurch führen, daß beim Erhitzen von I. mit konz.  $H_2SO_4$  1 Mol CO abgespalten wurde. Die Konst. des Restes  $C_{25}H_{41}$  aufzuklären, ist bisher noch nicht gelungen. Aus dem Methyl ester von I. wurde mit Br ein Substitutionsprod. erhalten, das jedoch auch noch nichts zur Klärung der Konst. beitrug. Doppelbindungen in dem Rest konnten weder durch Hydrierung noch mittels  $KMnO_4$  nachgewiesen werden. Wird I. längere Zeit mit Eg. + konz. HCl gekocht, so entsteht eine vorläufig als *Albsapin* bezeichnete Verb., die sich gegen Lösungsm. ganz anders verhält als I., wie dieser jedoch noch die violette Farbreaktion mit konz.  $H_2SO_4$  u. Acetanhydrid gibt. Mit sd. Eg. —  $H_2SO_4$  bildet sich infolge der Abspaltung von CO das *Albsapin* aus I. nur in geringer Menge. Die Funktion der O-Atome in diesem Deriv. konnte noch nicht festgestellt werden.

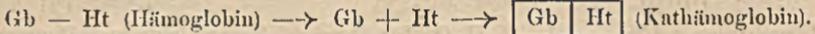


Versuche. *Albsapogenin*,  $C_{28}H_{41}O_4$  (I.); Darst.: 5 kg zerkleinerte Seifenwurzel werden mit 16 l W. 3 Stdn. gekocht, koliert, ungel. Rückstand nochmals mit 8 l sd. W. extrahiert u. schließlich diese Rückstände bei 150—200 Atmosphären ausgepreßt. Die Filtrate werden bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Je 300 g hiervon + 500 ccm W. + 200 ccm denaturierter A. + 11 ccm konz.  $H_2SO_4$  werden im Autoklaven 3 Stdn. auf  $145^\circ$  erhitzt. So erhaltener pulveriger Nd. wird mit Ä. erschöpfend extrahiert; Krystalle hieraus werden zur Entfernung gallertartiger Begleitstoffe mit Ä. verrieben, Rückstand aus  $\frac{2}{3}$  seines Gewichts mit sd. A. behandelt; diese M. aus A. umkrystallisiert; weiße Nadeln, F. ca.  $273^\circ$ , Sintern ab  $250^\circ$ . — *Albsapogeninmethylester*,  $C_{28}H_{43}O_4CH_3$ , aus Na-Salz von I. +  $CH_3J$ ; aus A. Nadeln (Rosetten); bei  $140^\circ$  Aufschäumen unter Gasentw., fl. erst bei  $192^\circ$ . — *Albsapogeninsemicarbazon*,  $C_{28}H_{47}O_4N_3$ , aus A. F.  $270$ — $272^\circ$  (bei nicht zu langsamem Erhitzen). *Oxim*,  $C_{28}H_{41}O_3NOH$ , aus h. A. F.  $264$ — $265^\circ$ . — *Acetylalbsapogenin*,  $C_{28}H_{43}O_4COCH_3$ , aus I. in Pyridin + Acetanhydrid (12 Stdn. stehenlassen), aus A. weiße Nadeln, Sintern ab  $178^\circ$ , F.  $192$ — $194^\circ$ . — *Albsapogenol*,  $C_{28}H_{40}O_4$ , aus I. in A. durch Hydrierung (Pt-Mohr), aus A. F.  $321$ — $322^\circ$  (dreimal umkrystallisiert), vorher Sintern. — *Diacetylalbsapogenol*,  $C_{28}H_{41}O_4(COCH_3)_2$ , aus A. feine Nadeln, Sintern bei  $150^\circ$ , Erweichen bei  $155^\circ$ , fl. bei  $169^\circ$ , ll. in A. — *Albsapogeninsäure*,  $C_{27}H_{42}O_3$  (II.), aus I. in Eg. +  $CrO_3$  —  $H_2SO_4$  (Temp. + 5 bis +  $10^\circ$ ) aus h. A. weiße Nadeln, F.  $256^\circ$ , unl. in W., l. in h. A., ll. in Ä., w. Eg. u. PAc.; mit w. Acetanhydrid +  $H_2SO_4$  tiefrote Färbung. — *Albsapin* aus I. durch 16std. Kochen mit Eg. + konz. HCl; durch Versetzen der Lsg. mit W. flockiger Nd., der nach Waschen mit h. A. aus h. Eg. umkrystallisiert wird; F.  $326^\circ$ , ll. in Chlf. u. Bzl., swl. in A. Deriv. konnten bisher hiervon nicht erhalten werden, Hydrierung fand nicht statt. (Helv. chim. Acta **7**. 781—89. Zürich, Univ.)

HABERLAND.

F. Haurowitz, *Zur Chemie des Blutfarbstoffes*. II. Über die chemische Natur des Kathämoglobins. (I. vgl. S. 664) Aus krystallisiertem Oxyhämoglobin (l. e.) wurden die in der Literatur beschriebenen verschiedenen Kathämoglobine dargestellt: das von VAN KLAVEREN (Ztschr. f. physiol. Ch. **33**. 293; C. **1901**. II. 859) durch Einw. von alkoh. NaOH, das von FORMANEK (Ztschr. f. physiol. Ch. **29**. 16; C. **1900**. II. 128) bzw. DILLING (Atlas der Hämochromogene **1920**. 19. 53. 54) durch Chlf., das von DILLING (l. e.) bzw. TAKAYAMA (Beitr. z. Toxikol. u. gerichtl. Med. **1905**) durch HCOH. Die verschiedenen Kathämoglobine verhielten sich in bezug auf Fe u. Gewichtsverlust beim Trocknen wie reines OHb,

waren jedoch im Gegensatz zu diesem nicht dia- sondern paramagnet. Mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KCN, KJ u.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  entstehen die spektroskop. Farbrkk. des Hämatins, nicht Hämoglobins. Mit Pepsin-HCl bilden sie  $\alpha$ -Hämatin (mit Ausnahme des Formolkathämoglobins?), das durch HCl-Aceton in kristallisiertes Cl-Hämin übergeführt werden kann. In W. sind sie unl., l. in salzhaltigem A. Formolkathämoglobin ist in salzhaltigem A. nicht l., sondern quillt u. wird rot-durchscheinend. In trockenem Zustand oder in W. entquillt es u. wird braun. Eine unter Vermeidung koagulirender Einflüsse hergestellte wss. Lsg. von Kathämoglobin zeigte bei neutraler Rk. das typ. Spektrum des Kathämoglobins, das in gleicher Weise auftrat, wenn eine alkal. Lsg. von  $\alpha$ -Hämatin neben Globin in abgespaltener Form durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  neutralisiert wird. Die wechselnden Farben der verschiedenen Kathämoglobine sind auf verschiedene Teilchengröße oder wechselnden Kolloidzustand zurückzuführen. Eine chem. Verb. liegt nicht vor, wahrscheinlich aber auch kein rein physikal. Gemenge, sondern eine Kolloidverb. im Sinne ZSIGMONDYS. Die Vorbedingung für die B. von Kathämoglobin ist eine Abspaltung der prosthet. Gruppe bei niedriger Temp. u. wird erreicht durch Einw. von A., Ä., Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , usw., ferner HCHO, vielleicht auch durch Jodate nach folgendem Schema:



(Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 62—77. Prag, Univ.)

GUGGENHEIM.

## E. Biochemie.

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

Richard Kuhn und Harry Sobotka, *Vergleich von H<sup>+</sup>-Ionen- und Fermentkatalyse einiger Zuckerarten und Glucoside*. Nachdem an verschiedenen Beispielen (vgl. S. 343 u. KUHN, Naturwissenschaften 11. 732; C. 1923. III. 1416) Klarheit über die Natur der als Reaktionszwischenprod. aufzufassenden Enzym-Substratverb. geschaffen ist, soll geprüft werden, in welchem Verhältnis die Geschwindigkeiten des Umsatzes stehen, wenn einerseits gleiche Mengen der Verb. eines bestimmten Enzyms mit verschiedenen Glucosiden, andererseits gleiche Mengen der Verb. des H<sup>+</sup>-Ions mit denselben Glucosiden zerfallen. Hierbei wird mit EULER (Ztschr. f. physik. Ch. 36. 641; C. 1901. I. 1081) angenommen, daß die letztgenannten Verb. spontan zerfallen; ferner wird angenommen, daß sich die Ionengewichte mit außerordentlich großer Geschwindigkeit immer wieder einstellen und daß die Betrachtungen der Arbeit auf den Vergleich von Körpern mit möglichst geringen Strukturunterschieden beschränkt bleiben.

Für Saccharose u. Raffinose, für welche die gemachten Voraussetzungen am besten erfüllt sind, fand KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 28; C. 1923. I. 1129), daß die Invertin-Rohrzuckerverb.  $2 \pm 1$  mal rascher als die Invertin-Raffinoseverb. zerfällt; die Saccharose-H-Verb. zerfällt nach ARMSTRONG u. GLOVER (Proc. Royal Soc. London Serie B. 80. 312; C. 1908. II. 1253) 1,6 mal schneller als die entsprechende Raffinoseverb. — Ebenso wie bei Invertin finden Vff., daß die H<sup>+</sup>-Ionen den Zerfall des Reaktionszwischenprod. beim System Emulsin-Salicin beeinflussen: bei  $p_{\text{H}}$  6,8 ist die scheinbare Dissoziationskonstante der Emulsin-Salicinverb. größer als bei optimaler Rk. ( $p_{\text{H}} = 4,4$ ), nämlich 0,047 gegen 0,035, während sie bei Gültigkeit der Theorie von MICHAELIS u. ROTHEINSTEIN (Biochem. Ztschr. 110. 217; C. 1921. I. 252) auf die Hälfte (0,017) sinken müßte. — Das Verhältnis der Hydrolysegeschwindigkeiten von  $\alpha$ -Phenylglucosid u.  $\alpha$ -Methylglucosid sowie  $\alpha$ -Methylglucosid u. Maltose beträgt bei Säurehydrolyse 25 bzw. 0,14, bei Hydrolyse durch Hefemaltase 28 bzw. 0,20 (vgl. S. 344), wenn man die Reaktionskonstanten auf solche Substratkonz. bezieht, bei denen prozent. gleiche Beträge

katalyt. wirksam sind. Beim Emulsin steht es dagegen noch nicht fest, wie weit die meßbaren Konstanten der Rk. ein Maß für die Konz. der Enzym-Glucosidverbb. sind, da die scheinbaren Dissoziationskonstanten stark von der Enzymkonz. abhängig sind. — Bei Vergleich der Quotienten aus den Geschwindigkeiten für Säure- bzw. Enzymspaltung von  $\beta$ -Phenyl- u.  $\beta$ -Methylglucosid bzw. Salicin u.  $\beta$ -Phenylglucosid ergeben sich darum noch nicht erklärbare Abweichungen. — Versuche. Die Aktivitäts- $p_H$ -Kurve der Salicinspaltung mit Emulsin (MERCK) ist angenähert eine Dissoziationrestkurve mit dem Parameter  $1,8 \cdot 10^{-7}$  ( $p_H = 6,8$ ). — Die Reaktionskonstanten  $k = 1/t \cdot \log_{10} a/(a - x)$  der Säurehydrolyse mit  $\frac{1}{2}n \cdot HCl$  bei  $77 \pm 1^\circ$  sind: für *Helicin*  $125 \cdot 10^{-5}$ , für *Salicin*  $111 \cdot 10^{-5}$ , für  $\beta$ -Phenylglucosid  $243 \cdot 10^{-5}$ , für  $\beta$ -Methylglucosid  $46 \cdot 10^{-5}$ . — Die Säuredissoziationskonstanten wurden für einige Zucker u. Glucoside mit sehr reinen Substanzen neu ermittelt u. bei gleichen Bedd. kleine Abweichungen von den Ergebnissen von MICHAELIS u. RONA (Biochem. Ztschr. 49. 232; C. 1913. I. 1668) erhalten:  $k_a$  der *Saccharose* (bei  $18,5^\circ$ )  $17,7 \cdot 10^{-14}$  [statt  $24 \cdot 10^{-14}$ ]; *Maltose* (bei  $19,5^\circ$ )  $96 \cdot 10^{-14}$  [ $180 \cdot 10^{-14}$ ];  $\alpha$ -Methylglucosid (bei  $18,7^\circ$ )  $1,34 \cdot 10^{-14}$  [ $1,97 \cdot 10^{-14}$ ];  $\beta$ -Methylglucosid ( $18,5^\circ$ )  $1,97 \cdot 10^{-14}$  [ $2,64 \cdot 10^{-14}$ ]; *Raffinose* ( $18,3^\circ$ )  $21,6 \cdot 10^{-14}$  [ $18 \cdot 10^{-14}$ ];  $\alpha$ -Phenylglucosid ( $17,8^\circ$ )  $20,1 \cdot 10^{-14}$ ;  $\beta$ -Phenylglucosid ( $18,0^\circ$ )  $7,6 \cdot 10^{-14}$ ; *Salicin* wie  $\beta$ -Phenylglucosid. — Aus den Konstanten für die Glucoside läßt sich ein Beweis für die räumliche Lagerung der Hydroxylgruppen in  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Glucose ableiten, er führt zu den bekannten Formeln (vgl. PICTET, Helv. chim. Acta 3. 649; C. 1920. III. 879). Da nämlich die Phenylglucoside stärker sauer als die Methylglucoside sind wegen der stärker sauren Natur des Phenylrestes, sieht man daraus, daß die in 1 u. 2 befindlichen Hydroxylgruppen bei  $\alpha$ -Glucose in cis-Stellung stehen müssen, da in dieser Stellung die Säurenatur durch den negativen Phenylrest verstärkt wird; ferner gibt  $\alpha$ -ständiges Methyl (schwach positiv) ein weniger saures Glucosid als  $\beta$ -ständiges. Bei trans-Stellung der Hydroxylgruppen wäre das Gegenteil zu erwarten. (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 65—76. München, Akad. d. Wiss.) A. R. F. HESSE.

**Karl Myrbäck** und **Hans v. Euler**, *Über die Beteiligung der Kozymase am Zuckerabbau*. (Vgl. S. 343). Es wurde Kozymase nachgewiesen in einer alkoholbildenden *Torula* aus Kefir, einer aus sog. Molkereisäure reingezüchteten Milchezucker (wahrscheinlich ohne B. von A.) vergärenden *Torula* u. in einem Trockenpräparat von *Streptococcus lactis*. Dagegen war in *Penicillium glaucum* u. in *Bacterium lactis aerogenes*, in dessen Spultprodd. hauptsächlich  $CH_3COOH$  u. Bernstein-säure gefunden wurde, keine Kozymase. — Die von *Penicillium* oder von *Bact. aerogenes* bewirkten Gärungen sind also anders geartet als die durch *Saccharomyces* oder *Streptococcus* verursachten Gärungen. Vff. finden es daher unberechtigt, wenn NEUBERG die Entstehung von 4-C-Ketten durch Aldolkondensationen des Acetaldehyds erklären will. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1073—6. Stockholm, Univ.) A. R. F. HESSE.

**H. Hérissay** und **J. Cheymol**, *Synthetisierende Wirkung der  $\alpha$ -D-Mannosidase in Gegenwart einiger einwertiger Alkohole*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 29. 441—441. — C. 1924. I. 1212.) SPIEGEL.

**Irene Greiner**, *Untersuchung von fettspaltenden Fermenten im Duodenalsaft der Säuglinge*. Bei gut entwickelten Säuglingen war Spaltung von Tributyrin stets nachweisbar, in geringerem Grade bei exsudativer Diathese, besonders gering bei atroph. Säuglingen u. mangelhaft gediehenen Brustkindern. (Jahrb. f. Kinderheilk. 103. 217—22. 1923. Budapest, Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 66. 1924. Ref. LUST.) SPIEGEL.

**Hermann Voss**, *Die Lokalisation oxydativer Fermente in den Ovarialeiern des Frosches*. Verss. mit  $\alpha$ -Naphthol + p-Phenylendiamin führen zu dem Schlusse, daß intensive oxydierende Vorgänge durch ein zu den Oxydonen von BATELLI gehöriges

Ferment sich in der Dotterkernsubstanz, nicht im Kern abspielen. (Arch. f. mkr. Anat. u. Entwicklungsmech. 100. 560—72. Rostock, Anat. Inst.; Ber. ges. Physiol. 25. 109. Ref. C. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

### E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

**R. J. Anderson**, *Die Phytosterine des Maisendosperms*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 55. 611; C. 1923. III. 159; ANDERSON u. MOORE, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1944; C. 1924. I. 562.) Das Unverseifbare, das nach vollständiger Verseifung des in A.-Ä. 1. Prod. aus *Maiskleber* erhalten war, wurde durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Vf. erhielt: 1. opt.-akt. Dihydrositosterin, C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>OH·H<sub>2</sub>O. F. 138—139°. Wasserfrei, F. 140—141°;  $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$ ; *Acetylderiv.*, F. etwa 138°;  $[\alpha]_D^{20} = +14,41^\circ$ . Es gibt nicht die Liebermann-Burchardsehe Rk., u. die Whitleyrkk. sind nicht charakteristisch. Es absorbiert kein Br. Die Krystalle haben die gleiche Form wie die des Sitosterins, sind nur etwas größer u. dichter; 2. ziemlich große Mengen des gewöhnlichen *Sitosterins*, das mit dem Dihydrositosterin zusammen auch in der Kleie vorhanden ist; 3. ein bräunlichgelbes Öl, das nicht untersucht wurde. — Das Maisendosperm enthält etwas freies Phytosterin, F. 137—137,5°;  $\alpha = -32,23^\circ$ ; *Acetylderiv.*, F. 127°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1450—60. Geneva [New York].) SONN.

**Francis E. Lloyd**, *Die fluoreszierenden Farben der Pflanzen*. Der Vortrag schildert die Entw. der Fluoreszenzforschung, insbesondere die ultramikroskop. Methoden u. ihre Anwendung auf die Chlorophyllforschung. (Science 59. 241—48. Mc GILL Univ.) ARNDT.

**John H. Wurdack**, *Die natürlichen Pflanzenfarbstoffe*. Besprechung der Arten u. Eigenschaften der Pflanzenfarbstoffe aus den Gruppen der Chlorophylle, Carotinoide, Anthoxanthine, Anthocyanine, Chloroplasten, Chromoplasten u. Leucoplasten. Letztere sind typ. farblos, können sich aber in Chloro- u. Chromoplasten verwandeln; diejenigen, welche lösliche Kohlenhydrate zu Stärke in den Lagerzellen verändern, werden Amyloplasten genannt. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 307—15. 399—406.) DIETZE.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**L. Maquenne**, *Über die Theorie der Chlorophyllwirkung*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 649—667. — C. 1924. I. 1390.) A. R. F. HESSE.

**H. A. Spoehr** und **J. M. Mc Gee**, *Absorption von Kohlensäure der erste Schritt der Photosynthese*. Vf. untersuchten das Absorptionsvermögen von trockenen Blättern für CO<sub>2</sub>. Genaue Resultate wurden nur bei Vermeidung aller Kautschukverbindungen bei den App. erzielt. — Getrocknete u. gepulverte Helianthusblätter, die mit demselben Vol. W. versetzt waren, das sie im lebenden Zustand enthielten, absorbierten bei 25° 4,35 mg CO<sub>2</sub> pro g, also mehr als zehnmal mehr an CO<sub>2</sub>, als sich in dem vorhandenen W. löste. Extraktion der trockenen Blätter mit Aceton beeinflusste das Absorptionsvermögen gar nicht, mit k. W. nur wenig, mit k. A. stark, mit bei 20° mit Ä. gesätt. W. sehr stark. Der Rückstand nach Verdampfen des W.-Ä.-Extrakts bei 50° unter vermindertem Druck absorbierte ebensoviel CO<sub>2</sub> als das ursprüngliche Blättermaterial. — Die Verss. stützen die Theorie, daß CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre von den Blättern ähnlich absorbiert wird wie das Säugetierblut die CO<sub>2</sub> aus den Geweben aufnimmt. Wahrscheinlich wird der größte Teil der CO<sub>2</sub> durch die Proteine der Blätter mit der Carbaminork. absorbiert. (Science 59. 513—14. Carmel [Cal.]) BEHRLE.

**W. W. Garner**, **C. W. Bacon** und **H. A. Allard**, *Belichtungsdauer in Beziehung zur Wasserstoffionenkonzentration des Zellsafts und des Kohlenhydratgehalts der Pflanze*. Verschieden lange Beleuchtung (Sonnenlicht oder künstliche Licht-

quelle) wirkt auf die Pflanzen verschieden ein, so daß man „kurztägige“ (I.) u. „langtägige“ (II.) Pflanzen unterscheiden kann. Charakterist. für Gruppe I. ist, daß hierher gehörige Pflanzen ein gutes vegetatives Wachstum, dem keine Blütezeit folgt, zeigen, wenn sie lange Licht erhalten, daß sie aber schnell Blüten ansetzen, wenn die tägliche Lichtperiode abgekürzt wird. Zu dieser Gruppe gehören *Cosmos bipinnatus* Cav., *Biloxi-Sojabohnen*, *Marylandtabak* u. *Tithonia rotundifolia* (Mill) Blake. Pflanzen der II. Gruppe bilden bei kurzen Beleuchtungsperioden vorzugsweise Blattrosetten ohne merkliches Höhenwachstum, bei verlängerter Einw. des Lichtes jedoch Stengel u. Blüten aus. Hierzu sind zu rechnen *Raphanus sativus* u. *Rudbeckia bicolor*. Die genannten Pflanzen beider Gruppen wurden in Töpfen gezogen u. verschieden (10—18 Stdn. pro Tag) belichtet. Nach gewisser Zeit wurden Proben von Stamm, Blättern, Blütenknospen entnommen u. der ausgepreßte Zellsaft bzgl. seiner Acidität untersucht. Bei diesen dünnblättrigen Pflanzen zeigte sich, daß die Acidität, im Gegensatz zu den Succulenten, im Laufe des Tages zunimmt. Im einzelnen zeigen die untersuchten Pflanzen gegeneinander jedoch Unterschiede.

Gruppe I. Bei langer Belichtung (vegetatives Wachstum) steigt die Acidität, sie ist am größten in der Gegend des Vegetationspunktes; Verkürzung der täglich zugeführten Lichtmenge (von 18 auf 10 Stdn.) bewirkt Aufhören des vegetativen Wachstums u. Blütenbildung. Es zeigt sich in diesem Stadium eine kurze Periode der Aciditätsabnahme, worauf bis zum Eintritt des Blühens wieder ein mäßiger Anstieg folgt. Die Acidität erreicht hierbei jedoch nicht den Wert, der bei 18std. Belichtung erhalten wird; die oberen Pflanzenteile sind, im Gegensatz zur 18std. Belichtung, in diesem Falle weniger sauer als die unteren. Die embryonale Blütenknospe hat relativ niedrige Acidität, sie steigt jedoch mit fortschreitendem Wachstum u. erreicht in der unentfalteten Knospe ihr Maximum. Der keimende Samen zeigt mit fortschreitender Entw. abnehmende Acidität. Findet der Wechsel von der 18 zur 10std. Beleuchtung plötzlich statt, so zeigt der Saft in der Nähe des Vegetationsproduktes eine starke Aciditätsabnahme, die gewöhnlich 3—5 Tage anhält, um dann wieder zuzunehmen. Diese Abnahme hängt mit dem Übergang des vegetativen in das Blütenstadium zusammen. Dieselben Aciditätsunterschiede zeigen sich, wenn an Stelle der künstlichen Verkürzung der Beleuchtungszeit Jahreszeiten mit kürzeren Tagen treten, die Unterschiede sind in diesem Falle nicht so schroff.

Gruppe II. Bei kurzer Beleuchtungsdauer (B. von Rosetten) bleibt hier die Acidität ziemlich niedrig; bei längerer Einw. des Lichtes steigt die Acidität, u. zwar bei *Raphanus* besonders in den Blättern, die höheren Stammteile sind saurer als die tieferen; bei *Rudbeckia* tritt durch vermehrte Beleuchtung Abnahme der Acidität in den Blättern ein, die oberen Stammteile sind bis zur Entfaltung der Knospe schwächer sauer als die unteren. In beiden Pflanzen stimmt mit beginnender B. der Blütenknospen die Acidität zu. Maximale Acidität zeigt sich auch hier in den nicht entfalteten Knospen. Zwischen den Gruppen I. u. II. steht *Helianthus annuus*. Wird die Beleuchtungszeit täglich auf 18 Stdn. erhöht, so wird die Entfaltung der Blüte verzögert; bezüglich der Acidität des Zellsaftes zeigen sich dieselben Erscheinungen wie bei den Pflanzen der Gruppe I., wenn sie wenig, oder wie bei denen von II., wenn sie viel Licht erhalten.

Soweit aus vorläufigen Verss. zu schließen ist, besteht zwischen der Belichtungsdauer u. den *Kohlenhydraten* in der Pflanze ein Zusammenhang. Bei *Cosmos*-pflanzen bewirkte der Übergang von langer zu kurzer Belichtung eine Zunahme des reduzierenden Zuckers bis 48 Stdn. nach dem Wechsel; 2 Tage später war dieser Zucker in Polysaccharidform übergegangen, wobei anscheinend gleichzeitig eine Verminderung des Wassergehalts im Stamme eingetreten war. 12 Tage später, nach B. von Knospen, war der Zucker wieder als Monosaccharid anwesend, gleich-

zeitig war der Stamm wasserreicher geworden. Bei den Sojabohnen, die in natürlichem Tageslicht im Spätsommer wuchsen, zeigte sich, sobald die Knospenbildung merkbar wurde, im Saft der Blätter eine geringe Zunahme reduzierender Zucker; diese nahmen ab, sobald eine Blüte gebildet worden war. 14 Tage später, nachdem die Fruchtbildung im Gange war, nahmen sowohl die reduzierenden Zucker als auch l. N-Verbb. zu. Bei Raphanus ist mit dem durch lange Belichtung verbundenen Höhenwachstum eine Zunahme reduzierenden Zuckers im Stengel verbunden; die oberen Stammteile sind am zuckerreichsten. (Journ. Agricult. Research 27. 119—56. U. S. A. Department of Agriculture.) HABERLAND.

**R. Schnitzer** und **S. Amster**, *Zur chemotherapeutischen Biologie der Mikroorganismen*. III. *Chemotherapeutische Antisepsis und Virulenzänderungen der Streptokokken*. (II. vgl. MORGENROTH u. SCHNITZER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 221; C. 1923. III. 162.) Verss. ergaben, daß es möglich ist, durch RIVANOL eine dauernde Virulenzabschwächung der Streptokokken ohne Änderung ihrer hämolyt. Fähigkeit u. ohne Rückgang der spezif. Rivanolempfindlichkeit der Keime zu erzeugen. Diese Tatsache ist für die Praxis der chemotherapeut. Antisepsis von Bedeutung. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 102. 287—302. Berlin.) BORINSKI.

**Kiso Nakamura**, *Untersuchungen über die Antiforminfestigkeit der säurefesten Bakterien*. Im Gegensatz zu den echten Warmblütertuberkelbacillen des Typus humanus, bovinus u. gallinaceus, welche eine abs. Resistenz gegenüber Antiformin besitzen, werden die sog. saprophyt. säurefesten Stämme, zu denen neben den Butter- u. Timotheebacillen unter anderen auch der Friedmannsche Schildkröten-tuberkelbacillus zu rechnen ist, durch Antiformin mehr oder weniger rasch aufgelöst. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 102. 408—16. Frankfurt a. M.) BORINSKI.

**Wather Liese**, *Zur Theorie der Sporendesinfektion mit Schwermetallsalzen*. Verss. mit  $\text{AgNO}_3$  u.  $\text{HgCl}_2$  an Subtilisporien führten zu Ergebnissen, die den Schluß zulassen, daß bei der Abtötung von Sporen eine reine Adsorptionswrkg. als Ursache nicht in Frage kommt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 102. 517—25. Berlin.) BORINSKI.

**C. E. Pico**, *Auslösende Wirkung des Pankreatins bei der übertragbaren bakteriellen Autolyse*. (Vgl. C. r. soc. de biologie. 89. 753; C. 1924. I. 490.) Beim *Shiga-Kruse* Bacillus löst Pankreatin oft die übertragbare Autolyse aus. (C. r. soc. de biologie 91. 31. Buenos-Aires.) MÜLLER.

**Earl B. Mc Kinley**, *Die Beziehung der Verdauungsenzyme und -fermente zum d'Herelleschen Phänomen*. Handelspräparate von Malzdiastase, Takadiastase, Pepsin, Pankreatin u. Papain, ferner Insulin zeigten gegenüber 12stdg. Kulturen von Shiga-, Flexner-, Coli- u. Typhusbacillen keine bakteriolyt. Wrkg. Scheinbare Ausnahme bei Pepsinpräparaten ist auf die HCl zurückzuführen. (Journ. of bacteriol. 8. 543—50. 1923. Dallas [Texas], BAYLOR Univ. med. coll.; Ber. ges. Physiol. 25. 119. 1924. Ref. VON GUTFELD.) SPIEGEL.

**J. Gordon**, *Cystin im Bakterienstoffwechsel*. Bakterien, die Cystin unter B. von  $\text{H}_2\text{S}$  zers., vertragen seinen Zusatz zum Nährboden gut (Ausnahmen Paratyphus A- u. Flexnerbacillen), anaerobe zeigen dabei sogar Verbesserung des Wachstums. Andere empfindliche Bakterien (Strepto- u. Pneumokokken, Diphtheriebacillen) werden im Wachstum gehemmt. Serum scheint als Schutzkolloid gegenüber dem Einfluß von Aminosäuren zu wirken. (Journ. of pathol. and bacteriol. 27. 123—24. Leeds, Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 112. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Oswald T. Avery** und **James M. Neill**, *Studien über Oxydation und Reduktion bei Pneumokokken*. IV. *Oxydation von Hämotoxin in sterilen Pneumokokkenextrakten*. (III. vgl. S. 482.) Werden Pneumokokkenextrakte der Luft ausgesetzt, so wird das Hämotoxin nur in solchen Extrakten zerstört, die Autoxydation eingehen können.

Dafür ist wahrscheinlich ein Peroxyd verantwortlich, das bei der Vereinigung von molekularem O<sub>2</sub> mit anderen leicht oxydierbaren Bestandteilen des Extraktes gebildet wird. (Journ. Exp. Med. 39. 745—55.) WOLFF.

**James M. Neill** und **Oswald T. Avery**, *Studien über Oxydation und Reduktion bei Pneumokokken. V. Die Zerstörung von Oxyhämoglobin durch sterile Pneumokokkenextrakte.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Sterile Bouillonextrakte ungewaschener Pneumokokken wandeln Hämoglobin zu Methämoglobin u. niedrigeren Abbauprodukten um. Sterile Salzextrakte der Pneumokokken können dies erst nach Zusatz bestimmter Ergänzungstoffe, z. B. mittels Fleischaufschwemmung u. Hefextrakt. Das Hämoglobin zerstörende Prinzip wird durch 10 Min. Erwärmen auf 65° ausgeschaltet. Diese blutändernden Eigenschaften stehen mit anderen Oxydations-Reduktionsfunktionen des gleichen Extraktes in enger Beziehung. Oxyhämoglobin wird nur durch Zellextrakte in reduziertem Zustande zu Methämoglobin umgewandelt; vollständig oxydierte Extrakte sind in Ggw. von Blut inaktiv. Während der Rk. zwischen Oxyhämoglobin u. Pneumokokken wird O<sub>2</sub> verbraucht. Diese B. von Methämoglobin wird als Oxydationsvorgang angesehen, wobei Deoxydation des Oxyhämoglobins u. B. von Peroxyd als Zwischenstufen auftreten. Das wirksame Prinzip der Hämoglobinoxidation dürfte ein Peroxyd bakteriellen Ursprungs sein. (Journ. Exp. Med. 39. 757—75. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

**Ellis J. Fulmer** und **Michael Grimes**, *Das Wachstum von Hefen auf synthetischen Agar Nährböden.* (Vgl. FULMER, NELSON u. WHITE, Journ. Biol. Chem. 57. 397; C. 1923. III. 1626.) Auf Nährböden aus NH<sub>4</sub>Cl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Rohrzucker u. Agar wuchsen 3 untersuchte Hefecarten ebenso gut wie auf Würzeagar u. dgl. Bei Fehlen des Zuckers war das Wachstum schlechter. (Journ. of bacteriol. 8. 585—88. 1923. Ames, Iowa State Coll.; Ber. ges. Physiol. 25. 112. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**A. Fernbach** und **Sebastian Nicolau**, *Einfluß der Nitrate auf die Hefe.* KNO<sub>3</sub> wirkt als Beschleuniger der Zymase. — Bei längerem Kontakt verwandelt sich das Nitrat in Nitrit, das die Hefe schwächt. — Auf die anderen Fermente der Hefe wirkt Nitrat nicht. — Ist außer Nitrat kein N vorhanden, so vermehrt die Hefe sich nicht. (C. r. soc. de biologie 91. 8—10. Paris.) MÜLLER.

**Heinrich Lüers** und **Adolf Schmal**, *Untersuchungen über den Verlauf der alkoholischen Gärung mit Hilfe von Mikroalkoholbestimmungen.* Vff. ließen Bierhefe auf Zuckerlsgg. wirken, wobei die Hefe durch Zusatz steriler Salzlg. nach SLATOR (Journ. Chem. Soc. London 93. 217; C. 1908. I. 1569) günstige Wachstumsbedingungen geschaffen wurden. Der Verlauf der Gärungen wurde durch Mikroalkoholbest. nach WIDMARK (Biochem. Ztschr. 131. 473; C. 1923. II. 987) verfolgt. Die Methode gestattet mit voller Sicherheit die quantitative Best. des in 3 cem 0,1%ig. Zuckerlsg. gebildeten A. — Bei konstanter Temp. steigt die Gärungsgeschwindigkeit einer bestimmten Hefemenge fast proportional mit der Steigerung der Zuckerkonz. von 0,1 bis 1%. Von da ab ist die Steigerung der Gärungsgeschwindigkeit geringer, bei 4% wird ein Maximum erreicht; höhere Zuckerkonz. hemmt. — Unter sonst gleichen Bedingungen (Hefenrasse, Zuckerlsg. u. Temp.) ist die Gärungsgeschwindigkeit von der Hefemenge abhängig, ist ihr aber nicht streng proportional. — Als Endvergärungsgrad wurde ermittelt bei Anwendung von 0,5 g Hefe auf 0,1%ige Zuckerlsg. 92%, bei 0,005 g Hefe auf 3 cem 0,1%ig. Zuckerlsg. 85% nach 1tägiger Gärdauer bei 25°. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 47. 37—9. München, Techn. Hochschule.) A. R. F. HESSE.

#### E<sub>1</sub>. Tierchemie.

**Laurence G. Wesson**, *Die Isolierung von Arachidonsäure aus Gehirngewebe.* Arachidonsäure nannte LEWKOWITSCH die vierfach ungesätt. u. aliph. Säure mit

20 C, die im Gehirn, angeblich wenigstens teilweise als Bestandteil der Phosphatide *Lecithin* u. *Kephalin*, vorkommt, nach den bisherigen Erfahrungen aber wegen ihrer Unbeständigkeit schwer zu isolieren war. Das zerkleinerte Gewebe wird nun nach Entwässerung durch Aceton k. mit Ä. wiederholt extrahiert, die Extrakte tropfenweise mit Br bis zu geringem Überschuß versetzt, der entstandene Nd. nach mehrtägigem Stehen von der überstehenden Fl. befreit, in der Zentrifuge mit A. u. Ä. gewaschen, dann 24 Stdn. bei 37° mit 50%ig., 5% HCl enthaltendem A. oder 1 Stde. bei 50° mit konz. wss. HCl behandelt, schließlich mit W., A. u. Ä. gewaschen, bei 100° getrocknet u. fein gepulvert. Das so gewonnene Prod. (ca. 3,5 g aus 1 kg feuchter Gehirnmasse) ist das Octobromid der Arachidonsäure, *Octobromarachidonsäure*,  $C_{20}H_{32}O_2Br_8$ , das analog auch aus dem rohen Gemisch der Gehirnphosphatide sowie aus teilweise gereinigtem *Kephalin* gewonnen werden konnte. Durch Kochen derselben in A. mit verkupferem Zn-Staub (nach einer Modifikation des Verf. von GLADSTONE u. TRIBE hergestellt) wird *Arachidonsäure*,  $C_{20}H_{32}O_2$ , gewonnen, farblose bis schwachgelbe Fl. von anhaftendem Fischgeruch, an Luft u. Licht zu harter, harzartiger M. eintrocknend, nach dem Verf. von SKITA u. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3579; C. 1913. I. 397) zu Arachinsäure reduzierbar. Wird bei der Red. gleichzeitig trockenes HCl-Gas eingeleitet, so entsteht der *Äthylester*. (Journ. Biol. Chem. 60. 183—87. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

**O. Schumm** und **A. Papendieck**, *Bemerkung zu unserer Abhandlung über Porphyrin aus Blutfarbstoff*. Nach verschiedenen Beobachtungen scheint das früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 132. 34; C. 1924. I. 1681) beschriebene Porphyryndriv. nicht einheitlicher Natur, sondern ein Gemisch aus Porphyrin u. seinen Estern zu sein. Die esterartigen Beimengungen finden sich namentlich in den Extrakten, welche mit A.-haltigem Chlf. des Handels hergestellt worden waren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 103—4. Hamburg-Eppendorf, Allg. Krankenh.) GUGGENHEIM.

**Leroy S. Palmer** und **Harry H. Knight**, *Carotin, die Hauptursache der roten und gelben Farben bei Perillus bioculatus (Fab.) und seine biologische Herkunft aus der Lymphe von Leptinotarsa Decemlineata (Say)*. KNIGHT (19. Report, State Entomologist of Minnesota, 1922. 50) hat bereits gezeigt, daß die Änderung in der Unterhautfärbung der Stinkwanze, *Perillus bioculatus*, von weiß u. schwarz zu rot u. schwarz nicht auf Vererbung, sondern auf Änderung in der physiol. Tätigkeit der Insekten beruht. Außer anderem konnte dabei auch die Nahrung in Betracht kommen. Diese besteht bei den erwachsenen Tieren u. auch bei den verschiedenen Puppenstadien mit Ausnahme der ersten fast ausschließlich aus Eiern u. Larven des Kartoffelkäfers, *Leptinotarsa decemlineata* u. dem erwachsenen Käfer, wobei von Larven u. Erwachsenen nur die goldgelbe Lymphe verzehrt wird. Es wird nachgewiesen, daß diese Lymphe ihre Färbung lediglich Carotin verdankt, das sich darin zu 0,0136% findet, u. daß auch die gelben u. roten Farben der Stinkwanze hauptsächlich jenem Farbstoff zuzuschreiben sind. Daneben scheint etwas flavonartiger Farbstoff vorhanden zu sein. Beim erwachsenen *Perillus* ist das einmal deponierte rote Pigment sehr beständig, was vielleicht auf Bindung des Carotins an Eiweiß zurückzuführen sein könnte; doch konnte die Existenz einer derartigen Verb. nicht nachgewiesen werden. (Journ. Biol. Chem. 59. 443—49.) SPIEGEL.

**Leroy S. Palmer** und **Harry H. Knight**, *Anthocyanin- und flavonähnliche Pigmente als Ursache roter Färbungen in den Hemipterenfamilien Aphididae, Coreidae, Lygaeidae, Miridae und Reduviidae*. (Vgl. vorst. Ref.) Sowohl bei pflanzenfressenden als bei vom Raube lebenden Familien der Hemipteren zeigte sich der rote Farbstoff nicht auf einen Verbindungstypus beschränkt. In W. l. Farbstoffe scheinen häufiger als Carotin aufzutreten. Die Aphide *Tritogenaphis rudbeckiae* (FITCH) verdankt ihre Scharlachfärbung hauptsächlich einem anthocyaninartigen

Farbstoff, wenn auch kleine Mengen Carotin nicht fehlen. Die rote Farbe der pflanzenfressenden Arten *Leptocoris trivittatus* SAY, *Lygaeus kalmii* STAL, *Lopidea staphyleae sanguinea* KNIGT., *Coccobaphes sanguinarius* UHLER u. des fleischfressenden *Eulyes illustris* STAL ist einem flavonartigen Farbstoff zuzuschreiben. (Journ. Biol. Chem. 59. 451—55. St. Paul, Univ. of Minnesota.) SPIEGEL.

**Charles W. Greene**, *Analyse der Gase in der Schwimmblase des kalifornischen singenden Fisches, Porichthys notatus*. Das Gas in der Blase enthält immer viel mehr O<sub>2</sub> als Luft (27—88%), wenig CO<sub>2</sub> u. ergänzt nach Entleerung u. Auffüllung seinen O<sub>2</sub>. N verschwindet schnell. — Die Blase ist hauptsächlich ein Vocalorgan. (Journ. Biol. Chem. 59. 615—21. Stanford Univ.) MÜLLER.

### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**Chauncey D. Leake** und **Franklin J. Bacon**, *Eine vorläufige Mitteilung über die Eigenschaften eines vermutlichen erythropoetischen Hormons*. Im Anschluß an die Mitteilungen von LEAKE (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 75. 1909; C. 1924. I. 573) angestellte Unterss. ergaben zunächst im gemischten Trockenrückstand gleicher Gewichtsmengen von Milz u. rotem Knochenmark durchschnittlich 2,4 mg in W. l. Fe u. 28,9 mg *Iccithinphosphatide* pro g. Ob diese Bestandteile, soweit sie nicht integrierende Bestandteile der physiol. wirksamen Agenzien sind, als bedeutsam für die erythropoet. Wrkg. angesehen werden können, ist zweifelhaft. Im übrigen zeigte sich, daß diese Agenzien der Trocknung u. auch dem Erhitzen auf 100° widerstehen, in W. l. sind, durch A. u. Ä. inaktiviert werden u. beim Stehen in steriler Lsg. nicht zerstört werden. Ihre Wrkg., auch bei oraler Anwendung bemerkbar, ist der biol. Prüfung zugänglich. Ungünstige Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 23. 353—63. Madison, Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

**A. Baird Hastings**, **Donald D. van Slyke**, **James M. Neill**, **Michael Heidelberger** und **C. B. Harington**, *Untersuchungen von Gas- und Elektrolytengleichgewichten im Blut*. VI. *Die sauren Eigenschaften von reduziertem und mit Sauerstoff behandeltem Hämoglobin*. (V. vgl. VAN SLYKE, WU u. MC LEAN, Journ. Biol. Chem. 56. 765; C. 1923. III. 1581.) Die Ergebnisse der sehr eingehenden Unterss. an Pferde- u. Hundehämoglobin werden, wie folgt, zusammengesetzt: Isoelektr. Punkte. Der isoelektr. Punkt des reduzierten Pferdehämoglobins,  $I_R$ , als Punkt, bei dem gleiche Mengen Base u. Säure gebunden werden, liegt bei  $p_H = 6,81 \pm 0,02$ , derjenige des Oxyhämoglobins,  $I_O$ , anscheinend etwas unter 6,7 (nur durch Extrapolation errechnet). — Pufferwerte. Zwischen dem isoelektr. Punkt u.  $p_H = 7,6$  ist der molekulare Pufferwert des reduzierten Pferdehämoglobins,  $\beta_R$ , für eine gegebene Lsg. nahezu konstant, in Lsgg. von verschiedenem Elektrolytengehalte scheint er mit diesem merklich zuzunehmen. Der Pufferwert von Oxyhämoglobin sinkt in gegebener Lsg. ständig von  $p_H$  6,8 bis  $p_H$  7,6. Die *Zunahme der Basenbindungsfähigkeit*, wenn reduziertes Hämoglobin bei variierendem  $p_H$  mit O<sub>2</sub> behandelt wird, folgt einer Kurve in Übereinstimmung mit der Annahme von HENDERSON, daß Verb. mit 1 Mol. O<sub>2</sub> die Dissoziationskonstante eines Säure-II im Hämoglobinnol. erhöht. Die experimentell festgestellten Kurven lassen sich ausdrücken durch die aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Gleichungen

$$\frac{d[\text{BHb}]}{d[\text{O}_2\text{Hb}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K'_O}} - \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K'_R}} = \frac{1}{1 + 10^{pK'_O - p_H}} - \frac{1}{1 + 10^{pK'_R - p_H}}$$

worin  $\frac{d[\text{BHb}]}{d[\text{O}_2\text{Hb}]}$  das isohydron. Verhältnis  $\frac{\text{Zun. an d. Hämoglobin gebund. Basenäquival.}}{\text{Zunahme an d. Hämoglobin gebund. O}_2\text{-Molen}}$  ist,  $K'_O$  u.  $K'_R$  die Säuredissoziationskonstanten im oxydierten bzw. reduzierten Zu-

stande für das erwähnte eine H-Atom u.  $pK' = -\log K/\gamma$  ( $\gamma$  stellt die Dissoziation des Salzes dar). Dieselben Ergebnisse lassen sich auch errechnen unter der Annahme, daß O<sub>2</sub>-Behandlung geringeres Anwachsen der K'-Werte von mehr als einer Puffergruppe bewirkt, doch liegt vorläufig kein Grund vor, diese Erklärung zu bevorzugen. Die Werte stimmen nicht zu der Gleichung, die durch HILLS Hypothese erfordert wird, wonach nur ein saures H im aggregierten Hämoglobinmol., H[Hb]<sub>n</sub>, in der Dissoziationsfähigkeit durch Oxydation u. Red. verändert wird. — Die Beziehungen zwischen Basenbindungsvermögen, Rk. u. Oxydationsgrad des Hämoglobins lassen sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$[Bib] = \underbrace{\beta_R [Hb] (p_H - I_R)}_{\text{durch reduziertes Hämoglobin gebundene Base}} + \underbrace{\left( \frac{1}{1 + 10^{pK'_O - p_H}} - \frac{1}{1 + 10^{pK'_R - p_H}} \right)}_{\text{als Ergebnis der Oxygenierung noch gebundene Base}}$$

Bei *Hundehämoglobin* liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, doch zeigen sich deutliche Abweichungen in den Zahlenwerten der Konstanten, besonders  $\beta_R$  u.  $I_R$ , die auf meßbare chem. Unterschiede zwischen den Hämoglobinen beider Tierarten hinweisen. (Journ. Biol. Chem. 60. 89—153. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) Sp.

**Edward Tolstoi**, *Glykolyse im Blute normaler Personen und diabetischer Patienten*. Zwischen n. u. diabet. Personen fand sich in dieser Beziehung kein Unterschied. (Journ. Biol. Chem. 60. 69—75. New York, Bellevue Hosp.) Sp.

**Gunnar Ahlgren**, *Der Blutzucker von Fröschen ohne Pankreas*. (Vgl. Skand. Arch. f. Physiol. 44. 167; C. 1924. 2528.) Die Werte schwanken stark, zwischen 0 u. 190 mg-%, wahrscheinlich je nach mehr oder weniger starker Leber- u. Darm-schädigung bei Unterbindung der großen Bauchgefäße. — Nebennierenzerstörung bewirkt viel stärkere Hyperglykämie. (C. r. soc. de biologie 90. 1345—46. Lund.) MÜ.

**Viktor C. Myers** und **Lela E. Booher**, *Einige Schwankungen im Säuren-Basen-Gleichgewicht des Blutes bei Krankheiten*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 57. 209; C. 1923. IV. 815.)  $p_H$  des n. Venenblutes 7,35—7,43. — Der CO<sub>2</sub>-Gehalt kann n.  $p_H$  aber bis 7,51 oder 7,28 abweichen. Umgekehrt kann n.  $p_H$  bei CO<sub>2</sub> 33—75 vorkommen. Allerdings bestimmt der Bicarbonatgehalt meist das Säuren-Basen-Gleichgewicht. — Unkompensierte Alkalose fand sich nach Röntgenbestrahlung, nach starkem Erhitzen, bei Fieber, Gallenblasenleiden u. nach Einnahme von NaHCO<sub>3</sub>. — Man kann lange mit sehr niedriger  $p_H$  leben. — Nach Insulin steigt bei Acidose des Diabetikers  $p_H$  u. Bicarbonatgehalt. (Journ. Biol. Chem. 59. 699—712. New York.) MÜLLER.

**Ruth Tunicliff**, *Der Einfluß des Cholesterins auf die Phagocytose*. Kolloidale Cholesterinsuspensionen hemmen in Verd. 1 : 100 die Phagocytose in vitro, während sie in Verd. 1 : 500—1 : 2000 sie zu fördern scheinen. Auch bei intravenöser Injektion (Kaninchen) wirkten geringe Mengen Cholesterin stimulierend, größere hemmend. Die hemmende Wrkg. des Diphtherietoxins kann durch schwache kolloidale Cholesterinemulsionen neutralisiert werden. (Journ. of infect. dis. 33. 285—88. 1923. Chicago, JOHN MC CORMICK Inst. f. infect. dis.; Ber. ges. Physiol. 25. 72—73. 1924. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

**Ernst Wiechmann**, *Zur Frage der Permeabilität der roten Blutkörperchen für Traubenzucker unter besonderer Berücksichtigung des Diabetes*. (Vgl. Münch. med. Wechschr. 71. 9; C. 1924. I. 798.) Beim n. nüchternen Menschen ist in Plasma u. Erythrocyten gleichviel Traubenzucker, beim Diabetiker meist mehr im Plasma als in den Zellen. Das gleiche fand sich bei Hyperglykämie im Fieber u. psychogenen Ursprungs. — Nach Zuckereinnahme per os steigt n. der Zuckergehalt des Plasmas kurze Zeit an, verteilt sich dann gleichmäßig, beim Diabetiker bleibt mehr im Plasma. — Nach *Insulin* ist beim Diabetiker der Zucker gleichmäßig zwischen

Blutfl. u. Zellen verteilt, zum Teil nur infolge der Hydrämie. In vitro hat Insulin keinen Einfluß auf die Zuckerverteilung. — Weder Rohrzucker noch Ca verändert die Durchlässigkeit der Erythrocyten für Traubenzucker. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 462—92. Köln.)  
MÜLLER.

**P. Lecomte du Noüy**, *Die Molekülgrößen und die Molekulargewichte der Serumproteine.* Die Lsgg. von Serumglobulinen, -albuminen, ihres Gemisches (1:6) u. des Serums weisen die geringste Oberflächenspannung in der Verd. 1:140000 auf; die entsprechenden Werte: 60,6, 60,0, 63,0, 63,5 dyn/cm. Zwei andere Minima sind bei Verdd. 95000 u. 190000 gefunden. Vf. nimmt an (vgl. S. 441), daß bei der Verd. 1:190000 die Oberfläche mit einer Schicht wagerecht liegender Eiweißmoll., bei der Verd. 1:95000 mit zwei solchen Schichten, bei der Verd. 1:140000 mit einer Schicht vertikal stehender Moll. bedeckt wird. Daraus können die Dimensionen der Moll. berechnet werden u. auch das Mol.-Gew., das sich gleich 35000—36600 ergibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1904—6.)  
BIKERMAN.

**G. C. Linder, C. Lundsgaard und D. D. van Slyke**, *Die Konzentration des Plasmaeiweißes bei Nephritis.* Bei Nephrosklerose findet sich keine Verminderung der Plasmaproteine, ebenso nicht bei der vaskulär-interstitiellen Form der Glomerulonephritis; dagegen beträgt bei der glomerulotubulären oder nephrot. Form der Gesamtgehalt an Plasmaproteinen  $< 5$  g in 100 cem statt n. 5,5—7,5, gleichgültig ob Ödeme vorhanden. Namentlich der Albumingehalt sinkt, der Globulinanteil ist kaum vermindert, manchmal sogar etwas erhöht. Das Verhältnis Albumin:Globulin ist auf  $< 1$ , gelegentlich bis 0,6 erniedrigt (n.: 1,6 im Durchschnitt). Bei Nephrosen liegen die Verhältnisse ähnlich, in schweren Fällen ist die Albuminverminderung noch größer als bei nephrot. Glomerulonephritis, während das Globulin wenig vermindert oder erhöht war; Albumin:Globulin bis zu 0,26 herunter. Mit dem Verschwinden der Ödeme steigt gewöhnlich die Plasmaeiweißkonz.; manchmal fanden sich aber auch Werte von 4,5% oder weniger trotz ständigen Fehlens von Ödemen; Albumin:Globulin zeigte eine unregelmäßige Neigung zum Anstieg. Bei Gesundung in akuten Fällen u. bei Nachlassen der Albuminurie in chron. traten wieder n. Konz. auf; Albumin:Globulin blieb aber häufig noch länger erniedrigt. Bei „funktioneller“ Albuminurie fand sich keine Änderung im Plasmaeiweiß. Niedrige Plasmaeiweißkonz. sind stets mit Eiweißverlust im Urin verknüpft, ohne daß damit alle Beobachtungen erklärt würden. (Journ. Exp. Med. 39. 887 bis 920. ROCKEFELLER-Inst.)  
WOLFF.

**G. C. Linder, C. Lundsgaard, D. D. van Slyke und E. Stillman**, *Änderungen im Plasmavolumen und absoluten Gehalt an Plasmaeiweiß bei Nephritis.* Bei Glomerulonephritis, Nephrose u. Nephrosklerose fanden sich keine bedeutenden Erhöhungen des Plasmavol., auch wenn die Plasmaeiweißkonz. weit unternormal war. Vielleicht gibt es gar keine „hydräm. Plethora“. Die niedrige Plasmaeiweißkonz., wie sie häufig bei Nephritis beobachtet wird, beruht nicht auf einer Vermehrung des Plasmavol., sondern auf einem Abfall des Gesamtgehaltes an Plasmaeiweiß im Organismus. Änderungen im Plasmavol. stehen nicht in konstantem Verhältnis zu Änderungen im Ödem. (Journ. Exp. Med. 39. 921—29.)  
WOLFF.

**A. Hiller, G. C. Linder, C. Lundsgaard und D. D. van Slyke**, *Fettstoffwechsel bei Nephritis.* Es wurden Bestst. der Plasmalipide, des respirator. Quotienten u. des Gesamtstoffwechsels nach TISSOT bei Gesunden u. Nierenkranken vor u. nach Fettgaben von 1 g/kg ausgeführt. Nach Fettzufuhr findet sich im Plasma von Nierenkranken mit anfänglich hohem Blutlipoidgehalt ein größerer Anstieg an Fettsäuren u. Lecithin als im Plasma von N. oder Nephritikern ohne konstante Lipämie. Bzgl. des Cholesterins keine Unterschiede. Nierenkranke mit konstanter Lipämie konnten Fett ebensogut ausnutzen wie Gesunde; die Fett-

ansammlung in ihrem Blut dürfte auf einer Störung der Überleitung des Fettes vom Blut zu den Gewebedepots beruhen. (Journ. Exp. Med. 39. 931—55.) WOLFF.

**T. Seki**, *Zur Kenntnis der „Wassermannschen Substanz“*. Die Syphilisflockungsreaktion führt zur Bildung eines Niederschlags, der komplementbindende Eigenschaften hat; die überstehende Flüssigkeit besitzt fast keine flockende Fähigkeit mehr und enthält keine Wassermannsche Substanz mehr, im allgemeinen auch höchstens nur noch Spuren von Extraktbestandteilen. Bei einem negativen Serum finden sich nach Extraktzusatz große Mengen des Extrakts in der überstehenden Flüssigkeit. — Bei dem eigenartigen biologischen Zustand der Luesseren scheint es sich nicht um eine einfache physikalisch-chemische Zustandsänderung zu handeln, sondern um die Gegenwart einer in bestimmter Weise wirkenden einheitlichen Substanz mit flockenden und komplementbildenden Fähigkeiten. Sie wirkt mit geeigneten Extrakten derart, daß sich mit oder ohne Präzipitation ein Aggregat bildet, das aus Extrakt und Serum besteht; also ein Vorgang, der denen bei Immunitätsreaktionen entspricht. Es ist noch nicht bewiesen, daß es sich um eine Antigen-Antikörperreaktion handelt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 40. 14—26. Berlin, Stadt. Gesundheitsamt.) WOLFF.

**Edgard Zunz und Jean La Barre**, *Über die Veränderungen des freien Zuckers, des Eiweißzuckers und der Milchsäure nach dem anaphylaktischen Shock beim Meerschweinchen*. Widersprüche in der Literatur klären sich dahin auf, daß beim akuten anaphylaktischen Shock eine hyperglykämische Phase mit Vermehrung von Eiweißzucker und Milchsäure im Blute zu unterscheiden ist von einer folgenden hypoglykämischen, bei der die Milchsäure weiter merklich ansteigt. (C. r. soc. de biologie 91. 121—25. Bruxelles, Univ.) SPIEGEL.

**P. Niederhoff**, *Über Harnsäureausscheidung im Hundeharn*. Das Vermögen des Hundes, Harnsäure zu Allantoin zu oxydieren, ist beschränkt. Je nach Verfütterung von mehr als 2 g Harnsäure treten Spuren im Harn auf, die bei Eingabe noch größerer Mengen weiter ansteigen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 85—88. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

**A. Distaso**, *Über den Ursprung des Harnindikans*. Bei Meerschweinchen fehlt in der Regel *B. coli* in der Darmflora bei Ernährung mit Heu und Kohlblättern, während es bei Ernährung mit Hafer, Kleie und Kohl auftritt. Im ersten Falle fehlte Indikan im Harn, im zweiten fand es sich. Sein Auftreten ist danach der Tätigkeit des *B. coli* im Darminhalt zuzuschreiben. (C. r. soc. de biologie 91. 61—62.) SPIEGEL.

**Alexander Palladin**, *Zur Kenntnis der Rolle des Ammoniaks bei den Pflanzenfressern*. Die Rolle des  $\text{NH}_3$  ist bei Fleisch-, Alles- und Pflanzenfressern identisch. Bei Hammeln und Kaninchen ist der  $\text{NH}_3$ -Gehalt des Harns von der Menge der eingeführten Säuren abhängig. Die Mehrbildung von  $\text{NH}_3$  bei hungernden Hammeln beruht auf dem Bedürfnis, die sich mehr bildenden Säuren zu neutralisieren; auch bei saurem Futter (Hafer) ist der  $\text{NH}_3$ -Gehalt des Harns absolut und relativ höher; ebenso bei Kaninchen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 150—64. Charkow, Landw. Inst.) WOLFF.

**P. Mendeléeff und A. Slosse**, *Die Rolle der Calcium- und Kaliumionen bei der Bildung des Embryos*. (Vgl. MENDELÉEFF, C. r. soc. de biologie 90. 985; C. 1924. II. 51.) Placenten von Embryonen verschiedenen Alters üben einen verschiedenen Einfluß auf das Wachstum embryonaler Gewebe, der in Einklang steht mit der verschiedenen Größe des Koeffizienten  $K/\text{Ca}$ . (C. r. soc. de biologie 91. 137—38.) SPIEGEL.

**H. C. Sherman und H. L. Campbell**, *Wachstum und Fortpflanzung bei vereinfachter Ernährung*. IV. Verbesserung der Ernährung durch ein vermehrtes Verhältnis von Milch in der Nahrung. (III. vgl. SHERMAN und CROCKER, Journ. Biol. Chem. 53. 49; C. 1922. III. 931.) Die bereits für Wachstum, Zeugung und erfolg-

reiches Säugen geeignete Kost von  $\frac{1}{3}$  Vollmilchpulver mit  $\frac{5}{3}$  zerriebenem Vollweizen u.  $2\%$  des Weizens an NaCl konnte durch Steigerung des Milchpulvers auf  $\frac{1}{3}$  noch so verbessert werden, daß schnelleres u., bezogen auf Gewichtszunahme für 1000 cal Nahrung, wirksameres Wachstum, etwas erhöhte Durchschnittsgröße, frühere Geschlechtsreife, längeres Anhalten der Fruchtbarkeit, besserer Erfolg der Fortzucht u. besseres Wachstum der Jungen in der Stillperiode resultierten. (Journ. Biol. Chem. 60. 5—15. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

Frank P. Underhill, Erwin G. Gross und William Cohen, *Studien über den Stoffwechsel der anorganischen Salze. III. Die Bedeutung der Phosphate bei der Erzeugung der Tetanie.* (II. vgl. Gross, Journ. Biol. Chem. 55. 729; C. 1923. III. 569; IV. vgl. S. 358.) Lsgg. von Na- u. K-Phosphaten, für Kaninchen hergestellt durch Titration von  $H_2PO_4$  mit NaOH bezw. KOH, für Hunde als  $NaH_2PO_4$  bezw.  $Na_2HPO_4$  bezw. als entsprechende K-Salze gegeben, verursachen bei intravenöser oder intraperitonealer Zufuhr eine von der zugeführten Phosphatmenge mehr oder weniger abhängige Verminderung des Blut-Ca. Primäres wie sekundäres Na- u. K-Phosphat erzeugen, wenigstens am Hunde, Tetanie. Injektion von Ca-Salzen hemmte die Tetanie bei Kaninchen, half aber nichts bei Hunden. Intravenöse  $NaHCO_3$ -Gaben rufen auch Tetanie hervor, aber keinen Abfall des Ca-Spiegels. Nach verhältnismäßig großen Gaben von Na-Orthophosphat finden sich keine quantitativen Änderungen des Ca im Kaninchenknochen. (Journ. Metabol. Res. 3. 679—709. 1923. New Haven [Conn.], YALE Univ.)

WOLFF.

Jaroslav Kržiženecký und Jan Podhradský, *Studien über die Funktion der im Wasser gelösten Nährsubstanzen im Stoffwechsel der Wassertiere. II. Mitteilung. Über die Assimilationsfähigkeit der Froschkaulquappen für den Harnstoff.* (I. vgl. S. 491.) Junge Kaulquappen weisen in Lsgg. von Harnstoff + Saccharose bezw. + Glucose eine positive Lebensbilanz auf, d. h. sie vermehren ihre Trockensubstanz. Da reine Zuckerlsg. höchstens eine Gleichgewichtserhaltung der Körpersubstanz ermöglicht, dürfte also die Zunahme der Körpersubstanz auf assimilator. Ausnutzung des Harnstoffes beruhen. Harnstoff ohne Zusatz von Kohlenhydraten wird nur zur Erhaltung des Substanzgleichgewichtes ausgenutzt, d. h. nur energet. — Bei erwachsenen Kaulquappen dagegen kann Harnstoff weder allein noch in Verb. mit Kohlenhydraten zur Erhaltung des Körpersubstanzgleichgewichtes verwandt werden. Im Gegenteil zeigt der Harnstoff sich hier als ein Stimulans der Substanzzers., also der Dissimilation. Während der Entw. der Kaulquappen ändert sich also ihr Stoffwechsel bedeutend. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 1—24. Brünn, Mährisches Zootechn. Landes-Forschgs.-Inst.)

WOLFF.

Jaroslav Kržiženecký und Jan Podhradský, *Studien über die Funktion der im Wasser gelösten Nährsubstanzen im Stoffwechsel der Wassertiere. III. Mitteilung. Zur näheren Kenntnis der wachstumssteigernden Wirkung im Wasser gelöster Nährsubstanzen unter normaler Fütterung mit geformter Nahrung.* (II. vgl. vorst. Ref.) Für die wachstumssteigernde Wrkg. organ. Lsgg. sind unter n. Fütterung die N-haltigen Nährstoffe keineswegs nötig; Glycerinlsg. wirkt fast ebenso wachstumssteigernd wie Lsgg. von Saccharose bezw. Glucose + Pepton oder von Bioklein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 25—41.)

WOLFF.

Francis S. Smyth und G. H. Whipple, *Gallensalzstoffwechsel. I. Einfluß von Chloroform und Phosphor auf Gallenstielhunde.* Schon sonst unwirksame u. unschädlich. Dosen von  $CHCl_3$  bewirken starke Abnahme der Gallensalzkonz. in der Fistelgalle, ein Hinweis auf die B. dieser Salze in den Leberzellen. — P bewirkt erst in großen Dosen Abnahme der Gallensalze. — Die Gallenmenge braucht dabei nicht abzunehmen; das Pigment ändert sich bisweilen nicht, manchmal nimmt es auch ab. (Journ. Biol. Chem. 59. 623—36. San Francisco, Rochester Univ.) MÜ.

**Francis S. Smyth** und **G. H. Whipple**, *Gallensalzstoffwechsel*. II. *Proteose und X-Strahlen-Vergiftung. Schilddrüse und Thyroxin*. (I vgl. vorst. Ref.) Durch Darmverdauung hergestellte Proteose, die Schock mit starkem Eiweißzerfall hervorruft, bewirkt ebenso wie längere Bestrahlung mit Röntgenstrahlen Abnahme der Gallensalze in der Fistelgalle. Beides hat also wohl Schädigung der Leberzellen zur Folge, obwohl sie histolog. keine Veränderungen zeigen. — Injektion von Schilddrüsensubstanz oder Thyroxin steigert den Eiweißstoffwechsel, ohne die Ausscheidung der Gallensalze zu beeinflussen. (Journ. Biol. Chem. **59**. 637—46. San Francisco; Rochester Univ.) MÜLLER.

**Francis S. Smyth** und **G. H. Whipple**, *Gallensalzstoffwechsel*. III. *Gelatine, Fisch-, Hefe-, Fleisch-Extrakte und Lebertran*. (II vgl. vorst. Ref.) Fleisch- u. Fischnahrung vermehrt die B. u. Ausfuhr der Gallensalze beträchtlich, Gelatine nicht. — Hefe u. Lebertran hemmen die Gallensalzb. — Küüfl. Fleischextrakte, wss. u. alkoh. Extrakte von Fleisch u. Leber waren ohne Wrkg. (Journ. Biol. Chem. **59**. 647—54. San Francisco; Rochester Univ.) MÜLLER.

**Francis S. Smyth** und **G. H. Whipple**, *Gallensalzstoffwechsel*. IV. *Negativer Einfluß von Arzneimitteln, Atropin, Pilocarpin, Phlorhizin, Chinin etc.* (III vgl. vorst. Ref.) Atropin, Pilocarpin, Phlorhizin, Chinin, Calomel, HCl, Natriumsalicylat, A. wirken gar nicht oder nur unsicher u. wenig auf die B. von Gallensalzen. — Eine Schädigung der Leberzellen durch sie ist unter den Bedingungen der Verss. nicht anzunehmen. (Journ. Biol. Chem. **59**. 655—59. San Francisco; Rochester Univ.) MÜ.

**George J. Shiple, Joseph A. Muldoon** und **Carl P. Sherwin**, *Die Bildung von Ätherschwefelsäuren*. Bei einem Schwein, das bei reiner Kohlenhydratkost gehalten wurde u. 4 mg Ätherschwefelsäure täglich ausschied, wurde durch Fütterung von Brombenzol (I), Phenol (II) u. *p*-Chlorphenol (III) diese Ausscheidung deutlich vermehrt. Gleichzeitige Verfütterung anorgan. Sulfate bewirkte in keinem Falle eine weitere Steigerung, die von Cystin eine solche bei II, aber Abnahme bei I u. III, während bei I zugleich die Neutral-S-Fraktion entsprechend stieg. Anscheinend bestehen 2 Wege zur Entgiftung von Phenolsubstanzen; der eine beruht auf Verb. des Giftes mit einem Sulfatradikal, das durch Gewebszerfall geliefert wird, der andere durch Ausnutzung von exogenem Cystin, vielleicht unter B. einer Mercaptursäure, die entweder als solche ausgeschieden werden kann (Vermehrung des Neutral-S, Verminderung der Ätherschwefelsäuren) oder zu Sulfat oxydiert werden u. dann die Ätherschwefelsäuren vermehren kann. Bei B. dieser aus endogenem S. wird eine Bindung des Giftes an ein Zwischenprod. des Stoffwechsels von Gewebescystin angenommen, das bei regelrechter Oxydation von exogenem Cystin fehlt. Das Prod. wird dann zu Sulfat oxydiert. Mercaptursäuren von I, II u. III wurden vom Organismus in 24 Std. zu 23, 58 u. 43% oxydiert. (Journ. Biol. Chem. **60**. 59—67. New York, FORDHAM Univ.) SPIEGEL.

**Max Einhorn** und **G. L. Laporte**, *Indigocarmin als Funktionsprüfung der Leber*. (Vgl. EINHORN, Arch. f. Verdauungskrankh. **31**. 1; C. 1924. I. 1406.) Nach Einführung der Duodenalsonde u. Abfluß von Galle wurden 10 cem 1%ig. Indigocarminlg. intramuskulär injiziert. Bei Lebergesunden erscheint der Farbstoff in der Galle (dunkler als vorher, daher Reizwrkg. des Farbstoffs auf die Lebersekretion) nach durchschnittlich 40 Min., bei Lebererkrankungen, besonders Ikterus, später oder gar nicht. Im Harn wird um so mehr des Farbstoffs ausgeschieden, je weniger in der Galle erscheint. — Die Widalsche Probe der hämoklas. Krise ist nicht von großem Wert. (Arch. f. Verdauungskrankh. **32**. 1—6. 1923. New York, LENOX HILL Hosp.; Ber. ges. Physiol. **25**. 58. 1924. Ref. LEPEHNE.) SP.

**Sanford M. Rosenthal**, *Eine neue Methode der Anwendung von Phenolsulfonphthalein zur Nierenfunktionsprüfung*. Zwischen Hund u. Kaninchen bestehen in der Ausscheidung des genannten Farbstoffs nach intravenöser Injektion erhebliche

Unterschiede. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **21**. 72—73. 1923. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. **25**. 83. 1924. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

**W. H. Manwaring** und **H. D. Marino**, *Serologische Reaktionen an isolierten Kaninchenlungen. I. Reaktionen auf Histamin und auf Vaughansches Eiweißspaltprodukt.* (Vgl. MANWARING, MONACO u. MARINO, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20**. 183; C. **1923**. III. 1049.) In Durchströmungsverss. an überlebender Kaninchenlunge bewirkte 1 mg Histamin in 100 cem sofortigen, 0,25 mg langsam eintretenden, fast völligen u. irreversiblen Verschuß der Lungengefäße, das Prod. von VAUGHAN bei 40 mg Abnahme der Durchflußgeschwindigkeit um 75%, nur teilweise reversibel, bei 10 mg schwache u. reversible Gefäßverengung. (Journ. of immunol. **8**. 317—21. 1923. STANFORD-Univ.; Ber. ges. Physiol. **25**. 115. 1924. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

**William Salant** und **R. L. Johnston**, *Die Reaktion des isolierten Froschherzens auf Veränderungen in der Wasserstoffionenkonzentration und Adrenalin.* Saure Ringerlsgg. bewirkten Depression, mit steigender [H<sup>+</sup>] zunehmend, alkal. mäßige Anregung, kleine Mengen Adrenalin in solchen Lsgg. von p<sub>H</sub> = 7,2 — 7,9 deutliche, in sauren dagegen nur undeutliche, vorübergehende u. zuweilen von Depression gefolgte, bei von vornherein mäßiger oder schwacher Herzstätigkeit auch alsbald Depression, mit stärkerer [H<sup>+</sup>] steigend, u. zuweilen Unregelmäßigkeit. Diese depressor. Wrkg. des Adrenalins in saurer Lsg. wird einer Erregung von Hemmungsfasern im Herzsympathicus zugeschrieben. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 373—83. Augusta, Univ. of Georgia.) SPIEGEL.

**Frederick S. Hammett**, *Kreatinin und Kreatin in Muskelextrakten. V. Ein Vergleich der Geschwindigkeit der Kreatininbildung aus Kreatin in Extrakten aus Gehirn und Muskelgewebe.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. **53**. 323; C. **1923**. I. 1137.) Extrakte beider Gewebe von denselben Tieren, mit Tyrodescher Lsg. u. Phosphatmischung als Puffer zeigten bei gleichzeitiger asept. Bebrütung (37—38°) ungefähr gleich schnelle Verwandlung von Kreatin in Kreatinin, doppelt so schnelle wie in gepufferter Tyrodelsg. allein. Es wird daraus geschlossen, daß die B. von Kreatinin nicht eine alleinige Funktion des Muskelgewebes ist, sondern jedenfalls auch dem Gehirn u. wahrscheinlich, entsprechend der Hypothese von FOLIN, dem gesamten u. Körpergewebe zukommt. Der Gehalt an Gesamtkreatinin ist der gleiche in den bebrüteten u. in den frischen Extrakten. Enzyme, die Kreatin bilden oder dieses oder Kreatinin zerstören, scheinen also nicht vorhanden zu sein. (Journ. Biol. Chem. **59**. 347—51. Philadelphia, Wistar Inst. of Anat. and Biol.) SPIEGEL.

**Kennosuke Matsuoka**, *Über die Milchsäurebildung bei der chemischen Kontraktur des Muskels.* Der Inhalt ist schon nach MEYERHOF, HIMWICH u. MATSUOKA, (Klin. Wehschr. **3**. 392; C. **1924**. I. 2171) wiedergegeben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **204**. 51—71. Kiel, Univ.) WOLFF.

**Winfred W. Braman**, *Das Verhältnis von Kohlenstoffdioxid zur Wärmeproduktion beim Rindvieh.* (Vgl. ARMSBY, FRIES u. BRAMAN, Proc. National Acad. Sc. Washington **6**. 263; C. **1920**. III. 462.) Neue Unterss. bestätigen die früher abgeleiteten Regeln unter geringer Änderung der Gleichungen. Diejenige für Berechnung des Verhältnisses  $y = \text{CO}_2 / \text{Wärme}$  lautet jetzt  $y = -0,02886 x + 2,883$ . Die Abnahme von  $y$  mit steigenden Nahrungsmengen hat ihre Ursache im Verhältnis der Ernährungsarten, der Ration u. dem Körper, die am Stoffwechsel teilnehmen. Bei zunehmender Nahrungsmenge finden sich steigende Mengen CH<sub>4</sub>, welche  $y$  erniedrigen, was auch durch die bei schweren Rationen auftretende B. von Fett aus Kohlenhydrat geschieht. Dagegen strebt bei Rationen unterhalb des Gleichgewichtes die Oxydation von Glykogen, Körpereißweiß u. schließlich auch Fett zur Erhöhung von  $y$ . (Journ. Biol. Chem. **60**. 79—88. State College [Pa.] Sp.

**P. S. Kupaloff**, *Die chemischen Erreger der Magenkontraktionen. I. Der Einfluß einer intravenösen Injektion von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat auf die Kontraktionen eines Froschmagens.*  $\text{NaHCO}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  intravenös beeinflussen die motor. Tätigkeit des Froschmagens; sie verursachen Kontraktion bei an sich weniger aktiver Tätigkeit u. Erschlaffung bei vorher maximaler Arbeit. Die Magenkontraktionen werden regelmäßiger. Im allgemeinen erhöht sich der Tonus des Pylorusteils u. der kardiale Teil erschlafft. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **204**. 42—50. Odessa, Univ.) WOLFF.

**Eugen Goldenberg**, *Zur Analyse der Wirkung der Ringerlösung auf die spontanen Kontraktionen eines isolierten Froschmagens.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **202**. 365; C. 1924. I. 2174.) Die K-Wrkg. äußert sich in Depression der spontanen Tätigkeit des Präparates nach vorhergehender kurzer Verstärkung. Die Ca-Wrkg. erscheint etwas unbeständig u. vom Zustand der Erregbarkeit des Präparates abhängig; meist wird die Tätigkeit verstärkt.  $\text{NaHCO}_3$  verleiht Regelmäßigkeit u. erhöht die Frequenz; zuweilen vergrößert es die Amplitude, der Tonus steigt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **204**. 87—93. Odessa, Univ.) WOLFF.

**H. Zwaardemaker** und **H. Zeehuisen**, *Über Ionenkonzentration und Frequenz der Herzwirkung.* Gruppenbildungen im mit Ringerlsg. durchströmten Froschherzen lassen sich durch Abänderung der Dosierung des radioakt. Bestandteils der Fl. (K, U, Th) aufheben. Die optimale Frequenz des Herzens, die bei einer bestimmten, individuellen Dosis des radioakt. Bestandteils besteht, ist im  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Zustande die gleiche; sie läßt sich durch Veränderung dieser Dosis oder der Temp. variieren. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **204**. 144—49. Utrecht, Univ.) WOLFF.

**H. Schlee** und **E. Zweifel**, *Über das Verhalten von Silberpräparaten, insbesondere von Kollargol, im Organismus.* Bei Verss. an Menschen wurde nach Ablauf von 30—60 Min. nach der intravenösen Infektion verschiedener Ag-Präparate (Argochrom, Elektrokollargol, Kollargol) regelmäßig Ag im entnommenen Blut gefunden. Bei Tieren war es bereits nach wenigen Min. in den Organen nachzuweisen. Die Konz. des Ag im defibrinierten Blut bzw. im Serum war immer annähernd gleich groß u. unabhängig von der Menge des eingespritzten Ag u. unabhängig von der im Blutserum vorhandenen Ag-Konz.; sie betrug ca.  $3 \cdot 10^{-8}$  mg-Ion Ag in 1 Liter. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **102**. 454—60. München.) BOR.

**W. A. Uglow**, *Über die Wirkung des Saccharins auf Bakterien, Plankton und Verdauungsfermente.* Saccharin zeichnet sich durch stark baktericide Wrkg. aus, welche diejenige von Phenol erheblich übertrifft u. der der Salicylsäure gleich ist. Seine Wrkg. auf Schimmelpilze ist schwach, auf Zooplankton stark. Das Saccharin beeinträchtigt die Wirksamkeit der Verdauungsfermente. Das Na-Salz des Saccharins wirkt auf die Arbeit des Magensaftes beinahe in gleicher Weise wie das Saccharin. (Arch. f. Hyg. **92**. 331—46. Leningrad.) BORINSKI.

**Charles M. Gruber**, *Die Pharmakologie des Benzylalkohols und seiner Ester. II. Einige Wirkungen des Benzylalkohols, Benzylbenzoats und Benzylacetats bei intravenöser Injektion auf das Atmungs- und das Zirkulationssystem.* 1—2 cem 20%ig. alkoh. Lsg. von Benzylalkohol (I) u. seinem Benzoessäureester (II) pro Hund (10 kg) beschleunigen die Atembewegungen; nach wiederholten derartigen Injektionen wurden Lungenödem u. Stauung im kleinen Kreislauf, durch Embolien bedingt, beobachtet, dadurch auch Steigerung des Venendruckes. — Kleine u. mittlere Gaben (40 mg pro kg) sind ohne Wrkg. auf den Blutdruck oder erhöhen ihn, größere (100 mg pro kg) bewirken Senkung. Am überlebenden künstlich durchbluteten Bein oder solcher Niere macht II deutliche Gefäßerweiterung, durch vorausgehende Durchströmung mit Apocodein nicht beeinflußt. I u. II steigern das Darmvol., vermindern die Voll. von Milz, Niere u. Bein; diese Wrkkg. treten in gleicher Weise nach Exstirpation der Nebennieren auf. — Am Herzen vermindern 50 mg pro kg

die Hubhöhe, wobei die Kontraktion des Vorhofs stärker geschwächt wird als die der Kammer. Das Vol. nimmt eher zu als ab, dabei Arrhythmien, Flimmern u. oft Stillstand. Die Toxizität für das Herz ist für Acetat, I u. II = 1 : 2,5 : 5. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 92—112. 1923. St. Louis, WASHINGTON Univ. school of med.; Ber. ges. Physiol. 25. 129—30. 1924. Ref. FROMMERZ.) SPIEGEL.

**Charles M. Gruber**, *Untersuchungen über Ermüdung*. XIV. *Die Wirkung von Adrenalin auf die latenten, die Kontraktions- und die Erschlaffungsperioden der Skelettmuskeln in Ruhe und bei Ermüdung*. (XIII. vgl. Amer. Journ. Physiol. 63. 338; C. 1923. I. 1340.) Aus den in sich teilweise recht widerspruchsvollen Verss. an Frosch- u. Katzenmuskeln folgert Vf., daß Adrenalinchlorid eine wahre Steigerung in der Kontraktionshöhe herbeiführt, die auf gesteigerter Erregbarkeit, Steigerung der verwertbaren Energie oder katalyt. Wrkg. bzgl. des Muskelstoffwechsels beruhen kann, daß es ferner die Dauer der Latenz- u. Kontraktionszeiten verkürzt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 23. 335—51. St. Louis, WASHINGTON-Univ., School of med.) SPIEGEL.

**P. Junkersdorf**, *Untersuchungen über die Phlorrhizinglucosuric*. III. Mitteilung. **P. Török**, *Die Wirkung des Phlorrhizins bei gleichzeitiger Verabreichung von fett- armer, eiweiß- und kohlenhydratreicher Kost*. (II. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 443; C. 1924. I. 1219.) Bei stofflich u. calor. vollwertig ernährten Hunden blieb die im Hungervers. charakterist. Hypoglykämie aus; mit dem anfangs sogar ansteigenden Blutzucker geht eine Erhöhung des Blutfibrinogehaltes parallel. Anscheinend besteht also eine anregende Wrkg. zur B. von Glykogen u. Fibrin. Auch die N-Ausscheidung im Harn ist nicht erhöht. Der ausgeschiedene Zucker stammt aus Kohlenhydraten der Nahrung; Zucker kann verbrannt werden. Die verschiedene Rk. der Tiere auf Phlorrhizin zeigt sich in verschiedener Zus. des Harns. Der Ernährungszustand muß also bei diagnost. Verss. jeweils berücksichtigt werden. Die Niere erfährt keine dauernde Beeinträchtigung; die Zuckerausscheidung überdauert die Phlorrhizinausscheidung. Trotz Phlorrhizingabe entspricht der Glykogengehalt der Leber u. der Muskulatur bei Nahrungszufuhr der Norm; die im Hungervers. charakterist. Fettinfiltration der Leber bleibt aus. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 127—43. Bonn, Univ.) WOLFF.

**K. A. Friede**, *Über die Aktivierung der hämolytischen Wirkung von Giften und Arzneimitteln durch Lipide*. Ähnlich dem Kobragift u. Chinin-HCl vermögen in Verb. mit Lecithin Hämolyse hervorzurufen: *Chinin-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bismuriaticum, Optochin*, ferner *Coffein, Cocain, Strychnin, Hydrochinon, Phenol, KCN, KBr, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tannin, Antipyrin, Anilin, Chloralhydrat*, während *Morphin, Arbutin, Saponin, Ricin, Tetanus-toxin, Pepsin, Trypsin, Papayotin, Diastase, Na-Taurocholat, Aspirin, Na-Salicylat, NaBr, KJ, NaCl, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, J in KJ gel., kolloidales Ag, UO<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, Pyrogallol, Salvarsan* nicht wirkten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 40. 69—83. Moskau, Reichsmed. Hochsch.) WOLFF.

**Konrad Schübel**, *Zur Chemie und Pharmakologie der Kawa-Kawa (Piper methysticum, Rauschpfeffer)*. Daß die in der Kawawurzel enthaltenen kristallisierbaren Stoffe *Methysticin* u. *Yanonin* pharmakolog. unwirksam sind, ließ sich auch bei Verwendung größerer Mengen bestätigen. In wss. Auszug konnten keine Glykoside, wohl aber *Oxalsäure* nachgewiesen werden. Das Gemenge der in der Wurzel enthaltenen Harze verursacht außer lokalnästhet. Wrkgg. bei Fröschen Lähmungserscheinungen u. Betäubung, bei Tauben Narkose u. Diarrhöe, bei Hunden starke Nausea, nach größeren Gaben Erbrechen u. Erregungszustände des Zentralnervensystems mit klon. Krämpfen; besonders tritt bei Hunden starker Einfluß auf die Drüsensekretion hervor. Am Herzen ergibt sich beim Frosch bald Verminderung der Arbeit, nach größeren Gaben allmählich verstärkte Diastole, in der bei vergiftenden Gaben nach Peristaltik u. Arrhythmie das Herz stehen bleibt. Die

Vergiftung ist auch nach definitivem Stillstand reversibel. Nach Vorbehandlung mit Kawaharz macht sich meist gesteigerte Leistungsfähigkeit des Herzens bemerkbar. — Glatte Muskatur (isolierte Därme u. isolierter menschlicher Uterus, Regenwurm) erfährt erst Erregung, dann Lähmung. Das Frosehgefäßpräparat wird nicht merklich beeinflusst. Auch am isolierten Muskelnervenpräparat konnte bei Reizung (direkt oder indirekt) nach Kawaharz keine deutliche Veränderung festgestellt werden, am Menschen aber zeigte sich nach der Einverleibung stets Euphorie u. vermehrte *Leistungsfähigkeit des Muskels*. Bei künstlicher Verdauung der Kawawurzel wirken Speichel u. Trypsin am stärksten. Narkot. Wrkg. u. Vergärungsfähigkeit durch Hefe werden dadurch erheblich gesteigert, auch die Wrkg. auf das isolierte Frosehherz erhöht. Das Herz selbst erfährt dabei keine nachweisbare Veränderung. Es ist N-haltig u. liefert bei Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  arom. riechende Verbb., von denen *Benzoesäure* u. *o-Nitrobenzoesäure* nachgewiesen wurden. Verseifung sowohl des  $\alpha$ - als des  $\beta$ -Harzes lieferte stets *Kawasäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , F.  $165^\circ$  (Zers.), inzwischen auch von BORSCHÉ u. ROTII (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2229; C. 1921. III. 1431) erhalten. Die Säure, äußerst leicht  $\text{KMnO}_4$  reduzierend u. in alkoh. Lsg. J addierend, läßt sich aus Bzl. krystallisieren. Verss. zur Synthese aus Zimtaldehyd u. Dibromacetessigester oder Acetondicarbonsäure mißlingen. Die Säure zeichnet sich durch Herzwrg. (Peristaltik, Arrhythmie, Pulsverlangsamung, nach größeren Gaben reversibler diastol. Stillstand) aus, verursacht gesteigerte Reflexerregbarkeit, besonders bei Fröschen, ferner Nausea, Durchfälle, Erbrechen (Angriffspunkt beim Frosch im Gehirn), setzt nach intravenöser Injektion ihres Na-Salzes den Blutdruck herab. Der *Athylester der Kawasäure* hat pfefferähnlichen Geschmack u. schwach lokalanästhet. Wrkg. — Nach Abtrennung der Kawasäure aus den Prodd. der Verseifung konnte durch Vakuumdest. der harzigen Rückstände eine ölige, schwach narkot. wirkende Substanz isoliert werden, Kp.<sub>77</sub>  $150$ – $165^\circ$ , die ferner die Sekretion der Speichel- u. Magendrüsen fördert u. scharf pfefferartig schmeckt, N-haltig (ca. 1%), ferner eine ungesätt. Säure, Kp.  $170$ – $180^\circ$ , F.  $51$ – $53^\circ$ , wss. Lsg. schäumt stark u. gelatiniert bei Erkalten, hat am Frosch nur geringe narkot. Wrkg. Piperidin oder alkaloidartige Substanzen wurden unter den Verseifungsprodd. nicht gefunden.

Die lokalanästhet. Wrkg. der Kawaharze dürfte auf Benzaldehyd, Benzylverbb., Zimtsäurederivv. oder ähnliche Verbb. zurückzuführen sein, die im Harze enthalten sind, Erscheinungen wie Nausea, Speichelfluß, Erbrechen, Anregung des Appetits möglicherweise auf die Kawasäure, daneben auf die neben ihr bei der Verseifung entstehende pfefferähnlich schmeckende Substanz. Jedenfalls ist zwischen den Wrkgg. des unveränderten Harzes u. denjenigen, die erst nach der Spaltung im Verdauungskanal u. Resorption der Spaltprodd. entstehen, zu unterscheiden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 102. 250–82. Würzburg, Univ.) SPIEGEL.

**B. P. Babkin**, *Der Einfluß des Insulins auf die Glykogenbildung*. Aus an Zahl u. Art der Durchführung unzureichenden Verss. an Kaninchen scheint eine Steigerung des Leberglykogens durch Insulinbehandlung hervorzugehen. (Brit. Journ. of exp. pathol. 4. 310–17. 1923. London, Univ. Coll.; Ber. ges. Physiol. 25. 61. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

**O. Minkowski**, *Über die bisherigen Erfahrungen mit der Insulinbehandlung des Diabetes*. (Therapie d. Gegenwart 65. 196–202; 241–46. Breslau.) MÜLLER.

**I. I. Nitzescu**, **C. Popescu-Inotesti** und **I. Cadariu**, *Cholesterinämie und Cholesterolyse beim experimentellen Diabetes*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 90. 538; C. 1924. I. 2445.) Nach Pankreasentfernung steigt der Cholesteringehalt des Blutes, um in der Kachexie später zu sinken. Er geht also dem Blutzucker nicht parallel. — Die Differenz im Cholesteringehalt des Blutes im rechten u. linken Herzen ist

geringer als n. Die Lunge zerstört auch in vitro kein Cholesterin mehr. (C. r. soc. de biologie 90. 1067—69. Bukarest.) MÜLLER.

**I. I. Nitzescu und I. Cosma**, *Insulin und die Oxydasen des Muskels*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach THUNBERG's Methylenblaumethode untersucht, beschleunigt *Insulin* die Zerstörung von  $\beta$ -Oxybuttersäure u. Pyruvinsäure. (C. r. soc. de biologie 90. 1077—78. Bukarest.) MÜLLER.

**I. I. Nitzescu und I. Manguica**, *Wirkung von Insulin auf die Blutzusammensetzung*. (Vgl. vorst. Ref.). Wenn *Insulin* vagoton. wirkt, muß es eine Leukopenie hervorrufen. Bei Kaninchen u. Hunden ist aber ebenso wie beim Diabetiker eine nach etwa 4 Stdn. einsetzende Leukocytose fast gleichzeitig mit dem Tiefstand des Blutzuckers zu konstatieren. Die einzelnen Leukocytenformen ändern sich an Zahl nicht. Auch die Erythrocytenzahl bleibt wie vor der Injektion. — Kurz nach Injektion sieht man nur bisweilen geringe Leukopenie. (C. r. soc. de biologie 90. 1147—49. Bukarest.) MÜLLER.

**Jean La Barre**, *Wirkung der Pankreasextrakte (Insulin) auf die Blutgerinnung*. Das amerikan. *Insulin* beeinflusst die Blutgerinnung nicht. Das *Insulin* „Chabanier“ enthält Cholin, N, Cholesterin u. Salze. Es verzögert die B. u. Wrkg. des Thrombins. Die Cholinartigen Stoffe sind l. in Aceton. (C. r. soc. de biologie 90. 1038—40. Bordeaux.) MÜLLER.

**V. M. Kogan**, *Pikrotoxinhyperglykämie und Insulin*. 0,5—1 mg. *Pikrotoxin* erzeugen nach 1 Stde. Ansteigen des Blutzuckers beim Kaninchen. *Insulin* vorher injiziert verhindert den Anstieg, nachher bewirkt es Abfall des Blutzuckers. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 634—35. Charkow.) MÜLLER.

**Gunnar Ahlgren**, *Insulin und Glucoseverbrennung*. Zerkleinerter Froschmuskel verbrennt bei Ggw. von Methylenblau u. Traubenzucker diesen nicht ohne weiteres, dagegen bei Ggw. einer bestimmten *Insulinkonz.* ( $10^{-6}$ — $10^{-13}$ ). Bei höheren Konz. erfolgt dagegen Hemmung der Zuckerverbrennung. — Die Muskeln müssen schnell verarbeitet werden, nachdem sie aus dem Körper entfernt sind, um die durch *Insulin* intra vitam vor sich gehende Glykolyse nachweisen zu können. (Berl. klin. Wchschr. 3. 1158—60. Lund.) MÜLLER.

**I. M. Rabinowitch**, *Beobachtungen über die Wirkungen des Insulins bei der Behandlung von Diabetes mellitus*. Außer Beobachtungen über Änderungen des respirator. Quotienten, die keine Gleichmäßigkeit der *Insulin*wrkg. in dieser Beziehung ergeben, enthält die Arbeit die Angabe, daß alte Kühe sehr viel weniger *Insulin* in ihrem Pankreas haben als Kübber u. daß anscheinend auch aus anderen Organen als Pankreas Substanzen mit *Insulin*wrkg. erhalten werden können. (Arch. of internal med. 32. 796—810. 1923. Montreal, Gen. Hosp.; Ber. ges. Physiol. 25. 61. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

**P. Mauriac und E. Aubertin**, *Über die Wichtigkeit des individuellen Faktors für die Entwicklung des experimentellen Pankreasdiabetes und die Wirkung des Insulins*. Zwei fast gleich große Hunde zeigten nach totaler Pankreasentfernung sehr verschiedenen starken Verlauf des Diabetes, reagierten äußerst verschieden auf die gleichen *Insulindosen* u. ihre Gewebe hatten postmortal äußerst verschiedenes glykolyt. Vermögen. Die Organe des einen Tieres zeigten stärkere, die des anderen viel schwächere Glykolyse als n. (C. r. soc. de biologie 90. 1046—47. Bordeaux.) MÜLLER.

**Guy Laroche und Tacquet**, *Einfluß von Insulin auf den Quotienten und den Gaswechsel nichtdiabetischer Menschen*. Nach ungefährl. Dosen erfolgt Steigen des respirator. Quotienten, auch bei Krankheiten des endokrinen Systems. Bei Hyperthyreoidismus wirkt *Insulin* stärker u. schneller als bei Hypothyreoidismus. (C. r. soc. de biologie 90. 1386—87. Paris.) MÜLLER.

**B.-A. Houssay** und **C.-T. Rietti**, *Wirkung von Insulin auf kaltblütige Wirbeltiere*. Bei Fröschen, Fischen, Kröten tritt Hypoglykämie erst nach 5—8 Stdn. u. später ein. Sie hält lange an, oft viele Tage. — Allgemeinerscheinungen sind dabei Lähmung, Krämpfe, Gleichgewichtsstörungen. Bei Fröschen wird die Haut dunkler. Die Empfindlichkeit gegen Insulin ist bei den Tierarten sehr verschieden groß. (C. r. soc. de biologie 91. 27—29. Buenos-Aires.) MÜLLER.

**E. Savino**, *Wirkung des Insulins auf den Phosphor des Blutes*. Beim Hammel sinkt mit dem Blutzucker der anorgan. P von 9 auf 5 mg % in 3 $\frac{1}{2}$  Stdn. Traubenzuckerinfusion hebt die Blutzuckersenkung, aber nicht die Abnahme des P auf. (C. r. soc. de biologie 91. 29. Buenos-Aires.) MÜLLER.

**P. Mazzocco** und **V. Morera**, *Wirkung des Insulins auf die Blutzusammensetzung*. Bei Hunden ohne Narkose sinkt nach Insulin im Blut der Gesamt-N., nicht der Rest-N., Ca, K, Mg. Der anorgan. P. fällt, ebenso die Alkalireserve. Nach einigen Stdn. sind die Verhältnisse wieder n. (C. r. soc. de biologie 91. 30. Buenos-Aires.) MÜLLER.

**Pierre Mauriac** und **E. Aubertin**, *Der Einfluß von Chloroform, Äther und Chloralose auf die Insulinwirkung*. Die Narkotica machen die sonst sehr gleichmäßige Wrkg. des Insulins ungleich, besonders beim Hund, weniger beim Kaninchen. (C. r. soc. de biologie 91. 36—37. Bordeaux.) MÜLLER.

**Pierre Mauriac** und **E. Aubertin**, *Über den Einfluß des Atropins auf die Insulinwirkung*. Atropin (3 mg pro kg Hund) macht die Wrkg. des Insulins ungleich. (C. r. soc. de biologie 91. 38—39. Bordeaux.) MÜLLER.

**N. N. Kudrjawzew**, *Über die verschiedenen Bedingungen der Wirkung der Nebennierenflüssigkeit auf die Gefäße isolierter Organe*. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 36. 35; C. 1924. I. 496.) Die aus einer isolierten Nebenniere vom Rind nach Durchspülung ausfließende Ringer-Lsg. wird im Gegensatz zu Adrenalin nicht völlig unwirksam durch Kochen, Erwärmen 2—3 Tage bei 37°, 2 Monate Stehen bei Zimmertemp. im Licht. — Die Fl. wirkt länger als eine gleich starke Lsg. von Adrenalin. Nicotinzusatz erhöht die Wirksamkeit der die Nebenniere durchfließenden Lsg. — Die Lsg., die durch die vordere Nebennierenarterie geflossen ist, ist wirksamer als die die hintere Arterie passierende. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 114—32. Petersburg.) MÜLLER.

**Harry Gold**, *Der Sitz der mydriatischen Wirkung des Cocains*. Zur Entscheidung der Frage dienen Verss. über die gegenseitige Beeinflussung der Wrkgg. von Cocain (I) u. Ergotoxin (II). II verengert die Pupille durch Lähmung der Sympathicusendigungen in der Iris, übt diese Wrkg. auch an der durch I erweiterten Pupille, während I die durch II verengerte nicht zu erweitern vermag. Die Mydriasis durch I kann daher nicht auf Lähmung der Kreismuskelfasern der Iris (KURODA) beruhen, muß vielmehr einer Wrkg. auf den Sympathicus zugeschrieben werden. Möglicherweise handelt es sich dabei nicht um direkte Erregung seiner Endigungen in der Iris, sondern nur um Steigerung ihrer Erregbarkeit. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 23. 365—72. CORNELL Univ. Med. Coll.) SPIEGEL.

**David I. Macht**, *Die synergistische Giftigkeit lokaler und allgemeiner Anaesthetica*. Durch Ä.-Narkose wird die Giftigkeit von Cocain u. Alypin erheblich gesteigert, tödlich pro kg Katze dann 15 statt 30—40 mg bzw. 6—7 statt 24—30 mg. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 156—57. 1923. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 25. 129. 1924. Ref. EICHHOLTZ.) SPIEGEL.

**Raymond L. Stehle** und **Wesley Bourne**, *Über den Mechanismus der Acidose in der Anaesthetie*. (Vgl. STEHLE, BOURNE u. BARBOUR, Journ. Biol. Chem. 53. 341; C. 1923. I. 864.) Mit der vermehrten Ausscheidung von Basen nach Ä.-Narkose

geht auch eine annähernd äquivalente von  $H_3PO_4$  einher; diese scheint während der Anästhesie die Muskeln zu verlassen u. in der Leber gespeichert zu werden, bis sie nach Wiederaufnahme der Nierenfunktion sich wieder im Organismus verteilt u. teilweise zur Ausscheidung gelangt. Schickt man der Ätherisierung eine Morphinjektion voran, so tritt deutliche Ausscheidung von P sofort bei Anwendung des Ä. auf, wahrscheinlich, weil durch eine Wrkg. des Morphins auf die Leber diese zur Speicherung von P unfähig wird. Der Abstoßung von  $H_3PO_4$  aus den Muskeln wird vielleicht die geringe Alkalireserve u. gesteigerte Acidität des Blutes bei der Ä.-Anästhesie zuzuschreiben sein. (Journ. Biol. Chem. **60**. 17—29. Montreal, Mc GILL Univ.) SPIEGEL.

**George R. Love**, *Untersuchungen über die Pharmakologie des Natriumcitrats*. I. *Zirkulation*. An Hunden (schwache Ä.-Narkose) machten 50 mg pro kg intravenös bald abklingende Blutdrucksenkung, 100 mg Senkung mit folgender Steigerung. Nach Durchschneidung des Vagus oder Injektion von 2 mg Atropinsulfat nach der 1. Injektion Verlangsamung der Herzaktion unter Erregung des Vasomotorenzentrums u. der Zentren für Vagus u. Sympathicus, bei großen Dosen auch der Enden des Nervus accelerans. Große Gaben erweitern die Nierengefäße. Periphere Blutgefäße werden nicht beeinträchtigt. (Journ. of laborat. and clin. med. **9**. 175—84. 1923. Urbana, Univ. of Illinois. Chicago, Gen. med. coll.; Ber. ges. Physiol. **25**. 127. 1924. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

**R. J. S. McDowall**, *Der Einfluß des Adrenalins auf den Druck im linken Vorhof*. Im Gegensatz zu WIGGERS, der das Sinken des Druckes im linken Vorhof auf vermehrte Tätigkeit des linken Ventrikels zurückführt, schließt Vf. aus den Ergebnissen seiner Verss., daß es einer Kontraktion der Lungengefäße zuzuschreiben ist. (Quart. Journ. of exp. physiol. **13**. 227—39. 1923. Leeds, Univ.; Ber. ges. Physiol. **25**. 81—82. 1924. Ref. SCHOTT.) SPIEGEL.

**J. Nörr**, *Ursolvergiftung beim Hund*. Bericht über das Auftreten schwerer Vergiftungserscheinungen bei einem Hunde durch Ursol (Paraphenylendiamin). (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **32**. 307—11. Leipzig.) BORINSKI.

**Aldo Patta**, *Pharmakologische und toxikologische Studien über die Arsenobenzole*. I. Mitteilung. *Vergleich der Toxizität verschiedener Arsenobenzole vom Typus „914“*. Für die Verss. dienten Neosalvarsan (Höchst), Novoarsenobenzol BILLON, Neojacol (Istituto Sieroterap. Milano), Neo (Chemotherap. Institut Florenz). Die Behauptung von CONTARDI u. CAZZANI, daß die Toxizität mit der Labilität der Aminogruppe zunehme, ließ sich nicht bestätigen, ebensowenig ein Parallelgehen zwischen Luftunbeständigkeit u. Giftigkeit. (Biochem. e terap. sperim. **10**. 350—75. 1923. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. **25**. 132. 1924. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

**F. Arloing** und **L. Langeron**, *Präventivwirkung des anaphylaktischen Shocks auf die experimentelle Vergiftung durch Strychnin*. (C. r. soc. de biologie **91**. 73—75.) SPIEGEL.

**G. Buglia**, *Untersuchungen über die Natur des Aalgiftes*. VII. *Über die das Blut hämolysierende Substanz*. (Vgl. Arch. ital. de biol. **71**. 1; C. **1923**. III. 577.) Im alkoh. Auszug von Aalserum, jungen Aalen u. Aalhaut finden sich Neutralfette, Fettsäuren u. Seifen, bei den jungen Aalen auch Lecithin. Pettenkofersche Rk. positiv. Die Seifen, im Extrakt des Aalserums 0,35%, wirken in vitro hämolyt., nach Erhitzen schwächer, vermutlich infolge Adsorption durch eiweißartige Substanzen. Kann die hämolyt. Wrkg. des Aalserums mit Wahrscheinlichkeit den Seifen zugeschrieben werden, so sind die allgemeinen Giftwrkgg. dieses Serums u. der anderen Extrakte auf andere, chem. noch nicht erkannte Stoffe zurückzuführen, die in W. l., in Ä. unl. sind. (Arch. ital. de biol. **72**. 81—93. 1923. Pisa, Univ.; Ber. ges. Physiol. **25**. 136. 1924. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Ruth M. Davis** und **H. A. Langenhan**, *Hypochloritlösungen*. (Vgl. S. 503.) Besprochen werden noch als Anhang organ. u. anorgan. Chlorantiseptica u. Synonyma verschiedener Pharmakopöen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **13**. 445–47. Univ. of Washington, Seattle.) DIETZE.

**V. Kogan**, *Zur Frage des Insulins*. Herstellung u. Prüfung der Pankreas-extrakte vom Rind. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **41**. 63–70. Charkow.) MÜLLER.

**Brüggmann**, *Über einige aus Phenolabkömmlingen hergestellte Desinfektionsmittel*. Empfehlung der von der Firma SCHÜLKE u. MAYR, Hamburg, hergestellten Präparate: *Lysol*, *Alkalysol*, *Betalysol*, *Sagrotan*, *Grotan*. (Ztschr. f. Desinf. **16**. 45–47. Hamburg.) BORINSKI.

**Victor Wintsch**, Zürich, Schweiz, *Herstellung von haltbaren, zum innerlichen Gebrauche geeigneten Präparaten aus Drüsensextrakten, Lecithin, Lecithinderivaten, Toxinen, Antitoxinen, Antigenen und Sera*, durch Mischung dieser Körper mit einer Eiweiß-lsg. u. Fällung, dad. gek., daß man dieses Gemisch mit neutralisierter Guajacolsulfosäure bezw. neutralisierten Guajacolschwefelsäureverb. füllt, den so erhaltenen Nd. nach etwa 24-std. Stehen von der Lauge befreit, trocknet u. pulverisiert. — Das Neutralisieren des Fällungsmittels erfolgt am besten mit  $\text{BaCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Es werden haltbare Präparate ohne jede Veränderung der ursprünglichen Natur der spezif. Drüsen-(Organ-)Extrakte gewonnen. Sie verlieren innerlich genommen im Verdauungskanal die spezif. Eigenschaften der Extrakte nicht u. gehen unverändert, also wirksam, in den Organismus über. Z. B. wird krystallisiertes Guajacol bei  $40^\circ$  in 95%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel. u. mit W. verd. Die mit  $\text{BaCO}_3$  versetzte Lsg. wird vom  $\text{BaSO}_4$ -Nd. getrennt u. die noch stark saure Ba-freie Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bis zur neutralen Rk. gegenüber Methylorange versetzt. Die neutralisierte Lsg. gibt man zu einem konz. Extrakt, der durch dreimalige Extraktion von fein zerkleinerten Stierhoden mit physiolog. NaCl-Lsg. u. Vermischen mit frischem, defibriniertem Rinderblut gewonnen wurde. Nach längerem Stehenlassen wird der Nd. abfiltriert, getrocknet u. gepulvert. (D. R. P. **392907** Kl. 30h vom 19/7. 1922, ausg. 25/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Emil Scheitlin**, Basel (Schweiz), *Darstellung eines pharmazeutischen, zu Immunisierungszwecken geeigneten Präparates*. Das Verf. des Schwz. P. 92839 läßt sich dahin abändern, daß man zur Fällung des Gemisches aus Tuberkulin u. frischem defibriniertem Rinderblut nicht die freie Guajacolsulfosäure, sondern deren Salze, wie das K- oder Na-Salz, verwendet. Man erhitzt hierzu entweder das mit den guajacolsulfosauren Salzen im Überschuß versetzte Gemisch auf  $100^\circ$  bis zur vollständigen Koagulation sämtlicher Eiweißstoffe oder gibt zu dem Tuberkulin-Rinderblut-guajacolsulfosauren Salz-Gemisch eine starke Mineralsäure, wie verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bis zur vollständigen Fällung der Eiweißstoffe. Die Weiterverarbeitung des Nd. erfolgt wie früher. (Schwz. P. P. **100878** u. **100879** vom 6/10. 1922, ausg. 16/8. 1923. Zus. zu Schwz. P. **92839**; C. 1922. IV. 864.) SCHOTTLÄNDER.

**Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft)**, Berlin, *Zur aktiven Immunisierung von Menschen und Tieren geeignete spezifische Impfstoffe*. (D. R. P. **396663** Kl. 30h vom 24/8. 1919, ausg. 6/6. 1924 u. D. R. P. **397551** [Zus.-Pat.] Kl. 30h vom 24/8. 1919, ausg. 27/6. 1924. — C. 1923. II. 1071 [Oe. P. 88676].) SCHOTTL.

**Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von haltbaren Impfstoffen aus Bakterien*, dad. gek., daß man die Bakterienaufschwemmungen mit Hexamethylentetramin oder seinen Salzen versetzt bezw. die Bakterien in einer Lsg. dieser Verb. aufschwemmt. — Die nach dem Verf. hergestellten Impfstoffe sind nicht nur wirksamer als die ohne Zusatz von Hexamethylentetramin oder dessen Derivv. gewonnenen, sondern es wird auch eine Auf-

lösung der Bakterien, das sogen. „Altern der Vaccine“, vermieden. Zur Herst. eines *Gonokokkenimpfstoffs* wird z. B. eine 2—3 Tage alte Kultur von Gonokokken mit einer solchen Menge einer 40%ig.  $C_6H_{12}N_4$ -Lsg. verrieben, daß die Aufschwemmung 50 oder 100 Millionen Gonokokken im ccm enthält. Hierbei sterben die Bakterien bald ab. Man kann auch sofort von abgetöteten Gonokokken ausgehen. Analog verfährt man bei der Herst. von Impfstoffen aus anderen Bakterienarten. Das  $C_6H_{12}N_4$  kann durch seine Salze oder Deriv., wie das *Hexamethylentetramin-Methylenjodid* oder *Doppelverb.* mit *Cl-CH<sub>2</sub>CO-NH<sub>2</sub>*, oder *J-CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>* ersetzt werden. (D. R. P. 397887 Kl. 30h vom 9/2. 1923, ausg. 27/6. 1924. E. P. 208079 vom 20/4. 1923, ausg. 3/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, Spezifische Impfstoffe aus Reinkulturen von Mikroorganismen.** (D. R. P. 397888 Kl. 30h vom 20/8. 1919, ausg. 30/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 383481; C. 1924. I. 218. — C. 1923. II. 1267 [Oc. P. 88675].) SCHOTTLÄNDER.

**Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, Herstellung steriler elektrolythaltiger kolloidaler Lösungen von Suspensoid- oder Emulsoidcharakter,** 1. dad. gek., daß der zu dispergierende Stoff, unter Vermeidung von eiweißartigen oder anderen Schutzkolloiden, unter Zusatz von Salzen in solcher Menge, das die Elektrolytkonz. der des Bluteserums entspricht, in Kolloidmühlen, System Plauson, oder ähnlich wirkenden, schnell laufenden Dispergiernmaschinen bis zur Erzielung einer kolloidalen Lsg. behandelt wird. — 2. dad. gek., daß die Temp. während der Zerkleinerung in der Nähe des Kp. des W. gehalten wird. — 3. dad. gek., daß das Mahlgut nach vollendeter Zerkleinerung unmitttelbar in einen beliebigen Verteilapp. u. von da in die Ampullen geleitet wird, um eine nachträgliche Verunreinigung zu vermeiden. — Die bei dem Verf. verwendeten Dispersatoren üben im Gegensatz zu Eiweißstoffen u. anderen Schutzkolloiden bei der Injektion der kolloidalen Lsg. keine schädigende Wrkg. auf den Organismus aus. Ferner lassen sich Präparate ganz verschiedenen Dispersitätsgrades herstellen. Außerdem gelingt es leicht, durch Anwendung höherer Temp. das Sterilisieren der Lsgg. während des Zerkleinerungsvorganges durchzuführen. Die verhältnismäßig hohe Unempfindlichkeit der mechan. hergestellten kolloidalen Lsgg. gegen Elektrolyte gestattet den Zusatz der letzteren in einer dem Bluteserum entsprechenden Elektrolytenkonz., so daß die nach Injektion von elektrolytfreien Lsgg. stets eintretenden schädlichen Zustandsänderungen der Blutflüssigkeit vermieden werden. Beispiele sind angegeben für die Herst. einer *kolloidalen Lsg.* von Ruß durch Dispergieren einer wss. Suspension von fettfreiem Ruß in einer Kolloidmühle Plauson, unter Verwendung von etwas  $NH_3$  als Dispersator u. Zusatz von NaCl oder Ringerscher Lsg. als Elektrolyt, bei 90°; die eine Teilchenfeinheit von 0,1—0,2  $\gamma$  besitzende kolloidale Lsg. findet zu intravenösen Injektionen bei Nephritis therapeut. Verwendung, — sowie einer wss. *Neutralfett-emulsion*, unter Verwendung von 1—3%ig. NaOH als Emulgiermittel u. Zusatz von NaCl oder Ringerscher Lsg. als Elektrolyt. Die Emulsion, deren Teilchengröße zwischen 0,1 u. 0,01  $\gamma$  beträgt, findet in Form von subcutanen oder intravenösen Injektionen bei Urobilinharn Verwendung. — Auch zur Herst. hochkonz., teilweise gelartiger Pasten kann das Verf. Verwendung finden. Diese Kolloidumüberzüge ähnlichen Emulsionen können zum Abdecken von Gewebsteilen dienen. Vorteilhaft mischt man ihnen heilende Wrkg. besitzende Stoffe, z. B. Metalle, wie Bi, Hg, auch As, oder Oxyde u. Salze zu. (D. R. P. 392813 Kl. 30h vom 2/11. 1922, ausg. 24/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Einar Bergve, Kristiania, Herstellung von Zahnpasten,** die sauer reagierende Stoffe, wie organ. Säuren oder deren Salze enthalten, dad. gek., daß die sauer reagierenden Stoffe einer *Kieselsäuregallerte* einverleibt werden, welche gegebenenfalls mit amorphem  $TiO_2$  vermischt sein kann. — Die Kieselsäuregallerte gelangt

vorzugsweise in stark wasserhaltigen oder A.-haltigen Zustände zur Anwendung. Eine kolloidale  $H_4SiO_4$  mit ca. 90% W. oder 80–90% A. hat sich als geeignet erwiesen. Zusammen mit einem mineral. Putzmittel, wie Silicaten oder anderen gegenüber organ. Säuren beständigen Stoffen, dessen Härtegrad nicht über 5 sein darf, gibt eine derartige  $H_4SiO_4$  eine M. von der für das Abfüllen auf Tuben erforderlichen Beschaffenheit. Bei der Herst. der Pasten lösen sich die in W. l. Bestandteile, wie Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure oder deren saure Salze, besonders die K-Salze in dem W. des Kolloids auf, so daß die Pasten bei ihrer Anwendung in der richtigen Konz. sofort zur Wrkg. gelangen. Zwecks Erhöhung der Zähigkeit der Paste setzt man zweckmäßig noch amorphes  $TiO_2$  zu, die wie eine Art Bindemittel wirkt. Durch die Verwendung der Kieselsäuregallerte wird der sonst bei Zahnpasten erforderliche Zusatz von Glycerin, das auf das Zahnfleisch von nachteiliger Wrkg. sein kann, entbehrlich, außerdem kommen zur Geschmacksverbesserung zugesetzte Stoffe in der Kieselsäuregallerte besser zur Wrkg. Ein Beispiel für die Herst. einer Zahnpaste durch Vermischen von 10% ig. Kieselsäuregel mit wasserfreiem  $TiO_2$ , einem mineral. Putzmittel, Gummi arabicum u. K-Ditartrat ist angegeben. (D. R. P. 394803 Kl. 30h vom 2/6. 1921, ausg. 12/5. 1924. A. P. 1467024 vom 14/12. 1922, ausg. 4/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Johannes Freng, Kristiania, Norwegen, *Zahnpasten*. (F. P. 559223 vom 29/11. 1922, ausg. 12/9. 1923. E. P. 203248 vom 7/12. 1922, ausg. 27/9. 1923. — Vorst. Ref. [D. R. P. 394803, BERGVE].) SCHOTTLÄNDER.

## G. Analyse. Laboratorium.

F. P. Dunnington, *Ein handlicher Trichter*. Zur Überführung fester Chemikalien in eine Flasche empfiehlt Vf. anstelle eines Papierkonus sich einen solchen aus einem dünnen Bogen Celluloid herzustellen. Man biegt dazu etwa 9 Quadrat-zoll Celluloid in Konusform u. taucht einige Sekunden in h. W. Nach dem Abkühlen bleibt die Konusform erhalten; durch gelinden Druck paßt man die Form der Aufnahmeflasche an. (Chemist-Analyst 1924. Nr. 41. 4. Univ. of Va.) RÜHLE.

—, *Gasabsorptionspipette*. Die Pipette (Hersteller (JANKE & KUNKEL A.-G. in Köln u. Leipzig) besteht aus 2 übereinander angeordneten, durch Schliiff verbundenen Gefäßen. Ein Rohrstück reicht aus dem oberen Gefäß bis zum Boden des unteren, durch das die vom Gas verdrängte Fl. in das untere fließt. Das Gas wird durch eine bis dicht an den nach innen gewölbten Boden des unteren Gefäßes geführte Capillare eingeleitet. Ferner werden die „Absorpa-Phosphor-Pipette“ zur Unters. auf  $O_2$  u. die „Absorpa-Verbrennungsvorrichtung“ zur Best. von  $H_2$  empfohlen. Die Wärme 47. 282.) JUNG.

Nikolaus Bau, *Extraktionsapparat für analytische Zwecke*. Der App. (beziehbar von der „Vereinigten Fabrikation für Laboratoriumsbedarf“) besteht aus einem mit Filtrierpapier ausgekleideten Goochziegel, der im Extraktionskolben hängt u. mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt wird. Unter dem Tiegel befindet sich ein durchbohrtes Uhrglas. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 290.) JUNG.

E. Schreiner, J. Holtzmark und B. Trumpy, *Ein Thermostatenregulator*. Eine im Wasserbade befindliche Cu-Spirale geht als vierter Widerstand in eine Wheatstonsche Brückenordnung ein, deren 3 übrige Widerstände aus Konstantan bestehen. Die durch eine Temperaturänderung des W. bewirkte Widerstandsänderung der Spirale ruft eine Ablenkung des Spiegels des Galvanometers in der Brücke hervor; der reflektierte Strahl wirkt auf eine lichtempfindliche Zelle; der dadurch ausgelöste Strom schließt den Heizstrom ein. Die Regulierung ist auf 0,0006° genau; die Temp. hält sich in diesen Grenzen mehrere Stdn. lang. (Ztschr.

f. Elektrochem. 30. 293—95. Kristiania, Univ., u. Trondhjem, Techn. Hochschule.)

BIKERMANN.

**Karl Kjellin**, *Die Thermometer von Fahrenheit und Reaumur*. Trotz der Mängel seiner Fixpunkte hat Fahrenheit klarere Vorstellungen über die physikal. Bedeutung der Temp. gehabt als Reaumur. (Svensk Kem. Tidskr. 36. 89—96. Stockholm.)

GÜNTHER.

**F. Henning**, *Die Bestimmung hoher Temperaturen*. Zusammenfassender Bericht. (Vgl. HENNING u. HEUSE, Ztschr. f. Physik 20. 132; C. 1924. I. 855.) (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 309—18. Charlottenburg.)

BIKERMANN.

**P. Lenard** mit **R. v. Dallwitz-Wegener** und **E. Zachmann**, *Über Oberflächenspannungsmessung, besonders nach der Abreißmethode, und über die Oberflächenspannung des Wassers*. Als den geeignetsten Abreißkörper erkannten die Vf. den Bügel, der aus einem Drahtrahmen, dessen senkrechte Drähte durch einen ausgespannten Meßdraht verbunden sind, besteht. Mit Hilfe eines Hakens wird der Bügel an einer Federwaage befestigt. Bei dem Herausziehen des Bügels aus der Fl. bleibt dieselbe am Meßdraht hängen; die emporgehobene Menge hängt von der Höhe des Meßdrahtes über der Flüssigkeitsoberfläche ab; bei vollkommener Benetzung besitzt sie zwei Maxima. Für das erste Maximum sind unter Anbringung zahlreicher Korrekturen genaue Formeln gegeben. Die Oberflächenspannung des A. wird mit ihrer Hilfe zu 2,33—2,35 mg/mm (23°) ermittelt, die des W. zu 7,44 (18°). Die Bügel waren aus einem 0,5—0,6 mm dicken Draht angefertigt, der Meßdraht war 0,03—0,1 mm dick u. 3—5 cm lang. — **HARTMANN** u. **BRAUN** in Frankfurt liefern entsprechende Bügel. (Ann. der Physik. [4] 74. 381—404. Heidelberg, Radiolog. Inst.)

BIKERMANN.

**Lydia Inge** und **Alexander Walther**, *Zur Methodik der Messungen der kritischen Spannungen*. Bei den Messungen der Ionisationsspannungen im Hg- bzw. Cd-Dampf spielte die Maschenweite (0,5—2 mm) u. der Durchmesser der Drähte (0,2—0,8 mm) der gebrauchten Netze keine Rolle. (Ztschr. f. Physik 24. 400—01. Petersburg, Phys.-techn. Röntgeninst.)

BIKERMANN.

**Josef Kisser**, *Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der Becherschen Färbungen*. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 115; C. 1924. I. 1417.) Vers., die betreffenden Beizenfarbstoffe zur Charakterisierung von Pektinstoffen heranzuziehen, blieben ergebnislos, auch bei doppelter Konz. der Beize. Verkorkte Gewebe wurden niemals, Hemicellulosen nur durch Alizarincyanin RR — AlCl<sub>3</sub> bei 48std. Einw. (kräftig graublau) gefärbt. — Beobachtungen über die Haltbarkeit der verschiedenen Farbstoff-Beizenlsgg. schließen die Arbeit. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 41. 80—88. Wien, Univ.)

SPIEGEL.

**Berthold Kihn**, *Über die Anwendbarkeit einiger künstlicher Beizenfarbstoffe in der Histopathologie des Nervensystems*. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 41. 39—79. Erlangen, Psychiatr. Klinik.)

SPIEGEL.

**A. L. v. Steiger**, *Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration saurer Lösungen mit Hilfe der Glaselektrode*. Es wurde die Zuverlässigkeit der Haber-Klemensiewiczischen Glaselektrode aus Thüringer Glas nachgeprüft. Zimmertemp. Der p<sub>H</sub>-Bereich: 2—6. Die aus Potentialen der Elektrode berechneten p<sub>H</sub> bekannter Lsgg. weichen von den tatsächlichen nicht mehr als um 0,1 ab. Die Glaselektrode wurde vor den Messungen mit HCl-haltigem Wasserdampf behandelt. Verweilen in Alkalilauge beschädigt die Elektrode, Verweilen in konz. HCl verschiebt ihre Potentiale zu negativen Werten hin; in einigen Tagen erholt sich die Elektrode wieder. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 259—63. Berlin, Koholyt A.-G.)

BIKERMANN.

**Gerhart Jander** und **Hellmut Feit**, *Über die sich durch die Gegenwart verschiedener Elektrolyte ändernde Flüchtigkeit des Broms aus wässrigen Lösungen und*

über die bromometrische Analyse. Um die Schwierigkeiten bei der Bromometrie, die hauptsächlich in der Flüchtigkeit des Br u. der schwierigen Endpunktserkennung der Rk. bestehen, zu beseitigen, untersuchten Vf. 0,1-n. Br-Lsgg. mit verschiedenem Elektrolytzusatz auf die Flüchtigkeit des Halogens. Sie finden, daß Erdalkalichlorid mit steigender Konz. die Tension des Br heraufsetzt, Zusatz von NaCl, HCl, KBr mit steigendem Elektrolytgehalt die Tension verringern. Am meisten wird die Tension durch Zusatz von IBr herabgesetzt. Alle Lsgg. haben aber trotzdem eine größere Tension als J-KJ-Lsgg. Am titerbeständigsten ist eine 0,1-n. Br-Lsg., die etwa 15% KBr enthält u. ferner noch 1-n. salzsauer ist. Als Indicator eignete sich am besten Chinolingelb u. Croceinscharlach. Die Verss. wurden durch Titration einer neutralen oder schwach sauren Lsg. von arseniger Säure ausgeführt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136**. 305—12. Göttingen, Univ.) GOTTFRIED.

**N. A. Tananaeff**, Die Bestimmung des Titers von Kaliumpermanganat mit Hilfe von metallischem Silber. Anschließend an Verss. von HOPFGARTNER (Monatshefte f. Chemie **26**. 469; C. **1905**. I. 1736) bestimmt Vf. die Gleichgewichtskonstante zwischen Eisenalaun u. Silber in neutraler u. saurer Lsg. u. stellt fest, daß die Konstante mit steigender Konz. u. Erhöhen der Temp. steigt. Die Auflösung des Ag geschieht also zweckmäßig in stark saurer Lsg. bei erhöhter Temp. Mittels der Konstanten berechnet Vf. die Mengen Eisenalaun, die eine bestimmte Menge Ag zu lösen vermag. Beim Arbeiten in saurer Lsg. ist noch die Löslichkeit des sich bildenden  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  zu beachten, die bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4) etwa 5 g im Liter beträgt. Die Verss. wurden mit gefülltem, elektrolyt. hergestelltem Ag u. Ag-Bleeh ausgeführt. Die Auflösung von pulverförmigem Ag erfolgt rascher in der Kälte bei nachherigem allmählichem Erwärmen. Ag-Bleeh wird am besten von Anfang an in h. Lsg. gelöst. Elektrolytsilber darf nicht bei erhöhter Temp. getrocknet werden, da sich ansehnend Spuren von Oxyd bilden, die die Genauigkeit beeinträchtigen. Die Titerwerte der mit Ag eingestellten Permanganatlsg. fallen mit den Mittelwerten der nach den sonst üblichen Methoden festgestellten Titers nahe zusammen. (Tabelle im Orig.) (Ztschr. f. anorgan. u. allg. Ch. **136**. 193—202. Kiew, Polytechnikum.) GOTTFRIED.

**H. Dieterle**, Über die Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen auf nassem Wege. Das Verf. von FRITSCHE (LIEBIGS Ann. **294**. 79) wurde in ein Mikroverf. umgearbeitet. Die Best. des C erfolgt durch Oxydation mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im  $\text{O}_2$ -Strome. Die N-Best. wird nach KJELDAHL in dem zur Verbrennung benutzten Kölbchen ausgeführt. Abb. u. ausführliche Beschreibung im Original. (Arch. der Pharm. **262**. 35—50. Marburg, Pharm. chem. Inst.) DIETZE.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**C. Mayr**, Zur Wertbestimmung der Chlorsulfonsäure. Vf. destilliert zuerst die Säure in  $\text{CO}_2$ -Strom (App. s. Orig.) bis zur beginnenden Zers. u. bestimmt dann im Destillat u. im Rückstand  $\text{SO}_2$  u. HCl. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136**. 238 bis 244. Liesing b. Wien.) GOTTFRIED.

**I. M. Kolthoff**, Der Einfluß einzelner Kolloide auf die Chlortitration nach Volhard. Gegenüber SIEBERT (S. 511) wird bemerkt, daß nur bei Abwesenheit von Stoffen, die ebenfalls Ag<sup>+</sup> aus der Lsg. fortnehmen (Albumin, Pepton usw.), genaue Ergebnisse erhalten werden. (Chem. Weekblad **21**. 188. Utrecht, Univ.) GROSSF.

**Paul Francis Sharp**, Ausdehnung der van Slykeschen Tabelle der Faktoren für die Umrechnung von Stickstoffgas in Milligramme von Aminostickstoff. Die von VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. **12**. 275; C. **1912**. II. 1239) gegebene Tabelle, aus der Gattermannschen durch Division mit 2 errechnet, umfaßt nur Drucke von 728 bis 772 mm Hg u. wird von Vf. für Drucke von 520—780 mm mit Intervallen von

je 10 mm ergänzt. (Journ. Biol. Chem. 60. 77—78. 1 Tafel. Bozeman, Montana Agric. Exp. Stat.)

SPIEGEL.

**Richard Hünerbein**, *Einfacher Apparat für Arsenbestimmungen*. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 337. — C. 1924. II. 512.)

JUNG.

**A. Harvey**, *Die Bestimmung des Chroms*. BRITTON täuscht sich (vgl. Analyst 49. 130; C. 1924. I. 2722), wenn er meint, daß die Oxydation mit Na-Peroxyd in der maAnalyt. Best. des Cr noch nicht ausgeführt werde. Tatsache ist, daß die Lederchemiker dieses Verf. zur Best. des Cr in Chromgerbrühen seit dem Aufkommen der Chromgerbung benutzen u. daß es in den meisten Handbüchern der Lederchemie besprochen wird. (Analyst 49. 227. London S. E. 1.)

RÜHLE.

**E. J. A. H. Verzyl** und **I. M. Kolthoff**, *Der praktische Nutzen der potentiometrischen Zinktitration mit Ferrocyanid*. Vff. prüfen die einzelnen Bedingungen für die *elektrometr. Zn-Titration mit  $K_4Fe(CN)_6$*  unter besonderer Berücksichtigung verschiedener in Zn-Verbb. vorkommender Verunreinigungen. Die benutzten  $\frac{1}{10}$  n.  $K_4Fe(CN)_6$ -Lsgg. werden durch Zusatz von 0,1 %  $K_3Fe(CN)_6$  konserviert, so daß sie monatelang in braunen Flaschen unverändert haltbar sind. Die Titrations werden unter Verwendung einer Pt-Netzelektrode ausgeführt. (Vgl. KOLTHOFF, Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 425; C. 1922. IV. 1094.) Als Untersuchungssubstanz dient reines  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Der Fehler beträgt in neutralen Lsgg. etwa 1 %. Ein Überschuß von  $K_2SO_4$  vermindert den Fehler auf 0,4—0,5 %. Am günstigsten wirkt  $(NH_4)_2SO_4$ , wenn die Titration bei gewöhnlicher Temp. ausgeführt wird. Fehler 0,05 %,  $NH_4Cl$  vergrößert den Fehler. Die Salze von Na, Mg u. Ca erniedrigen die Ergebnisse. Mn, Cd u. Cu stören u. müssen entfernt werden. Fe-verb. können durch Zusatz von  $NH_4F + H_2SO_4$  unschädlich gemacht werden. (Rev. trav. chim. Pays-Bas 43. 380—88. Utrecht. Univ.)

K. LINDNER.

**I. M. Kolthoff** und **E. J. A. H. Verzyl**, *Die Titration von Zink mit Hilfe verschiedener Metallferrocyanide*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. prüfen verschiedene Ferrocyanide auf ihre Eignung zur *potentiometr. Best. von Zn*. Während die Titration allein mit  $K_4Fe(CN)_6$  unter B. von  $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$  glatt verläuft, bewirken Zusätze von CsCl zunächst ein regelmäßiges Sinken des Potentials der Ferri-Ferrocyanid-elektrode, darauf ein kräftiges Ansteigen u. schließlich ein neues starkes Sinken bis zum Erreichen des Äquivalentpunktes. In Ggw. von CsCl +  $H_2SO_4$  findet erst ein Ansteigen, dann ein Sinken des Potentials statt. Der gebildete Nd. hat die Zus.  $ZnCs_2Fe(CN)_6$ . RbCl ist im Gegensatz zu den Angaben von TREADWELL u. CHERVET (Helv. chim. Acta 6. 559; C. 1923. IV. 279) ohne Einfluß auf die Zus. des K-Doppelsatzes. Mit  $(NH_4)_4Fe(CN)_6$  bildet sich ein Nd. von  $Zn_3(NH_4)_2[Fe(CN)_6]_2$ . Mit der freien Säure  $H_4Fe(CN)_6$  entsteht entsprechend  $Zn_3H_2[Fe(CN)_6]_2$ . Der Verlauf des Potentials ist unregelmäßig. Bei der Titration von  $ZnSO_4$  mit  $Na_4Fe(CN)_6$ ,  $Mg_2Fe(CN)_6$  u.  $Ca_2Fe(CN)_6$  entsteht zunächst  $Zn_3Fe(CN)_6$ . Ein Überschuß des Reagenzes ruft Umwandlung in Doppelsalze der Zus.  $Zn_3Na_2[Fe(CN)_6]_2$ ,  $Zn_3Mg[Fe(CN)_6]_2$  u.  $Zn_3Ca[Fe(CN)_6]_2$  hervor.  $Ba_2Fe(CN)_6$  bildet nur  $Zn_2Fe(CN)_6$ . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 389—93. Utrecht, Univ.)

K. LINDNER.

**I. M. Kolthoff** und **E. J. A. H. Verzyl**, *Ein Doppelsalz der Ferricyanide des Caesiums und Zink*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der *elektrometr. Titration des Zn* mit  $K_4Fe(CN)_6$ , welches 0,1 %  $K_3Fe(CN)_6$  als Stabilisator enthält; tritt bei Ggw. von CsCl ein Sinken des Potentials um 300—400 Millivolt ein gegenüber den Titrations, die bei Abwesenheit des CsCl ausgeführt wurden. Vff. ermitteln als Ursache die B. eines swl. Doppelferricyanides der Zus.  $2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot Cs_3Fe(CN)_6$ . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 394—96. Utrecht, Univ.)

K. LINDNER.

**R. L. Johnston**, *Bemerkungen über Silicium in Aluminiumlegierungen*. Das Verf. von LAVINS (Chemist-Analyst 1923. Nr. 40. 19; C. 1924. I. 1243) gründet sich auf die Annahme, daß Si in Ggw. von  $HNO_3$  u.  $HF$  nicht oxydierbar sei.

Das trifft nach den Erfahrungen des Vfs. nicht zu; man erhält vielmehr zum Wägen ein Gemisch von  $\text{Si} + \text{SiO}_2$ , weshalb die Werte zu hoch ausfallen. Das einzige Verf. zur Best. des gesamten Si in hoch Si-haltigen Al-Legierungen besteht im Schmelzen, wobei sämtliches Si zu  $\text{SiO}_2$  oxydiert wird. (Chemist-Analyst 1924. Nr. 41. 9—10. Garwood [N. J.] RÜHLE.

F. Fromm, *Beiträge zur geometrischen Gesteinsanalyt.* Vf. beschreibt die zur Best. der Mengenverhältnisse der Mineralien in den Gesteinen üblichen Verf. u. stellt die Ansichten verschiedener Autoren über die Genauigkeit der einzelnen Methoden zusammen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 357—65. Heidelberg.) ENSSLIN.

#### Organische Substanzen.

Samuel Palkin und H. Wales, *Die Identifizierung von Phenolen mit Hilfe des Spektroskops.* (Vgl. PALKIN, Journ. Ind. and Engin Chem. 10. 618; C. 1919. II. 211.) Um kleine Mengen eines Phenols, z. B. in medizin. Präparaten, zu identifizieren, stellen Vf. durch Kupplung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid den Azofarbstoff her u. untersuchen sein Absorptionsspektrum. Es lassen sich so weniger als 0,1 mg eines Phenols nachweisen; 0,5 mg genügen zur spektroskop. Unters. in 3 verschiedenen Lösungsmn.

Experimentelles. Die Diazoniumlsg. stellt man her aus 0,14 g reinem p-Nitranilin, 2 cem konz. HCl + 6 cem W. u. 0,075 g  $\text{NaNO}_2$  in 3 cem W. bei 5—8°. — Der Farbstoff wird ausgesalzen oder nach dem Ansäuern mit Chlf. oder A. extrahiert. — Die spektroskop. Unters. werden in schwach alkal. Lsgg. von W., A. u. Aceton vorgenommen; man setzt einen Tropfen alkoh. KOH (20 g KOH in 100 g A. oder besser  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) zu 20 cem Aceton oder 95%ig. A. Die Acetonlsg. muß in verschlossener Zelle untersucht werden.

Azofarbstoff aus	Aceton		A.		W.	
	Farbe	Max. Å.	Farbe	Max. Å.	Farbe	Max. Å.
1. Phenol . . . .	blau	5675	rot(bräunlich)	5050	bräunlichgelb	4750
2. m-Kresol . . . .	„	5850	purpurrot	5200	rotbraun	4900 —
3. p-Kresol . . . .	„	5900	purpur	5400	orange	5000 —
4. Resorcin . . . .	„	6250	„	5800	purpur	5500
5. Guajacol . . . .	„	6000	„	5400	rot	5100
6. Thiochol . . . .	„	5500	„	5350	„	5100
7. Sulfocarbolat . . . .	„	5400	—	5000	rotbraun	—
8. α-Naphthol . . . .	dunkelblau	6300	blau	5900	purpurblau	5700 —
9. β-Naphthol . . . .	blau	5875	purpur	5500	nicht l.	—
10. Salicylat . . . .	„	6100 —	„	5550	weinrot	5150
11. Thymol . . . .	„	6100	„	5600 —	rot	5150
12. Phenolphthalein . . . .	„	5700 —	„	5100 —	rotbraun	4950
13. Saligenin . . . .	blau	5650	purpur	5100 —	rot	4800 +
14. Eugenol . . . .	„	6100 —	„	5550	„	5300
15. Carvacrol . . . .	„	6050	„	5450	„	5100 —

(Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1488—93. Washington.)

SONN.

F. Bamford, *Bemerkung über die Probe auf Buttersäure nach Denigès.* Die bei dieser Rk. eintretende Färbung ist nicht spezif. für Buttersäure, sondern wird auch von deren höheren Homologen gegeben. (Analyst 49. 226—27. Salford.) RÜ.

Georg Scheff, *Über spektrophotometrische Bestimmung von Pentosen.* (Vgl. S. 914). Zur Best. benutzt wurde der amyalkoh. Auszug von mit Bialschem Reagens in etwas modifizierter Weise behandelten Pentosellsgg. (Arabinose von SCHUCHARDT, MERCK; Xylose von SCHUCHARDT). Bei Verwendung der Vierordtschen Gleichung  $c = \epsilon \cdot A$  ( $\epsilon$  = Extinktionskoeffizient,  $A$  = Absorptionsverhältnis)

zur Best. der Konz. der Pentoselsg. ist  $A$  für jede Konz. eigens zu ermitteln, da bei verschiedenen Pentosekonz. der Farbstoff nicht in proportionalen Mengen gebildet wird. Durch Hinzufügen der Korrektionsfaktoren  $v$  u.  $f$  zu  $\varepsilon$  nimmt die Gleichung folgende Form an:  $c = K \cdot v \cdot f \cdot \varepsilon$  ( $K$  entspricht  $A$ ;  $v =$  Vol. des zum Ausschütteln verwendeten Amylalkohols;  $f =$  Quotient aus dem ursprünglichen Vol. Amylalkohol in das durch Wasseraufnahme beim Ausschütteln vermehrte Vol.). In Tabellen gibt Vf. die zu verschiedenen Werten von  $v$  gehörigen Werte von  $f$ , sowie für eine fortlaufende Reihe von Konz. (von 0,10—0,65%) von Arabinose u. Xylose die entsprechenden experimentell oder durch Interpolation ermittelten Werte für  $v \cdot f \cdot \varepsilon$ . Um die Konz. einer Arabinose- oder Xyloselsg. festzustellen, wird  $\varepsilon$  an der Spektralstelle  $617,7 \mu\mu$  bestimmt,  $v \cdot f \cdot \varepsilon$  berechnet u. die dazugehörige Konz. in der Tabelle abgelesen. (Biochem. Ztschr. 147. 94—102. Budapest Univ.)

KIELHÖFER.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Sergius Morgulis** und **Victor E. Levine**, *Eine vereinfachte Methode zum Nachweis und zur Bestimmung der Verteilung von Morphin*. Der Nachweis erfolgt, nachdem die eingedampfte weinsaure Lsg. mit  $\text{NaHCO}_3$  zers., zur Trockne gebracht u. nach Verreiben zu feinem Pulver mit Chlf. extrahiert wurde, in diesem Extrakt mittels des Selenreagens von LAFON (0,5 g  $\text{SeO}_2$  in 100 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), mit der in reinen Lsgg. noch 0,01 mg Morphin positive, 0,005 mg schwache, aber noch erkennbare Rk. gibt. Zur Best. ermittelt man die geringste Menge des Chlf.-Auszuges, die noch sicher positive Rk. gibt. — Subcutan oder oral zugeführtes Morphin verteilt sich bei Kaninchen auf den ganzen Organismus. Toxikolog. ist die Unters. außer im Magendarmkanal mindestens noch in Nieren, Harn u. Leber vorzunehmen. (Journ. of laborat. and clin. med. 5. 1920. CREIGHTON Univ. [Omaha]; Ber. ges. Physiol. 25. 134—35. Ref. WOLFF.)

SPIEGEL.

**Edwin R. Theis**, *Die Bestimmung von Chloriden in Gegenwart von Eiweißstoffen*. Je nach der Konz. der Chloride füllt man 5—10 cem der Eiweißlsg. mit gesätt. Pikrinsäurelsg. zu 100 cem auf u. mischt. Die ausgefallenen Eiweißstoffe entfernt man durch Filtrieren oder schneller durch Zentrifugieren. Dann neutralisiert man einen beliebigen Teil der klaren, eiweißfreien Lsg. mit  $\text{CaCO}_3$  u. titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$  u.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . In einigen Fällen neutralisiert man nicht mit  $\text{CaCO}_3$ , sondern säuert mit  $\text{HNO}_3$  an, gibt  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$  im Überschuß zu u. titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KCNS}$  u. Ferrisalz zurück. Die Verff. sind Abänderungen der üblichen Best. von Chloriden in Blut. (Chemist-Analyst 1924. Nr. 41. 5—7. Norwood [Ohio]) RÜHLER.

**H. Hérisséy**, *Technik des Salicylsäurenachweises im Blutserum und allgemein in den verschiedenen Körperflüssigkeiten*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 26. 326; C. 1923. II. 665.) Statt der Rk. mit  $\text{FeCl}_3$  kann auch die Überführung in *Tetra-joddiphenylenchinon* zum Nachweise der Salicylsäure dienen. 3 cem der wie früher erhaltenen Endfl. werden mit 0,6 cem 30% ig. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  u. 0,6—1 cem n. J-Lsg. 1 Stde. im sd. Wasserbade erhitzt, worauf der J-Überschuß durch 1 Tropfen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. beseitigt wird u. bei Ggw. von Salicylsäure rötlichgrauer bis roter Nd. erscheint. (Bull. de la soc. de chim. biol. 4. 648—51. 1922; Ber. ges. Physiol. 25. 132. 1924. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

**Gordon Cameron**, *Ein Vergleich der Methoden von Dodds und von Sladden zur Bestimmung der Harndiastase*. Ein experimenteller Vergleich der Abänderungen von DODDS (Brit. Journ. Exper. Path., Juni 1922) u. von SLADDEN (Lancet, 8. VII. 1922) zur Wohlgemuthschen Methode (Berl. klin. Wchschr. 39. 302. 324. [1910]) zeigt, daß der diastat. Wert bei Nierenerkrankungen im allgemeinen subnormal ist, dagegen bei Pankreasentzündungen weit übernormal, bei malignen Pankreaserkkrankungen u. Diabetes mellitus n. oder erniedrigt. (Journ. Metabol. Res. 3. 753—57. 1923. Victoria [Australien], Melbourne Univ.)

WOLFF.

## H. Angewandte Chemie.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**Edward R. Speyer und Owen Owen**, *Die Wirkung von Naphthalindampf auf die Milbe der Roten Spinne (Tetranychus telarius, L.)*. Zur Bekämpfung der Roten Spinne in Gurkenpflanzhäusern hat sich die Beräucherung mit *Naphthalindampf* als vorteilhaft erwiesen, wenn man zu hohe Temp., die den Blättern schaden können, vermeidet. Bei Temp. zwischen 30 u. 46° wird die Spinne während der ersten 16 Stdn. betäubt u. nach 48 Stdn. vollkommen abgetötet. Nach 3—6 Tagen waren nicht nur erwachsene Tiere u. Larven, sondern auch die Eier getötet. Für die Verwendung des *Naphthalindampfs* bei der Schädlingsbekämpfung im Weinbau bedarf es noch weiterer Unters., besonders über den Betrag an Naphthalin, den die Pflanzen ohne Schädigung bei direkter Sonnenbestrahlung ertragen können. (*Nature* **113**. 820—21. Cheshunt [Herts.], Vers.- u. Unters.-Station.) IIOBST.

**W. Lee Tanner**, *Begasen von Citrus-Bäumen in Florida*. Begasung mit Blausäure zur Schädlingsvertilgung war in Californien im Winter bei Citrus-Bäumen erfolgreich, dagegen in Florida schädlich, weil hier auch im Winter Citrus weiter wächst. In Florida bewährte sich zum Ausräuchern das „Dispersoid-Verfahren“ ohne Bedeckung der Bäume u. das Glocken- oder Zelt-Verfahren mit deren Einzelbedeckung. „*Vapocide*“, der GRASSELLI CHEMICAL CO. patentiert, besteht aus Phenarsazinchlorid, p-Dichlorbenzol, Methylchloramin in einem besonderen Absorptionsmittel,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  u. Holzmehl, die gemischt in metallischem, mit langsamem Zünder versehenem Behälter komprimiert sind. Für Menschen ist es unschädlich. — Bei Orangenbäumen vernichtet Methylchloramin, 30 g je ebm Glockenraum, in 30 Min. alle Insekten ohne Schädigung der Bäume. Brauchbar sind auch Methylnitrid, Methyleyanid u. Cyanchlorid. (*Chem. Metallurg. Engineering* **30**. 942—43.) NEUFELD.

**Benj. Freeman**, *Sodaschmelze für Böden*. 1 g des feinst gemahlene Bodens werden mit 8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in einer Pt-Schale von etwa 50 ccm Inhalt, bedeckt mit einem Pt-Blech oder einer Pt-Schale, 10 Min. geschmolzen. Dann entfernt man die Flamme, bläst Luft gegen die Schale u. kann nach 3—5 Min. durch sanftes Drücken der Schale die ganze geschmolzene M. als Kuchen herausnehmen. Die Schale spült man mit h. W. nach u. kann sie dann für eine neue Schmelze benutzen. Vom Beginn des Wägens an gerechnet kann eine Schmelze in 20 Min. beendigt sein. (*Chemist-Analyst* **1924**. Nr. 41. 3—4. Clemson Coll. [S. C.]) RÜHLE.

**Max Gensbaur**, Kladno, *Düngemittel*. Halden stickstoffhaltiger Abfälle werden mit porigen Stoffen, wie Asche, Kohlenschiefer u. dgl. bedeckt, welche das beim freiwilligen oder künstlich veranlaßten Brennen der Halden entstehende  $\text{NH}_3$  adsorbieren. Zur weiteren Anreicherung können die porigen Stoffe mit ammoniakhaltigen Abwässern begossen werden. (Oe. P. 96514 vom 7/2. 1923, ausg. 10/4. 1924.) KÜHLING.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Erich Titschack**, Köln a. Rh. und **Kurt Gropengießer**, Opladen), *Mittel zur Vertilgung von für die Haus- und Landwirtschaft schädlichen Tieren*, wie Ratten, Mäuse usw., bestehend aus TI-Verbb., mit oder ohne Zusatz anderer geeigneter Stoffe. — Es wirken bereits ganz geringe Mengen der TI-Verbb. tödlich auf die Schädlinge. Sie finden zweckmäßig in Form von Kuchen, Überkrustung von Körnern oder Durchtränkung von Fleisch, Brot usw., in üblicher Weise, auch in Mischung mit anderen denselben Vernichtungszwecken gegen tier. Schädlinge dienenden Präparaten, Verwendung. Besonders geeignet sind  $\text{TiCl}_4$  u.  $\text{TiCl}_3$ . Die

TI-Verbb. dringen in die verwendeten Substrate leicht ein u. werden von den Tieren sehr gut angenommen. (D. R. P. 387988 Kl. 451 vom 23/6. 1921, ausg. 7/1. 1924. F. P. 569672 vom 10/8. 1923, ausg. 16/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** (Erfinder: **Adolf Steindorff** und **Kaspar Pfaff**), Höchst a. M., *Schädlingsbekämpfungsmittel*, erhalten durch Verschmelzen von S mit Sulfosäuren hochmolekularer Substanzen vom Harz- oder Pechcharakter bzw. deren Salzen. — Die durch Verschmelzen von S-Pulver mit *Sulfitpech* oder den *Sulfosäuren* des *Naphtholabfallpechs* oder *Anthracenpechs* erhältlichen, durch Mahlung zerkleinerten, u. gegebenenfalls durch indifferente Stoffe, wie Kieselgur, Kaolin, Straßenstaub, gestreckten Prodd. können entweder als Pulver zum Aufstäuben auf Pflanzenteile, auf denen sie selbst bei ungünstiger Witterung gut haften, oder mit W. angeteigt, unter Zusatz von CaO als Spritzbrühe verwendet werden. Sie lassen sich auch mit anderen fungiciden oder insekticiden Mitteln, wie Cu oder dessen Verbb. kombinieren. Ein Beispiel ist angegeben für das Verschmelzen von S mit *naphtholpechsulfosaurem Ca* bei 120°. (D. R. P. 396129 Kl. 451 vom 7/5. 1922, ausg. 10/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Franz Bán** und **Ernst Liebhardt**, Oerkény, Ungarn, *Verfahren zur Erhöhung der Wirksamkeit der Bordelaiser Brühe*, 1. dad. gek., daß die Alkalität der auf eine der üblichen Weisen mit CaO hergestellten Bordelaiser Brühe durch Zusatz von Alkalien oder II. Erdmetalloxyden bzw. -hydroxyden über eine Alkalität von 1,40 g NaOH pro l erhöht wird, jedoch höchstens so weit, als dieselbe noch keine schädliche Wrkg. auf die Pflanze ausübt. — 2. dad. gek., daß der Zusatz der Alkalien oder I. Erdmetalloxyde bzw. -hydroxyde derart bemessen wird, daß die Alkalität der fertigen Brühe auf NaOH berechnet 2—3 g pro l beträgt. — Durch die Vermehrung der Alkalität der mit CaO hergestellten Bordelaiser Brühe wird einerseits die Klebkraft der Brühe an der Pflanze erheblich gesteigert u. andererseits eine rasche Abtötung des *Meltaus* u. anderer Schädlinge erzielt. (D. R. P. 394342 Kl. 451 vom 21/9. 1921, ausg. 17/4. 1924. Ung. Prior. 2/10. 1920. Oe. P. 95001 vom 1/10. 1921, ausg. 26/11. 1923. Ung. Prior. 2/10. 1920.) SCHOTTLÄNDER.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**B. Bogitch**, *Schwefelung und Entschwefelung von Metallen durch basische Schlacken und Flußmittel*. Zu den Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences S. 112 u. 752 ist nachzutragen: Bei der Anwendung von Kalk als Entschwefler bei Metallen, die reich an S sind, wird ein großer Teil des S durch den Kalk entfernt, dagegen wird dieser Vorgang außerordentlich langsam, wenn das Metall nur geringe Mengen S enthält. Dies ist nicht nur auf die hohe Viscosität der bas. Zuschläge zurückzuführen, sondern auch auf die geringe Löslichkeit des CaS in dem Flußmittel. Z. B. löst ein Fluß von der Zus. 2SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO nur 3,8 % CaS, oder 1,7 % S. Eine äußerst rasche Entschwefelung erhält man auch in diesem Falle, wenn man CaF<sub>2</sub> als Lösungsm. zusetzt. Eine Mischung gleicher Teile CaF<sub>2</sub> u. Kalk vermag bis zu 22 % S zu lösen. Die Verss. zeigen, daß die S-Absorption dieses Flußmittels 500mal höher als die des Fe u. 2000mal höher als die des Ni oder Cu sein kann. Der Koeffizient für Mn ist jedoch kleiner als für Fe. Die Entschwefelung der Metalle in festem Zustande ist natürlich nur an porösen Körpern ausführbar, wie sie industriell beim Ni u. Co erhalten werden. (Metal Ind. [London] 24. 498 bis 499.) WILKE.

**Joseph Haas, jr.**, *Übersicht über Nickel-Lösungen*. (Vgl. S. 540.) Zusammenstellung der für die Elektrolyse in Betracht kommenden Lsgg. (Metal Ind. [New-york] 22. 18—19.) FRANCKENSTEIN.

**Crossby Field**, *Quecksilberdampf als wärmeübertragendes Mittel in der Industrie*. Eine Übersicht über ein System, in dem Quecksilber — anstatt Wasserdampf — zum

indirekten Heizen benutzt wird. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 987—91. New York City, Chem. Mach. Corp.) BEHRLE.

**Lewis M. Kellogg**, *Die Schwierigkeiten intensiver Amalgamierung*. Vf. weist auf die unrationelle Bauart vieler zur Amalgamierung zwecks Gewinnung von Au oder Ag aus der Gangart benutzten Apparate hin u. gibt einen neuen App. an, der gute Ergebnisse liefert. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 966—69. Los Angeles [Cal.]) BEHRLE.

**E. H. Schulz**, *Die Nichteisenmetalle unter besonderer Berücksichtigung der Luftfahrzeuge*. Die Eigenschaften von Rein-Aluminium werden besprochen, an Hand der abgebildeten Legierungstafel von W. GUERTLER wird die Legierbarkeit von Al erörtert. Unterschieden wird zwischen in gerecktem Zustande u. für Formguß verwendeten Al-Legierungen. Gegen ausländ. Ansprüche wird auf die Priorität von WILM für das von ihm 1909 entdeckte *Duralumin* verwiesen, über seine Eigenschaften u. Zus. berichtet, seine Vergütbarkeit u. deren Theorien besprochen. Für *Aludur*, *Skleron*, *Lautal* u. *Duralumin* verschiedener Zus. werden die Festigkeitseigenschaften mitgeteilt. Deutsche Al-Gußlegierung enthält 10% Zn, 2% Cu, amerikan. 8% Cu. *Silumin* ist eine hochwertige Si-Al-Gußlegierung von 1% Schwundung u. 2,6 D., vgl. die Festigkeiten im Original. *Elektron* ist Mg mit Al, Zn auch Mn legiert, gut gießbar u. auf der Strangpresse verarbeitbar. Festigkeits- u. andere physikal. Eigenschaften verschiedener Elektron-Legierungen sind mitgeteilt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 68. 545—50.) NEUFELD.

**Kevie W. Schwartz**, *Stahlverchromung*. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 627—28. — C. 1924. I. 1264.) WILKE.

**U. R. Evans**, *Der Mechanismus des Rostens von Eisen*. (Vgl. Metal Ind. [London] 23. 248; C. 1924. I. 244.) In Fortsetzung der früheren Verss. über das Rosten von Eisenoberflächen u. der damit verbundenen anod. Korrosion der Metalloberfläche findet der Vf.; daß eine teilweise Unempfindlichkeit der Oberflächen gegen das Rosten durch eine ungleichmäßige Verteilung von Sauerstoff bedingt ist. Man kann zwei Arten dieses Korrosionsprozesses unterscheiden: 1. Der Transport des Luftsauerstoffs durch die das Metall bedeckende Fl. erfolgt durch Diffusion oder Konvektion, 2. der Sauerstoff wird direkt oder indirekt durch die korrodierte Metallstelle aufgenommen. Enthält die Fl. Salze gelöst, dann wird die 2. Art des Rostens begünstigt, während die 1. Art der Rostbildung infolge der schwereren Löslichkeit des Sauerstoffs in salzhaltige Lsgg. beeinträchtigt wird. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 54—55.) BECKER.

**Ulick B. Evans**, *Ein Paradoxon bei der Korrosion*. Mit einer teilbaren Zelle u. besonderer Versuchsanordnung, die im Original abgebildet sind, wurden die beim Eintauchen von Elektroden aus Zn, Cd, Pb in verschiedenen Lsgg. auftretenden Strommengen gemessen. Nach früheren Arbeiten sind 2 Fälle möglich. 1. Fall: Das ganze der Luft ausgesetzte Gebiet wird durch eine dünne Schutzschicht veredelt, so daß es als Kathode wirkt. 2. Fall: Nur die „edleren“ Teile des der Luft zugänglichen Gebietes wirken im ersten Augenblicke als Kathoden. Im 1. Fall ergab sich mit Zn, Cd, Pb folgendes: Bringt man in eine geteilte Zelle zwei gleichartige Elektroden, so entsteht ein Strom, wenn nur eine der Luft ausgesetzt ist, vorausgesetzt daß der Elektrolyt die B. einer unlösl. Haut auf der luftbestrichenen Fläche gestattet. Im 2. Fall wurde in NaCl-Lsg. mit Essigsäurezusatz, in der sich durch Luftzutritt keine Oxidschicht bilden kann, bei reinem Pb oder Cd kein Strom beobachtet, außer wenn die Elektroden in jedem Zellenabteil mit einem edleren Metall, z. B. Cu, verbunden waren. In Berührung mit Cu wurde der Strom stärker, ebenso wie er ohne solchen Kontakt hervorgerufen wurde. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 949—53.) NEUFELD.

**E. L. Ford**, Youngstown, V. St. A., *Eisengewinnung*. Bei der Herstellung von Puddel Eisen wird ein Eisenoxyd von künstlich verringertem Gehalt an O<sub>2</sub> verwendet. Dieses wird gewonnen durch Überleiten heißer Hochofen- oder Generatorgase über gewöhnliches Eisenoxyderz, durch Behandeln derartiger Erze mit Kohlepulver, Vermischen mit fein verteilten Abfällen von Eisen oder Stahl oder durch Oxydation solcher Abfälle. (E. P. 214205 vom 4/3. 1924, Auszug veröff. 4/6. 1924. Prior. 9/4. 1923.)

KÜHLING.

**Phönix-Stahlwerke**, Joh. E. Bleckmann, Mürzzuschlag, *Legierung für Holzsägen*. Die Eisenlegierung enthält 0,3—0,6% C, 0,1—0,5% Mn, 0,4—2% Si, 0,5 bis 3% W, 0,5—1,5% Cr u. gegebenenfalls etwas V. Die Legierung besitzt große Härte bei hoher Festigkeit u. Elastizität. (Oe. P. 96680 vom 18/11. 1920, ausg. 25/4. 1924.)

KÜHLING.

**Walter Birkett Hamilton**, Birkdale, und **Thomas Allen Evans**, Manchester, *Legierungen*, welche völlig oder nahezu völlig frei von Si, Mg, Al u. dgl. sind, werden erhalten, wenn über geschmolzenem Fe, Ni o. dgl. eine oxydierende Schlacke hergestellt wird, z. B. aus Kalkstein u. Flußspat, u. ein Gemisch eines in der Hitze reduzierend wirkenden Stoffes, z. B. Si, FeSi, CaSi, Al, Mg o. dgl. mit einer reduzierbaren Verb. o. dgl. des Metalles, das mit dem geschmolzenen Metalle legiert werden soll. Derartige reduzierbare Verbb. usw. sind z. B. Chromeisenerz, Wolframit, Scheelit o. dgl. Das aus ihnen unter der Einw. des Reduktionsmittels gebildete Metall sinkt in das geschmolzene Metall hinab u. legiert sich mit diesem. Die oxydierende Schlacke verhindert, daß Anteile des Reduktionsmittels in die Schmelze hinabsinken u. sich mit dieser vereinigen. (E. P. 213737 vom 26/2. 1923, ausg. 1/5. 1924.)

KÜHLING.

**American Manganese Steel Co.**, Chicago, *Schmelzen von Manganstahl*. Der Stahl wird im Lichtbogen rasch niedergeschmolzen, u. wenn die Temp. sich dem F. der M. nähert, wird eine bas. Schlacke zugesetzt. Die Oxydation des Mn wird dadurch verringert. (E. P. 212121 vom 13/3. 1923, ausg. 27/3. 1924.)

KÜHLING.

## IX. Organische Präparate.

**Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges.**, Konstanz i. B., *Verfahren zum Chlorieren von Methan* durch Einw. von Cl<sub>2</sub> auf CH<sub>4</sub> bei höherer Temp., 1. dad. gek., daß Gemische beider Gase in ein fl. Medium von genügend hohem Kp., z. B. in Schmelzflüsse von Salzen, vorteilhaft solcher, welche wie CaCl<sub>2</sub>, zugleich die Rk. begünstigend wirken oder welche die Rk. begünstigende Stoffe enthalten, eingeleitet werden, wobei zweckmäßig in dem fl. Medium Verteilungskörper, z. B. Raschigringe, vorgesehen sind. — 2. dad. gek., daß die Temp. der Gasgemische vor ihrem Eintritt in das fl. Medium unterhalb der Reaktionstemp. gehalten werden, so daß das Aufeinanderwirken der Gase erst in dem fl. Medium beginnt. — 3. dad. gek., daß die Gesamtmasse des fl. Mediums auf möglichst gleichmäßiger Temp. gehalten wird, z. B. dadurch, das man die Fl. zweckmäßig mit Hilfe der Reaktionsgase in raschen Wärmeaustausch ermöglichender Bewegung hält, wobei im übrigen mit Hilfe an sich bekannter Mittel, d. h. Wärmez- u. -abfuhr, für Aufrechterhaltung der erforderlichen Temp. gesorgt werden kann. — Durch Verlegung der Rk. in ein geeignetes fl. Medium wird die von der Fl. aufgenommene Reaktionswärme, unter Vermeidung örtlicher Überhitzungen, gleichmäßig über die ganze Reaktionsstrecke verteilt. Als fl. Medien eignen sich u. a. Schmelzflüsse von Salzen, wie KHSO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, Gemische von Chloriden der Alkalien oder Erdalkalien von passendem F. Durch Zugabe von Katalysatoren, wie FeCl<sub>3</sub> oder CuCl<sub>2</sub>, zu dem fl. Medium, kann die Rk. begünstigt werden. Man kann ohne Mitverwendung von gasförmigen Verdünnungsm., also durch Einw. von Cl<sub>2</sub> u. CH<sub>4</sub> in molekularem Verhältnis, arbeiten, so daß die Rk. auch unter diesen Bedingungen ruhig u. ohne

Explosionsgefahr verläuft u. gute Ausbeuten liefert. Bei Mitverwendung von gasförmigen Verdünnungsm. benötigt man erheblich geringere Mengen an diesen. Mischt man z. B. 1 Mol. Cl<sub>2</sub> u. 2 Mol. CH<sub>4</sub> in einer mit Quarzsand oder Chamotte gefüllten Mischkammer u. leitet das Gemisch durch ein mit Hahn versehenes Rohr in den Unterteil der mit geschmolzenem KHSO<sub>4</sub> beschiekten Reaktionskammer, deren Temp. gleichmäßig bei ca. 320° gehalten wird, so erhält man, neben verhältnismäßig geringen Mengen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl in einer Ausbeute bis zu 50% der Theorie. Die Reaktionsprodd. verlassen die Kammer durch ein am oberen Ende befindliches Gasableitungsrohr. (D. R. P. 393550 Kl. 12o vom 6/9. 1921, ausg. 5/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Röhm & Haas A. G.** (Erfinder: **Walter Bauer**), Darmstadt, *Darstellung von Äthylendibromid*, dad. gek., daß man C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. HBr in Ggw. geringer Mengen von Gasen oder Dämpfen, die oxydierende Eigenschaft besitzen, gegebenenfalls unter Zuführung von Wärme, aufeinander einwirken läßt. — Als reaktionsfördernde Mittel haben sich u. a. Stickoxyde, Halogene, O<sub>2</sub> u. O<sub>3</sub>, sowie atmosphär. Luft erwiesen. Die Wärmezufuhr dient, soweit sie überhaupt angewendet wird, nur zur Einleitung der Rk., welche auch ohne Zufuhr von Wärme unter starker Wärmeentw. erfolgt u. eine gute Ausbeute an Br·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·Br liefert. Das unhandliche Arbeiten mit den unter bestimmten Bedingungen explosiblen Gasgemischen in geschlossenen Gefäßen kann ganz vermieden werden. Beispiele sind angegeben für die Herst. von Br·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·Br aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. HBr in Ggw. von ozonisiertem O<sub>2</sub>, — von: Cl<sub>2</sub> u. von: O<sub>3</sub>. (D. R. P. 394194 Kl. 12o vom 10/5. 1921, ausg. 14/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Otto Dalmer**, Darmstadt, *Darstellung von 1,3-Butylenglykol*, dad. gek., daß *Acetaldol* (β-Oxybuttersäurealdehyd) bei Zimmertemp. oder unter geringer Erwärmung in Ggw. eines Ni-haltigen Katalysators bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit H<sub>2</sub> behandelt wird. — Als Katalysatoren eignen sich auf Trägern, wie Kieselgur, fein verteiltes Ni, NiO oder Mischungen aus diesen Stoffen mit weniger als 50% Cu, Co oder Fe, die durch Füllen einer gemeinsamen Lsg. von Salzen der Bestandteile mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gegebenenfalls in Ggw. eines Trägers, u. Red. der Carbonate in üblicher Weise gewonnen werden. Man kann entweder ohne Lösungsm. arbeiten oder verwendet in A., CH<sub>3</sub>OH, Propylalkohol oder W. gel., Aldol. Beispiele sind angegeben für die Red. bei 45 u. bei 15°. Die Ausbeute an 1,3-Butylenglykol, CH<sub>3</sub>CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CH(OH), glycerinähnliche, süß schmeckende Fl., Kp. 20-1°, beträgt 80--100%. (D. R. P. 394116 Kl. 12o vom 19/1. 1922, ausg. 12/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Elektrizitätswerk Lonza**, Basel, Schweiz, *Halbarmachen von Metaldehyd*. (D. R. P. 394647 Kl. 12o vom 4/12. 1921, ausg. 25/4. 1924 u. D. R. P. 396343 [Zus.-Pat.] Kl. 12o vom 10/3. 1922, ausg. 4/6. 1924. — C. 1924. I. 1271 [Can. P. 232079].) SCHOTTLÄNDER.

**Elektrizitätswerk Lonza**, Basel, Schweiz, *Metaldehyd*. (D. R. P. 396344 Kl. 12o vom 30/5. 1922, ausg. 2/6. 1924. Schwz. Priorr. 15/2., 24/2., 26/4. u. 20/5. 1922. — C. 1924. I. 2630.) SCHOTTLÄNDER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., (Erfinder: **Alwin Mittasch** u. **Otto Balz**, Ludwigshafen a. Rh., u. **Carl Müller**, Mannheim), *Darstellung von Oxalsäure*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 370972 u. der Zus.-Pat. 373129 u. 373130 im Falle der Verwendung nitrosor Gase statt cellulosehaltiger MM., wie Holz, daraus gewonnene Abfallprodd., wie ligninhaltige Prodd., verwendet werden. — Das Verf. liefert bedeutend höhere Ausbeuten an Oxalsäure als das bekannte Verf. unter alleiniger Anwendung von HNO<sub>3</sub>, u. zwar ohne besondere unl. Rückstände. Man gibt z. B. in eine Lsg. von kristallisiertem Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in verd. HNO<sub>3</sub> festes *Zellpech* (aus Sulfitcelluloseablauge) u. behandelt das Gemisch bei 60—70° mit nitrosen Gasen. Beim Abkühlen kristalli-

sirt *Oxalsäure* aus. (D. R. P. 393551 Kl. 12o vom 22/9. 1921, ausg. 15/4. 1924. Zus. zu D. R. P. 370972; C. 1923. II. 1219.) SCHOTTLÄNDER.

**Wargöns Aktiebolag und Johan Hjalmar Lidholm**, Wargön, Schweden, *Harnstoff aus Cyanamid*. (D. R. P. 397602 Kl. 12o vom 24/8. 1922, ausg. 24/6. 1924. Schwed. Prior. 3/2. 1922. — C. 1924. I. 2543.) SCHOTTLÄNDER.

**J. D. Riedel Aktien-Gesellschaft**, Berlin-Britz, *Wasserlösliche Derivate des Oxymercurisalicylsäureanhydrids*. Zu den Ref. nach E. P. 161922; C. 1921. IV. 357, F. P. 534989; C. 1922. IV. 158 u. Oe. P. 92777; C. 1923. IV. 661 ist folgendes nachzutragen: *K-Salz der o-Cyanmercurisalicylsäure* atlasglänzende Prismen, in W. bei 15° mit neutraler Rk. 1 : 40-1.; wss. Lsg. gegen CO<sub>2</sub> beständig, verändert sich nicht am Licht u. beim Kochen, mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S entsteht erst nach längerer Zeit langsam ein HgS-Nd. — *K-Salz der p-Cyanmercurisalicylsäure* aus h. W. atlasglänzende Tafeln, in W. 1 : 15 mit neutraler Rk. 1., wss. Lsg. am Licht u. gegen CO<sub>2</sub> beständig, reagiert mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 2mal so schnell als die o-Verb. — Die freie *o-Cyanmercurisalicylsäure* ist ein sandiges Pulver, u. Mk. feine Prismen, — die freie *p-Cyanmercurisalicylsäure* eine voluminöse M., u. Mk. verfilzte dünne Nadeln. (D. R. P. 394363 Kl. 12q vom 17/4. 1920, ausg. 17/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Otto Gerngross**, Berlin-Grunewald, und **Hermann F. Kast**, Büdingen, Oberhessen, *Darstellung des Magnesiumsalzes der Acetylsalicylsäure* nach D. R. P. 287661, 1. darin bestehend, daß man hier *Acetylsalicylsäure* mit dem Hydroxyd, Oxyd oder Carbonat des Mg. in organ. Lösungsm. behandelt u. die erhaltene Lsg. des acetylsalicylsauren Mg, zweckmäßig im Vakuum, einengt. — 2. darin bestehend, daß man zwecks Abcheidung des Mg-Salzes in krystallin. Form dem wie oben erhaltenen Sirup ein geeignetes Füllungsmittel, wie Ä., Lg. oder Gemische dieses Füllungsmittel, zusetzt. — Geeignete Lösungsm. sind besonders Ä., CH<sub>3</sub>OH u. Aceton. Der Vorteil gegenüber dem Arbeiten in Ggw. von W. nach D. R. P. 287661 liegt vornehmlich darin, daß bei Anwendung der organ. Lösungsm. das Abdampfen der Reaktionsfl. bei tieferer Temp. vorgenommen werden kann, so daß eine Zers. des Mg-Salzes der Acetylsalicylsäure vollständig vermieden wird. Ferner verläuft die Umsetzung bei der stärkeren Verdampfung rascher, so daß an Heizung u. Zeit gespart wird. Beispiele sind angegeben für die Einw. von Mg(OH)<sub>2</sub> auf eine methyalkoh. Lsg. von Acetylsalicylsäure u. Behandeln des beim Eindampfen im Vakuum erhaltenen Sirups mit Lg. oder Ä., sowie von MgO bezw. MgCO<sub>3</sub> auf die Lsg. der Acetylsalicylsäure in Aceton bezw. wss. Aceton. (D. R. P. 393481 Kl. 12q vom 20/7. 1913, ausg. 3/4. 1924. Zus. zu D. R. P. 287661; C. 1915. II. 992.) SCHOTTL.

**British Dyestuffs Corp. Ltd.**, London, **Arthur George Green** und **Stanley Joseph Green**, Manchester, England, *Phthalimid*. (D. R. P. 394849 Kl. 12o vom 7/7. 1922, ausg. 9/5. 1924. E. Prior. 29/7. 1921. — C. 1923. IV. 879.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** (Erfinder: **Otto Sohst**), Höchst a. M., *Darstellung von Sulfosäuren der 2,3-Oxynaphthoesäurearylide*. Zu den Ref. nach E. P. 183428, F. P. 550706, Schwz. P. 99042; C. 1923. IV. 593, sowie Schwz. P. 99443; C. 1924. I. 445 ist nachzutragen, daß sich in analoger Weise wie das Anilid, das o-Toluidid u. das 4-Chlor-2-toluidid, auch das *m*- u. *p*-Nitranilid sowie das *o*-Anisidid der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure in Monosulfosäuren überführen lassen. Der Eintritt der Sulfogruppe in den Naphthalinkern läßt sich durch Verseifung der Prodd. mit überschüss. NaOH nachweisen, wobei die entsprechenden schwefelfreien arom. Amine abgespalten werden. (D. R. P. 397313 Kl. 12o vom 20/7. 1921, ausg. 24/6. 1924. A. P. 1477014 vom 13/5. 1922, ausg. 11/12. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik** (Erfinder: **Alwin Mittasch**, **Ernst Willforth** und **Otto Balz**), Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung organischer Verbindungen durch katalytische Oxydation* mittels O<sub>2</sub> oder O<sub>3</sub> enthaltender Gasgemische, dad. gek., daß man H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-haltige Kontaktmassen verwendet. — Bei Verwendung

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-haltiger Kontaktmassen gelingt es, die Rk. so zu leiten, daß vorzugsweise wertvolle Oxydationszwischenprodd., wie *Aldehyde* u. *Ketone*, aus den KW-stoffen entstehen. Man kann H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> für sich oder mit anderen Stoffen gemischt, bezw. auf Trägern befindlich anwenden oder auch von Boraten der verschiedensten Metalle ausgehen u. in allen Fällen die MM. entweder ohne weiteres oder nach Erhitzen auf bestimmte Temp. anwenden. Man schm. z. B. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> u. trägt Stoffe, wie Kieselsäure, Metalloxyde, Carbonate, Nitrate oder Kieselgur ein oder tränkt oder überzieht Träger, wie Tonscherben, Schamotte, Mg(OH)<sub>2</sub>, mit H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> oder Boraten oder trägt die H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in geschmolzene Salze, wie Nitrate ein. Die zu oxydierenden Stoffe werden in der Regel im Gas- oder Dampfstrom zusammen mit O<sub>2</sub> oder Luft über den erhitzten Kontakt geleitet; man kann aber auch gel. oder geschmolzene Stoffe anwenden, den Katalysator in ihnen suspendieren u. hierauf das oxydierende Gas einleiten. — Leitet man z. B. bei ca. 375° ein Gemisch aus 85 Voll. *Äthylen* u. 15 Voll. O<sub>2</sub> über mit H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> getränkten Ton, so bildet sich reichlich CH<sub>2</sub>O. — Um aus CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>O zu gewinnen, muß die Temp. um etwa 200° gesteigert werden. — Ebenso erhält man CH<sub>2</sub>O aus einem *Aceton-dampf* haltigen Luftstrom bei 540—560°, — aus *A-Dampf* enthaltender Luft bei 520—530°, — sowie aus *Cyclohexandampf* haltiger Luft bei 320—330°, in letzterem Falle neben anderen Zersetzungsprodd. des KW-stoffs. — Beim Überleiten eines ca. 2% *Anthracendampf* enthaltenden Luftstroms über den auf 400—430° erhitzten Katalysator bildet sich neben unverändertem Anthracen *Anthrachinon* in 40—50%ig. Ausbeute. — An Stelle der H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-haltigen Kontaktmassen lassen sich auch solche verwenden, die ganz oder teilweise durch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ersetzt sind. Diese eignen sich besonders für die Oxydation aliphat. KW-stoffe zu Aldehyden. Man tränkt z. B. Tonstückchen mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. leitet über den Kontakt *Äthylen-O<sub>2</sub>*-Gemisch, wobei CH<sub>2</sub>O entsteht. — *Benzylalkohol* gibt mit Luft über denselben Katalysator bei 250—300° geleitet in guter Ausbeute *Benzaldehyd* neben geringen Mengen eines *harzartigen Kondensationsprod.*, — *A-Luftgemisch* bei 250—300° *Acetaldehyd* u. bei 380—400° hauptsächlich CH<sub>2</sub>O — *Cyclohexandampf-Luft* bei 300° ebenfalls CH<sub>2</sub>O u. *Anthracendampf-Luftgemisch* bei 380—400° *Anthrachinon*. (D. R. P. 397212 Kl. 12o vom 29/4. 1921, ausg. 20/6. 1924. E. P. 199886 vom 2/5. 1922, ausg. 26/7. 1923. F. P. 550293 vom 19/4. 1922, ausg. 2/3. 1923. D. Priorr. 28/4. u. 6/6. 1921.)

SCHOTTLÄNDER.

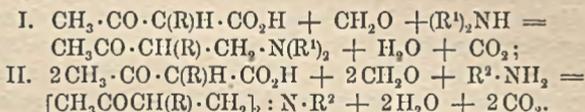
Robert Eder, Zürich, Schweiz, *Darstellung von Di- und Trioxymethylanthrachinonen*. Zu den Ref. nach Schwz. PP. 95430, 95614 u. 95947; C. 1923. IV. 664 u. EDER u. WIDMER, Helv. chim. Acta 6. 419; C. 1923. III. 51. ist folgendes nachzutragen: In ähnlicher Weise wie die natürliche *Rheum-* u. *Chrysarobin-Chryso-phansäure*, *1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon*, läßt sich auch das *Frangula-Emodin*, *1,6,8-Trioxy-3-methylanthrachinon*, synthet. herstellen. Man läßt hierzu *3,5-Dinitro-phthalsäureanhydrid* in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> auf *m-Kresol* einwirken, reduziert die entstandene *2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoesäure* mit Fe(OH)<sub>2</sub> in ammoniakal. Lsg. zur *2-Oxy-4-methyl-2-benzoyl-3,5-diaminobenzoessäure*, führt diese durch Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 160—170° in das *1-Oxy-3-methyl-6,8-diaminoanthrachinon* über, tetrazotiert in üblicher Weise u. verkocht die Tetrazoverb. zum *1,6,8-Trioxo-3-methylanthrachinon*. (Hierzu vgl. auch EDER u. WIDMER, Helv. chim. Acta 6. 966; C. 1924. I. 481.) (D. R. P. 397316 Kl. 12q vom 28/3. 1922, ausg. 21/6. 1924. Schwz. Priorr. 30/3. 1921. Schwz. P. 101767 vom 7/10. 1922, ausg. 16/10. 1923. Zus. zu Schwz. P. 95430; C. 1923. IV. 664)

SCHOTTLÄNDER.

Hans Pereira, Wien, *Dioxyperylene*. (D. R. P. 394437 Kl. 12q vom 11/1. 1922, ausg. 17/4. 1924. Zus. zu D. R. P. 391825; C. 1924. II. 404. F. P. 27120 vom 4/12. 1922, ausg. 2/5. 1924. Oe. Priorr. 7/1. 1922. Zus. zu F. P. 537271; C. 1923. II. 190. — C. 1924. I. 1869. [E. P. 191363].)

SCHOTTLÄNDER.

**Carl Mannich**, Frankfurt a. M., *Darstellung von  $\beta$ -Ketobasen*, dad. gek., daß man Acetessigsäure bezw. deren Monosubstitutionsprodd. mit CH<sub>2</sub>O u. primären oder sekundären aliph. Aminen kondensiert. — Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichungen:



(R u. R<sup>1</sup> = H oder einwertiges Radikal; R<sup>2</sup> = einwertiges Radikal). Die empfindlichen Acetessigsäuren abzuscheiden, ist nicht erforderlich, vielmehr genügt es, die entsprechenden Ester zu verseifen, die Lsg. zu neutralisieren u. die acetessigsäurehaltende Fl. mit der äquivalenten Menge Aminhydrochlorid zu versetzen. Nach Zugabe von 1 Mol. CH<sub>2</sub>O zu der stark abgekühlten Fl. erfolgt sofort Kondensation, die im Verlauf 1 Stde. beendet ist. Während der Kondensation muß durch Zusatz von konz. HCl dauernd für saure Rk. gesorgt werden. Die entstandenen  $\beta$ -Ketobasen werden durch KOH abgeschieden, mit Ä. ausgezogen u. durch Dest. im Vakuum gereinigt. Die Verbb. bilden Zwischenprodd. für die Herst. von Arzneimitteln. Man erhält so z. B. aus Äthylacetessigester, CH<sub>2</sub>O u. Dimethylamin das *Dimethylamino-(1)-äthyl-(2)-butanon-(3)*, CH<sub>3</sub> · CO · CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) · CH<sub>2</sub> · N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 62—64°, Chlorhydrat aus Aceton Krystalle, F. 131°, hygroskop., — aus Äthylacetessigester, Piperidin u. CH<sub>2</sub>O das *Piperidino-(1)-äthyl-(2)-butanon-(3)*, Öl, Kp.<sub>15</sub> 108—110°, Chlorhydrat, F. 136°, — aus Benzylacetessigester, Piperidin u. CH<sub>2</sub>O das *Piperidino-(1)-benzyl-(2)-butanon-(3)*, Kp.<sub>14</sub> 180—183°, Chlorhydrat, F. 144°, — aus Acetessigester, CH<sub>2</sub>O u. Dimethylamin nebeneinander, durch fraktionierte Dest. zu trennen, das *Dimethylamino-(1)-butanon-(3)*, CH<sub>3</sub> · CO · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>13</sub> 51 bis 52° u. das *Dimethylamino-(1)-dimethylaminomethyl-(2)-butanon-(3)* der Zus. CH<sub>3</sub>CO · CH(CH<sub>2</sub> · N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) · CH<sub>2</sub> · N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>12</sub> 85—90°; gelbgefärbtes Pikrat, Nadeln, F. 136,5°. (D. R. P. 393 633 Kl. 12q vom 7/6. 1922, ausg. 5/4. 1924.) SCHOTTL.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** (Erfinder: **Ludwig Mack** und **Alfred Fehrlé**), Höchst a. M., *Darstellung von Acridinderivaten* nach D. R. P. 360 421, 1. darin bestehend, daß man 9-Halogenacridinderiv., gegebenenfalls nach vorheriger Umsetzung mit Alkalialkoholaten oder -phenolaten, mit Salzen von NH<sub>3</sub>, aliph. Aminen, NH<sub>2</sub>OH oder Säureamiden, in Ggw. oder Abwesenheit von Lösungsm., insbesondere Phenolen, erhitzt u. erforderlichenfalls die freien Aminobasen durch Behandeln mit Alkalien oder verseifenden Mitteln gewinnt. — 2. darin bestehend, daß man 9,9-Diäthoxy- oder 9,9-Alkyloxyäthoxy-9,10-dihydroacridinderiv. mit aliph. Aminoverbb. oder NH<sub>3</sub> oder deren Salzen oder auch mit Säureamiden, gegebenenfalls unter folgender Abspaltung des Säurerestes, erhitzt (vgl. auch D. R. PP. 364 031—364 037; C. 1923. II. 1249—51). — Von Säureamiden eignen sich u. a. Harnstoff, Diänydiamid, CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO · NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · SO<sub>2</sub> · NH<sub>2</sub>. Beispiele sind angegeben für die Herst. von: *2-Äthoxy-9-aminoacridin* durch Umsetzung von: *2-Äthoxy-9-chloracridin* mit NH<sub>4</sub>-Oxalat, bezw. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, bezw. Harnstoff, bezw. CH<sub>3</sub> · CO · NH<sub>2</sub> (unter intermediärer B. des *2-Äthoxy-9-acetylaminoacridins*) in Ggw. von Phenol als Lösungsm.; — durch Umsetzung von: *2-Äthoxy-9-phenoxyacridin*, F. 85°, mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NH<sub>4</sub>-Acetat in Ggw. von Phenol, — sowie durch Erhitzen von *2,9-Diäthoxy-9-phenoxy-9,10-dihydroacridin* mit einer Lsg. von NH<sub>3</sub> in Phenol auf 140°. Das *2,9-Diäthoxy-9-phenoxy-9,10-dihydroacridin*, hellgelbe Krystalle, F. 77°, wird durch Erhitzen von *2,9-Diäthoxyacridin*, F. 83°, gewonnen durch Umsetzung von *2-Äthoxy-9-chloracridin* mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, mit Phenol auf 100° erhalten. Von: *3,9-Diamino-7-äthoxyacridin* durch Umsetzung von: *3-Amino-7-äthoxy-9-chloracridin* mit NH<sub>4</sub>Cl oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von Phenol; durch Umsetzung von: *3-Amino-7,9-diäthoxyacridin* mit Harnstoff in Ggw. von Phenol oder Kresol,

sowie durch Umsetzung des: *3-Amino-7-äthoxy-9,9-diphenoxy-9,10-dihydroacridins*, orangefarbene Krystalle, F. 155°, swl. in W.; *Chlorhydrat* orangefarbt, zers. sich bei 278°, mit alkoh. oder wss. NH<sub>3</sub>, bezw. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bezw. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bezw. Harnstoff bei 130—180° unter Druck. Das *3-Amino-7-äthoxy-9,9-diphenoxy-9,10-dihydroacridinchlorhydrat* wird in folgender Weise hergestellt: Man reduziert das *3-Nitro-7-äthoxy-9-chloracridin* mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl bei 65—70° zum *3-Amino-7-äthoxy-9-chloracridin*, gelbe Krystalle, F. 192°, wl. in h. W., l. in h. A. oder Aceton; *Chlorhydrat* rote Krystalle, in W. mit neutraler Rk. l., löst die Aminobase in Phenol, erhitzt auf 100° u. fällt mit Ä., bezw. scheidet das freie 9,9-Diphenoxyderiv. durch Eingießen der Phenollsg. in verd. NaOH ab. — von: *3-Amino-9-äthylamino-7-äthoxyacridin*, F. 126° unter Aufschäumen, durch Umsetzung von *3-Amino-7-äthoxy-9-chloracridin* mit Äthylaminchlorhydrat in Ggw. von Phenol bei 130°, bezw. von *3-Amino-7-äthoxy-9,9-diphenoxy-9,10-dihydroacridin* mit Äthylaminhydrochlorid in Ggw. von Amylalkohol bei 160—170° unter Druck, — von: *3-Amino-7-äthoxy-9-äthanolaminoacridin* durch Erhitzen des entsprechenden 9,9-Diphenoxy-9,10-dihydroacridinderiv. mit Äthanolamin u. absol. A. unter Druck auf 170°, F. 166°, *Chlorhydrat* gelbe Krystalle, — sowie von: *3,9-Diaminoacridin* durch Erhitzen von *3-Amino-9-chloracridin* mit Harnstoff u. Phenol auf 150°, bezw. mit Hydroxylaminchlorhydrat, Na-Acetat u. Phenol zum Sieden. — Andere 9,9-Diaryloxyderiv. des Acridins, wie das *9,9-Diphenoxy-9,10-dihydroacridinchlorhydrat*, zers. sich bei 200°, aus 9-Chloracridin u. Phenol, — das *9,9-Diphenoxy-7-äthoxy-9,10-dihydroacridinchlorhydrat*, zers. sich bei 238°, aus 7-Äthoxy-9-chloracridin u. Phenol, — das *3-Nitro-7-äthoxy-9,9-diphenoxy-9,10-dihydroacridin*, F. 121°, aus 3-Nitro-7-äthoxy-9-chloracridin u. Phenol, — sowie das *3-Amino-7-äthoxy-9,9-di-p-kresoxy-9,10-dihydroacridin*, F. 95°, aus 3-Amino-7-äthoxy-9-chloracridin u. p-Kresol, gehen beim Erhitzen mit NH<sub>3</sub>, aliphat. Aminen, deren Salzen oder Säureamiden ebenfalls in die entsprechenden *9-Aminoacridinderiv.* über. (D. R. PP. 393411 Kl. 12p vom 11/10. 1921, ausg. 4/4. 1924 u. 395683 Kl. 12p vom 12/2. 1922, ausg. 22/5. 1924. Zuss. zu D. R. P. 360421; C. 1923. II. 1249. Schwz. PP. 99689 vom 13/4. 1922, ausg. 16/6. 1923 u. 100409 vom 13/4. 1922, ausg. 16/7. 1923. Zuss. zu Schwz. P. 94950; C. 1923. II. 1249. E. P. 199870 vom 19/4. 1922, ausg. 26/7. 1923. Zus. zu E. P. 176038; C. 1923. II. 1252. Oe. P. 96524 vom 3/7. 1922, ausg. 10/4. 1924. D. Priorr. 10/10. 1921 u. 11/12. 1922. Zus. zu Oe. P. 96523.)

SCHOTTLÄNDER.

**Holzverkohlungs-Industrie A.-G.**, Konstanz i. Baden, *Herstellung von Hexamethylentetramin*. Man läßt wss. NH<sub>3</sub> auf CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Temp. unterhalb 120° oder nicht wesentlich oberhalb 120°, zweckmäßig bei 100°, einwirken. Hierbei kann das NH<sub>3</sub> im Überschuß zur Anwendung gelangen u. ein Zusatz von säurebindenden Mitteln erfolgen. — Z. B. wird CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit wss. NH<sub>3</sub> unter Druck 15 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des nicht in Rk. getretenen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird das C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> aus dem Reaktionsgemisch durch Krystallisation abgeschieden. Die Ausbeute beträgt etwa 90% des umgesetzten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man kann unter Verwendung von überschüssigem NH<sub>3</sub> arbeiten, vorteilhafter verwendet man jedoch die berechnete Menge u. setzt die äquivalente Menge eines HCl-bindenden Stoffes, wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Ätzalkali hinzu. Bei Temp. unterhalb 90° geht die Ausbeute an C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> erheblich zurück. Die Mitwrg. eines Katalysators gestattet in manchen Fällen eine gewisse Erniedrigung der Temp. (E. P. 195602 vom 1/3. 1923, ausg. 24/5. 1923. D. Prior. 28/3. 1922. Oe. P. 96290 vom 15/4. 1922, ausg. 10/3. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**Ragnar Berg**, *Zur Kenntnis der Kongofarbstoffe des Handels*. Vf. bestätigt die Beobachtungen VAUBELS (S. 547). Zur Reinigung des Kongofarbstoffes löst Vf. in

h. W., schüttelt nach dem Abkühlen stark u. filtriert, konzentriert u. füllt mit HCl aus. Nd. wird gel. u. mit der Lsg. ausgelaugtes Postpapier getränkt. (Chem.-Ztg. 48. 311.)  
JUNG.

W. Vaubel, *Zur Kenntnis der Kongofarbstoffe des Handels*. Vf. empfiehlt das Verf. BERGS (vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 48. 311.)  
JUNG.

P. E. Prewitt, *Bestimmung von Arsen in Farbstoffen*. Ggw. von As ist sehr gewöhnlich in ZnO, sublimiertem Bleiweiß u. ähnlichen sublimierten Erzeugnissen, für die Vf. folgendes genaue u. vergleichsweise schnelle Verf. zur *Best. des As* verwendet. Man behandelt 10 g mit einer zur Lsg. gerade ausreichenden Menge konz. HCl (100 cem gewöhnlich), reduziert mit der gerade erforderlichen Menge ziemlich starker SnCl<sub>2</sub>-Lsg. (Farbumschlag) u. füllt As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>S (2 Blasen in der Sekunde während 20 Min.). Man saugt den Nd. durch einen Goochsehen Tiegel mit Asbesteinlage, wäscht dreimal mit w. HCl 1:1 u. dann mit h. W. nach, bis sich alles etwa mit dem Nd. abgeschiedene PbCl<sub>2</sub> wieder gel. hat. Den Tiegel stellt man dann in ein Becherglas, füllt ihn mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, deckt den Tiegel mit einem Uhrglase zu u. erwärmt bis zur B. weißer Dämpfe. Das As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ist völlig gel.; man wäscht es mit k. W. aus dem Tiegel in das Becherglas, gibt in ein Meßgefäß u. füllt auf 100 cem auf. 10 cem dieser Lsg. neutralisiert man mit NaHCO<sub>3</sub>, gibt dann nach etwa 2 g im Überschusse zu, verd. auf etwa 150 cem mit W. u. titriert mit Jodlsg. (0,796 g in 1—2 l.; 1 cem entspricht etwa 0,015% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u. Stärkelsg. Eingestellt wird die Jodlsg. gegen eine Lsg. von 0,10 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 l.; 1 cem = 0,0001 g oder 0,01% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Chemist-Analyst 1924. Nr. 41. 11—12. Coffeyville [Kan.])  
RÜHLE.

Earle R. Caley, *Ein schnelles Verfahren der Analyse von Farbträgern (Paint Vehicle)*. Flüchtige Mittel werden wie üblich durch Dampfdest. bestimmt. Den Rückstand der Dest. verseift man mit 50 cem alkoh. KOH, verd. dann mit 50 cem h. W. u. zieht zweimal mit Ä. aus. Beide Auszüge werden verworfen. Man gibt dann konz. HCl zu, zieht mit Ä. aus, wäscht den Auszug zweimal mit W., verdunstet den Ä. u. wägt den Rückstand (a). Man löst wieder in 25 cem absol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, leitet 1/2 Stde. trockenes HCl-Gas ein, läßt 1/2 Stde. verschlossen stehen, erhitzt 3/4 Stde. auf dem Dampfbade, zieht mit 50 cem Ä. aus u. wäscht diesen dreimal mit W. Den äth. Auszug läßt man aus dem Scheidetrichter ab, wäscht diesen mit etwa 50 cem A. nach u. titriert mit n. KOH u. Phenolphthalein (b). a—b ist das Gewicht der Fettsäuren, das 94% der vorhandenen Fettsäuren entspricht. (Chemist-Analyst 1924. Nr. 41. 8—9. Berea [Ohio])  
RÜHLE.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Anthracen-thioindigofarbstoffen und Zwischenprodukten*. 2-Mercaptoanthrachinon-3-carbonsäure, erhalten aus 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure u. NaHS oder aus 2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure über die Diazoverb., liefert bei der Kondensation mit einer Monohalogenessigsäure *Anthrachinon-2-thioglykol-3-carbonsäure*, die man auch durch Einw. von Thioglykolsäure auf 2-Halogenanthrachinon-3-carbonsäure erhalten kann. Durch Reduktion mit Zn-Staub u. wss. NH<sub>3</sub> erhält man *Anthracen-2-thioglykol-3-carbonsäure*. Die Säuren liefern in Ggw. von Kondensationsmitteln mit den für die Herst. von indigoiden Farbstoffen üblichen Komponenten, wie Iantinen, Isatinaniliden, -chloriden, Acanaphthenchinon, Naphthochinon Küpenfarbstoffe, die man auch erhalten kann, wenn man die Säuren erst in die entsprechenden Oxythionaphthene überführt u. dann mit den genannten Komponenten kondensiert. Die Oxythionaphthene liefern bei der Oxydation den entsprechenden Thioindigo, der auch bei der Kondensation von 2-Halogenanthrachinon-3-carbonsäure mit Thioglykolsäure bei hoher Temp. oder durch Kondensation von 2-Mercaptoanthrachinon-3-carbonsäure mit Dihalogenäthylen u. Behandeln der *Äthylen-bis-2,3-thioantra-*

chinoncarbonsäure mit  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  entsteht. Die Farbstoffe können halogeniert werden. Die den Anthracenkern enthaltenden Prodd. färben aus der Küpe in grünen, die den Anthrachinonkern enthaltenden in violetten, blauen, grauen oder bordeauxroten Tönen. (E. P. 210413 vom 4/1. 1924, Auszug veröff. 19/3. 1924. Prior. 24/1. 1923.)

FRANZ.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**S. Halen**, *Tabellarische Übersicht der Deutschen Reichspatente betreffend die Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen und Kunststoffen aus Phenolen und Aldehyden.* (Kunststoffe 14. 17—20.)

PFLÜCKE.

**A. Eibner**, *Zur Kunstharzfrage.* Antwort an HERZOG u. KREIDL (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 471; C. 1923. IV. 803). Es genügt nicht mehr, alle Möglichkeiten zu erschöpfen, Kunstharze herzustellen, sondern techn. u. krit. Auswahl zu treffen, daß nur die bestverwendungsmöglichen in den Handel kommen. Die Azomethin-Gruppe weist bedeutende Neigung zur Umlagerung auf, so daß in jedem einzelnen Falle festzustellen ist, ob die Gruppe in den Kondensationsprodd. überhaupt noch vorhanden ist. Die Begriffe pseudoresinogen u. pseudoresinophor drängten sich Vf. bei früheren Arbeiten über die Schiffsehen Basen u. aus den Arbeiten von BAEYERS über die Aldehydrkk. auf. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 288—90. München, Techn. Hochsch.)

JUNG.

**K. Würth**, *Normierung in der Lackindustrie.* Da es möglich ist, Lacke nach ihren Eigenschaften zu bestimmen, ist es auch möglich, Lacke zu klassifizieren. Die Einführung von Typen, „Normallacken“ u. ihre Vorteile für die Industrie werden besprochen. (Farben-Ztg. 29. 1311—13. Schleich.)

SÜVERN.

**Herbert**, *Lösungsmittel in der Lackindustrie.* Die für Öl-, Asphalt-, Spiritus-, Zapon- u. Wasserlacke in Betracht kommenden Lösungsmm. werden besprochen. (Farbe u. Lack 1924. 182—83. 193.)

SÜVERN.

**H. Klatte**, *Untersuchung von Firnissen und Lacken mittels Viscosimeters.* Bei dem Viscosimeter von FISCHER ist die Einschaltung der Lichtleitung durch die fallende Kugel nicht immer sicher. Ein Viscosimeter der CHEM. FABRIKEN VON DR. K. ALBERT, Biebrich u. die Viscosimeterwaage von BERL, ISLER u. LANGE wird beschrieben. (Farbe u. Lack 1924. 184—85.)

SÜVERN.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Darstellung von Derivaten harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 386733 schmelzbare harzartige Kondensationsprodd. aus Phenolen u. Aldehyden mit weniger als 1 Mol einer Halogenfettsäure behandelt. — Beispiele sind angegeben für die Umsetzung des harzartigen Kondensationsprod. aus Phenol u. Paraldehyd mit  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  in alkal. Lsg., — des Harzes aus Phenol u.  $\text{CH}_2\text{O}$  mit  $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  in alkal. Lsg., — des Harzes aus Kresol u. Paraldehyd mit  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , — des Harzes aus Xylenol u.  $\text{CH}_2\text{O}$  mit  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , — sowie des Harzes aus Kresol u.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{CHO}$  mit  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Die Prodd. sind ebenfalls in schwachen Alkalien l. (D. R. P. 391539 Kl. 12q vom 14/1. 1920, ausg. 8/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 386733; C. 1924. I. 2744.)

SCHOTTLÄNDER.

**Fritz Pollak G. m. b. H.**, Berlin, *Hellfarbige, licht- und luftbeständige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden.* (D. R. P. 394253 Kl. 39b vom 29/11. 1919, ausg. 15/4. 1924. Oc. Prior. 13/7. 1914. — C. 1923. IV. 730 [Schwed. P. 53240].)

SCHOTTLÄNDER.

**Henri Wuyts**, Brüssel, *Harzartige und ölige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Terpenkohlenwasserstoffen.* (D. R. P. 396106 Kl. 12q von 13/5. 1921, ausg. 30/5. 1924. Blg. Prior. 20/8. 1920. — C. 1924. I. 1717.)

SCHOTTLÄNDER.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

**Bohumír Ptáček**, *Ein Beitrag zur Theorie der Verdampfung unter besonderer Berücksichtigung des Zuckerfabrikbetriebes*. Vf. verfolgt rechnerisch die Wärmeverhältnisse auf der Verdampfstation als theoret. Ergänzung zu den prakt. Vorträgen von LINSBAUER (S. 552). (Listy Cukrovarnické 42. 111; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 231—36. 239—43. Brodtek bei Prerau.) RÜHLE.

**Ivar Fogelberg**, *Zur Druckverdampfung*. Einige erklärende Bemerkungen zu den Äußerungen BÜTTNERS (S. 552). (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 554. Genevad.) RÜHLE.

**Ed. Kunz**, *Vergleichende Messungen über die direkte Polarisation von Melassen, ein Beitrag zur Methodik der Klärung und Entfärbung*. Vf. berichtet über seine vergleichende Prüfung der drei Verff. zur Klärung und Entfärbung: nämlich das Verf. von HERLES mit bas. Pb-Nitrat, das Pb-Essigverf. u. das Verf. nach BEYERS-DORFER, Klärung mit Pb-Essig u. nachfolgendem Zusatze von NaCl-Lsg. Nach eingehenden Erörterungen über das einschlägige Schrifttum bespricht Vf. seine Unterss., die sich u. a. auch auf die Feststellung der am günstigsten wirkenden Mengen der geprüften Klärungs- u. Entfärbungsmm. erstreckten, Bestst., die im einschlägigen Schrifttume bisher fehlen. Wegen der Einzelheiten der Verss. wird auf das Original verwiesen. Zu den Verss. diente eine deutsche Raffineriemelasse. Es zeigte sich zunächst die völlige Unbrauchbarkeit des Pb-Essig-NaCl-Verf.; das Verf. hat zwar eine ausgezeichnete entfärbende Wrkg., es wird dabei aber auch eine sehr bedeutende Menge polarisierenden Zuckers entfernt. Die beiden anderen Verff. haben jedes Vorteile u. Nachteile. Ein Vorzug z. B. des Herlesschen Verf. ist die unmittelbare Verwendbarkeit der geklärten Lsg. zur Inversion, während man nach der deutschen Vorschrift für die direkte Polarisation mit Pb-Essig klärt u. die ungeklärte Lsg. invertiert u. nachträglich mit Entfärbungskohle entfärbt. Ein Vorteil des Pb-Essigverf. ist, daß die zugesetzten Mengen des Klärmittels nicht allzu eng begrenzt sind; Vf. empfiehlt 25 cem des nach Vorschrift bereiteten Pb-Essigs (D<sub>15</sub> 1,245) auf 26 g Melasse im 200-cem-Kolben. Das Herlessche Verf. hat dagegen den Nachteil, daß das Füllungsmittel bereits bei geringen Schwankungen der zugesetzten Mengen der Bestandteile Zucker mit niederreißen kann. Hält man für die Wahl des Verf. zur Best. der direkten Polarisation die Einfachheit u. die Sicherheit der Ausführung, sowie die geringere Möglichkeit von Versuchsfehlern für entscheidend, so muß Vf. dem Pb-Essigverf. den Vorzug vor dem Herlesschen Verf. geben. In einem Nachtrage weist Vf. noch auf die Arbeit DORFMÜLLERS (S. 552) hin, der nicht unwesentliche Fehler bei nicht besonders sorgfältiger Ausführung der Klärung nach HERLES nach der neuen Vorschrift (Doppeltes Normalgewicht) festgestellt hat. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1924. 206—28. Frankenthal.) RÜHLE.

**A. Kraisy** und **A. Traegel**, *Nachprüfung des Hundertpunktes der Saccharimeter*. IH. *Polarisation der Normallösung*. (II. vgl. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1921. 785; C. 1922. II. 887.) Es war beabsichtigt, eine große Anzahl Proben chem. reiner Saccharose herzustellen u. das Drehungsvermögen der damit hergestellten Normallsgg., die in 100 cem 26 g reine Saccharose in einem 20 mm-Rohr zeigen, mit dem der Normalquarzplatten eines Präzisions-Polarimeters von SCHMIDT u. HAENSCH zu vergleichen. Die Prüfung der verwendeten Hilfsgeräte, die Ausführung der Verss. u. die zur Sicherung der Ergebnisse getroffenen Maßnahmen sowie die für die Messungen benutzten Zuckerproben werden beschrieben. Das Trocknen des wie früher (l. c.) angegeben dargestellten Zuckers geschah derart, daß durch den mit abs. A. auf der Nutsche gewaschenen Rohrzucker von unten durch die Nutsche 3—4 Tage ein gereinigter, getrockneter u. entstaubter Luftstrom geleitet wurde.

Solcher Zucker zeigte bei 1stdg. Trocknen im Vakuum bei 105° nur noch 0,03% Gewichtsverlust. Er wurde dann im Vakuum der Ölpumpe (unter 1 mm Hg) bei 20—30° weitergetrocknet (bis 3 Wochen). Dieser Zucker wurde zu den Verss. benutzt; ein besonderer Teil davon wurde im Vakuumtrockenschranke bei 105°  $\frac{3}{4}$  Stde. getrocknet; der dabei eingetretene Gewichtsverlust wurde bei der Berechnung der Ergebnisse als Feuchtigkeit abgezogen. Bei längerem Trocknen treten weitere Gewichtsverluste ein (in der Stunde nicht ganz 0,01%), die als auf Zers. des Zuckers beruhend angenommen wurden, worauf auch das erhöhte Cu-Reduktionsvermögen (2,6—2,7 mg Cu gegen 1,8 mg n.) deutet. Untersucht wurden 16 Proben Saccharose; zur B. des Mittelwertes wurden die Proben, die nur einmal durch A. umgefällt, u. die, die durch hohes Erhitzen vielleicht verändert worden waren, nicht benutzt. Die vergleichenden 9 Proben ergeben den Mittelwert von 99,83,° V, bei einer Spannung von 99,77<sub>5</sub>—99,89<sub>5</sub>. Das stimmt mit den Ergebnissen früherer Unterss. von anderer Seite gut überein; so fanden BATES u. JACKSON (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1917. 347; C. 1917. II. 249) 99,895° V u. STANĚK (Ztschr. f. Zuckerind. d. čecho-slovak. Rep. 45. 417; C. 1921. IV. 1330) 99,90—99,81 V. Die genaue Lage des Hundertpunktes, die sich wahrscheinlich zwischen 99,895 u. 99,834 findet, ist sehr schwer festzulegen u. wird immer mit willkürlichen Festsetzungen verbunden sein. Der Hundertpunkt der Saccharimeter liegt also um etwa 0,10—0,20% zu hoch. — Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist die Polarisation der Normallsg. nur 99,834° V (alte Teilung), das Drehvermögen in spektral geringtem Na-Licht also nur 34,609 Kreisgrade; das spez. Drehungsvermögen des Rohrzuckers berechnet sich somit zu 66,516. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1924. 193—205.) RÜHLE.

**Alexander Moser** und **Peter v. Pezold**, Berlin, *Verzuckerung von Holz, Torf und anderen pflanzlichen Stoffen mit verdünnten Säuren* u. bei erhöhter Temp., 1. dad. gek., daß anorgan. Säuren in solcher Menge angewendet werden, daß das Rk.-Gemisch 0,2—0,6 n. ist, u. daß die Temp. 120° nicht übersteigt. — 2. dad. gek., daß während des Kochens ein mechan. Rühren des Rk.-Gemisches stattfindet. — 3. dad. gek., daß die vom Rückstande getrennte zuckerhaltige Lsg. zur Verzuckerung neuen Rohmaterials verwendet wird. — Es werden höhere Ausbeuten an vergärbarem Zucker erhalten als beim Arbeiten bei höheren Temp. u. unter Druck im Autoklaven. (D. R. P. 396380 Kl. 6b vom 28/8. 1921, ausg. 4/6. 1924.) OELK.

## XV. Gärungsgewerbe.

**F. Emslander**, *Arbeitsvereinfachung an der Filterpresse*. An Hand einer Zeichnung wird ein Sieb auf dem Trubgefäß, die Anordnung der den für die Filtration günstigen Druck von 0,3 At. erzeugenden Zentrifugalpumpe u. Anordnung der Hähne beschrieben. (Wechschr. f. Brauerei 41. 143. Regensburg.) A. R. F. HESSE.

**H. Schnegg** und **K. Trautwein**, *Neue Desinfektionsmittel für den Brauereibetrieb*. I. *Das Aktivin der Chemischen Fabrik Pyrgos in Radebeul-Dresden*. Aktivin ist techn. (85%ig.) *p-Toluolsulfchloramidnatrium* CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>N(Cl)(Na), das chem. rein als „Chloramin Heyden“ im Handel ist. — Aktivin in 0,1%ig. Lsg. tötete Mycoderma und Torula in 15 Min. vollständig, Kulturhefe in 30 Min. (15 Min. Einw. schädigte sehr stark), Saccharomyces ellipsoideus in 2 Stdn., Hefesporen in 2 Stdn., Penicillium-Konidien in 6 Stdn., Monilia in 6 Stdn., Dematium in 1 Stde., Oidium in 4 Stdn., Essigsäurebakterien in 15 Min., Termobakterien in 30 Min. — Zur Anwendung im Betrieb wird 0,5%ige Lsg. u. längeres Verweilen der Lsg. in den Leitungen usw. empfohlen. — Nach 3maligem Gebrauch hat die Lsg. noch etwa 0,15%. — Geringe Mengen schaden dem Geschmack von Würze u. Bier nicht (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 64. 603—5. Weihenstephan, Hochschule.) A. R. F. HESSE.

**Al. Stádník**, *Der Hopfen, die Hopfengabe und der Einfluß des Brauwassers*.

An Hand einer eingehenden Besprechung der Literatur findet Vf., daß der Gehalt der Biere an Bitterstoffen von dem Dispersionsgrade der letzten abhängt. Auf die Bitterstoffe wirken stabile Emulsoide als Schutzkolloide; man muß also beim Maischen die Entstehung von Albumosen u. Peptonen zu begünstigen suchen. Ferner muß die [H] so sein, daß die größte Dispersion der Bitterstoffe erzielt wird, ohne daß dabei die Qualität des Bieres leidet. — Es wurde gemaischt a) nach dem Kongreßverf. (1/2 Stde. bei 45°, hierauf in 1/2 Stde. von 45° auf 70°, dann 1 Stde. bei dieser Temp.), b) wie bei a) unter Auslassen der ersten 1/3 Stde., c) 10 Min. bei 45°, in 5 Min. auf 65° gebracht, in weiteren 10 Min. auf 70°, bei dieser Temp. 1 Stde. Bei den abgekürzten Verf. entstehen, wie erwartet war, reichlicher hochmolekulare Eiweißstoffe; der Gehalt der nach zweistd. Kochen mit Hopfen u. Stägiger Vergärung bei Zimmertemp. erhaltenen Biere an Hopfen war größer. Gipsgehalt des Wassers wirkt schädlich auf die Beständigkeit der Bitterstoffe im Bier. Carbonatgehalt befördert auch ohne abgekürztes Maischverf. den Bitterstoffgehalt. (Allg. Brauer- u. Hopfentz. 64. 461—2. 465—6. 469—70. 478—9. Prag, Wissenschaftl. Anst. f. Brauindustrie.) A. R. F. HESSE.

**Richard Dietzel** und **Kurt Täufel**, *Neues und Alles von der Technologie des Bierbrauens*. Enthält kurzen Bericht über die 3 Vorträge: **H. Lüers**: Die moderne Bierbrauerei u. ihre chem. Grundlagen. **A. Koch**: Die Steinbierbrauerei, ein noch in Kärnten ausgeübtes primitives Verf. **R. Kunk**: Die Bierbereitung im Altertum, insbesondere in Ägypten. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 284—86. München.) JUNG.

**Heinrich Schäfer**, Dresden, *Herstellung kohlen säurehaltiger Getränke unter Zusatz von Eigelb*. Das Eigelb wird im gefrorenen Zustand in die Flaschen gegeben, worauf diese mit der kohlen säurehaltigen Fl., z. B. Schaumwein, schäumenden Obstwein u. dgl. gefüllt werden. — Die stürmische Schaumbildung wird vermieden u. dadurch eine einwandfreie Füllung der Flaschen ermöglicht. (D. B. P. 396450 Kl. 6c vom 25/1. 1923, ausg. 30/5. 1924.) OELKER.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**Jean de Roubaix**, *Die katalytische Hydrierung von Ölsäure und industriellen ungesättigten Ölen mit Nickel*. Die bisherigen Verbesserungen der Hydriermethoden, die alle das Verf. von NORMANN zur Grundlage hatten, gestatteten lediglich die Härtung von fetten Ölen u. ihrer Glyceride, deren Acidität kaum geringer sein durfte als 10—15%, u. betrafen wesentlich die Apparatur. Vf. untersuchte die katalyt. Anlagerung von H an Ölsäure u. verschiedene industrielle Ölproben. Der hierzu verwandte App. ist beschrieben u. in der Zeichnung wiedergegeben. Die Ölsäure wurde über ihr Pb-Salz gereinigt u. ihre Konstanten bestimmt. Zur Hydrierung wurden angewandt: 20 g Ölsäure, 2 g Nickelformiat, welche ungefähr 4% aktivem Ni entsprechen. Die Red. des Ni-Salzes erfolgte innerhalb der Fl. bei einer Temp. von 275—280° während 3 Stdn. Die Hydrierung dauerte 3 Stdn. bei 230°, während welcher Zeit die Jodzahl von 87,4 auf 17,5 (entsprechend einem Gehalt an ungesätt. Säure von 19,4%) sank u. der P. von 3° auf 60,1° anstieg. Die erhaltene Stearinsäure ist kristallisiert, von gleicher Farbe als das Ausgangsmaterial u. enthält keine Spur mehr des Katalysators, der sich in Nickeloleat umgewandelt hat u. als solches zurückgewonnen wird. Techn. Öle, die durch Verseifung der Glyceride mittels konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Wasserdampf gewonnen u. vorher durch Dest. gereinigt waren, konnten nach vorangegangener Dest. mit überhitztem Wasserdampf mit 85% Ausbeute u. nach Dest. im Vakuum vollkommen nach 5 Stdn. hydriert werden. Durch diese vorherige Dest. wird eine Entfernung von Katalysatorengiften gewährleistet. Als günstige Temp. wurden gefunden 160—230° in Ggw. von 4% Ni in reduzierter Form. Die heftige Blasenentwicklung beim Durchströmen

des H genügt zur Bewegung der Fl. Eine mechan. Rührvorr. ist überflüssig. Es konnte schließlich festgestellt werden, daß die Verwendung von Ni-Formiat zur Erzeugung aktiven Ni innerhalb der zu hydrierenden Ölf. nicht ratsam erscheint, da durch die B. von Ni-Oleat die Teilchen des reaktionsfähigen reduzierten Nickelkatalysators umhüllt u. untauglich gemacht werden. Es empfiehlt sich daher, vorher reduziertes Ni in Anwendung zu bringen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **33**, 193—212. Brüssel.)

HORST.

**Ed. W. Albrecht**, *Die Fabrikation von Speiseölen ohne Raffination*. (Vg. S. 561.) Vf. stellt durch vorsichtige Extraktion *Sonnenblumenöl* her, welches ohne Raffination als Speiseöl Verwendung findet. Mit Hilfe von ANDERSON-Pressen gelingt es, hellgelbe Rapsöle zu erhalten, die die raffinierten Öle übertreffen. Vf. schildert die Vorteile dieser Pressen gegenüber den üblichen hydraul. Etagen- oder Seihpressen. Die Kuchen, welche 10% Öl enthalten, werden extrahiert. Zum Schluß befürwortet Vf. größeren Anbau von Ölsaaten für Deutschland, wodurch eine bedeutende Unabhängigkeit vom Ausland erreicht wird. (Seifensieder-Ztg. **51**, 389—90. Braila [Rumänien].)

K. LINDNER.

**A. Tschirch** und **A. Barben**, *Über das Ranzigwerden der Fette*. (Vgl. S. 561.) Aus ihren Verss. folgern Vff., daß das *Ranzigwerden der Fette* seine Ursache in der Autoxydation der ungesätt. Fettsäuren hat. Vff. nehmen z. B. für *Ölsäure* Anlagerung von —O—O— an die Doppelbindung unter B. von Peroxyd an, welches durch W. in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. O<sub>3</sub> u. das entsprechende Oxyd zersetzt wird. O<sub>3</sub> bildet unter Anlagerung von —O—O—O— an ein weiteres Mol Ölsäure das Ozonid, welches im Gegensatz zu Oxyd u. Peroxyd durch W. zu Nonylaldehyd, Nonylketon u. Azelinaldehyd einerseits u. Pelargonsäure (F. 12,5°) u. Alzelainsäure (F. 106°) andererseits zersetzt wird. Die Aldehyde u. Ketone riechen u. sind mit Wasserdampf flüchtig. — Vff. rufen durch Behandlung von *Astrafett* (Jodzahl 65) mit PbO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 2 Stdn. Ranzigkeit hervor. Während Salben, die Aldehyde u. Ketone enthalten, die Haut reizen, stellen Vff. aus Gemischen von hochhydriertem Arachisöl mit Vaselineöl KJ-Salben her, die noch nach 60 Tagen keine J-Ausscheidungen geben. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **62**, 293—95.)

K. LINDNER.

**B. M. Margosches** und **Wilhelm Hinner**, *Über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette*. III. *Das Auftreten von Säure bei der Jodeinwirkung auf Fette und die Deutung ihrer Entstehungsweise*. (II. vgl. S. 562.) Die Addition von J an ungesätt. Fette ist mit der Entstehung von Säure verknüpft, deren Menge in violetten u. braunen Jodlsgg. verschieden ist. Die Säure wird nach der Titration des J-Überschusses jodometr. ermittelt gemäß:  $6\text{HJ} + \text{KJO}_3 = \text{KJ} + 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Das ausgeschiedene J wird mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert. Von den violetten Lsgg. bildet sich in CCl<sub>4</sub> als Lösungsm. keine Säure. In Bzl. Perchloräthylen, Trichloräthylen u. Dichloräthylen bilden sich geringe Mengen Säure, die zwischen 3 u. 10% des Jodverbrauches liegen. In Chlf. entsteht bis 15% vom Jodverbrauch Säure. In den braunen alkoh. u. wss. Jodlsgg. entsteht Säure bis zu etwa 50% des Jodverbrauches. — Aus den Unterss. folgern Vff., daß aus den violetten Lsgg. hauptsächlich J addiert wird, ohne daß die Rk. jedoch zu Ende verläuft. Aus den braunen Lsgg. wird offenbar unterjodige Säure bezw. J u. OH angelagert, wodurch sich die B. u. die Menge der Säure erklärt. Diese Annahme steht mit den Unterss. von WIJS (Ztschr. f. angew. Ch. **11**, 291 [1898]) im Einklang. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **31**, 41—46. Deutsche techn. Hochschule. Brinn.)

K. LINDNER.

**Ad. Grün**, *Notiz über die Einwirkung von Chlorwasser auf die ungesättigten Säuren der Fette*. Nach MARGOSCHES u. HINNER (vorst. Ref.) addieren Fette aus wss. J-Lsgg. bei Anwesenheit von Fettlösungsmm. nicht einfach J sondern JOH. Vf. bestätigt diese Auffassung auf Grund von Verss. über das Verh. von Cl. in

Ggw. von W. gegenüber ungesätt. Fettsäuren. — Zusammen mit E. Ulbrich stellt Vf. fest, daß Ölsäure in Ggw. von W. u. etwas Borsäure mit Cl<sub>2</sub> unter B. von HCl gemäß:  $C_{17}H_{33}COOH + Cl_2 + H_2O = C_{17}H_{33}Cl(OH)COOH + HCl$  reagiert. Das ausgeätherte u. gewaschene Reaktionsprod. ist *Chloroxyctearinsäure*, Jodzahl 0,48. Die Neutralisationszahl dieser Säure ist niedriger als berechnet, sodaß offenbar partielle Anhydrierung stattgefunden hat. Die Ester der Ölsäure reagieren entsprechend. — Zusammen mit J. Janko erhält Vf. ganz ähnliche Ergebnisse bei Traufettsäuren. Die Anhydrierung macht sich hier noch stärker bemerkbar. Neutrale Trane reagieren, wenn auch träger, in gleicher Weise. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 169. Aussig a. E.) K. LINDNER.

**Heinrich Hellwege**, Flensburg, *Herstellung von Seifenpulver* in grobkörniger Form aus einer Seifenmasse, die einen großen Zusatz von Harzen enthält, mit Hilfe einer drehbaren, mit Schneiden versehenen Trommel, dad. gek., daß die Seifenkörner in der mit nasenförmig hervortretenden Schneiden versehenen Drehtrommel mit dem Staub einer eindringenden, feuchtigkeitaufsaugenden M., wie pulverisierte Soda, eingehüllt werden. — Dem Waschmittel kann eine viel größere Menge Harz als bisher zugesetzt werden, wodurch die Herst. verbilligt wird, ohne daß die Güte leidet. (D. R. P. 395974 Kl. 23 f vom 25/8. 1923, ausg. 22/5. 1924.) OELKER.

**Ludwig Vidor**, Budapest, *Herstellung von Kerzen* aus Paraffin, Stearinalg, Ceresin oder Wachsarten durch Pressen, dad. gek., daß einer dieser Stoffe oder ein Gemisch zweier oder mehrerer derselben fein geschnitten und im k. Zustande in Formen gepreßt wird. — Die Kerzen sind äußerlich nicht glasartig wie die durch Gießen hergestellten. (D. R. P. 395379 Kl. 23 f vom 11/3. 1923, ausg. 16/5. 1924. Ungar. Prior. 2/8. 1922.) OELKER.

## XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

**Paul Ernst Altmann**, *Aufschließen von Stroh und Schilf nach modernsten Verfahren*. Nach Patent OFFERMANN wird Stroh mit 8—10% NaOH im Kollergang, nach einem Verf. von KRAIS mit HNO<sub>3</sub> aufgeschlossen. Es liegt nahe, beide Verff. zu kombinieren, da nach einem vom Forschungsinstitut für Textilindustrie für Argentinien ausgearbeiteten Verf. auch NaNO<sub>3</sub> aufschließend wirkt. Aufschließen mit Dampf liefert gute Resultate. Durch Kochen unter Druck mit MgCl<sub>2</sub> erhält man für Löschpapier geeignete Halbcellulose. Im Anschluß erörtert Vf. die Verff. zum Aufschließen von Schilf. (Chem.-Ztg. 48. 436—37.) JUNG.

**Edmund Knecht**, *Über längere Einwirkung mäßiger Hitze auf gebleichte Baumwolle und einige andere Substanzen*. Die Substanzen wurden in offenen oder zugeschmolzenen Röhren auf 93° erhitzt. *Gebleichte Baumwollgarn* u. *Kaliko* blieben dabei in den ersten Tagen unverändert, wurden dann aber allmählich hell graubraun. Nach 336std. Erhitzen hatte ihre Stärke um 33% abgenommen. Die Kalikoprobe gab Rkk. auf *Oxycellulose*. *Ungebleichte Baumwollproben* in verschlossenen Röhren wurden schneller zers. als in offenen. In den geschlossenen Röhren reagierte das kondensierte W. sauer, es enthielt eine flüchtige Säure; beim Öffnen der Röhre zeigte sich Unterdruck; die Gase rochen empyreumat.; die Festigkeit der Faser hatte um 50% abgenommen. Aufeinander folgende Extraktion mit Bzl., A. u. W. ergab hieraus 0,3 bzw. 0,6 u. 0,6% feste Rückstände, die bisher noch nicht weiter untersucht worden sind. Das mit Bzl. behandelte Prod. gewann nach längerem Liegen an Luft sein ursprüngliches Aussehen wieder. — *Engl. Filtrierpapier* wurde von allen celluloseartigen untersuchten Substanzen am wenigsten durch Hitze angegriffen. *Schwed. Filtrierpapier* wurde schon nach kurzer Zeit braun u. zeigte

dunkelbraune Flecke. Ähnlich verhielt sich *Druckpapier*, die Erscheinungen traten hier schon nach 24 Stdn. auf. Holz u. Sägemehl von *Weißtannen* wurden ebenfalls braun; zum Teil zeigten sich Anzeichen destruktiver Dest. *Rottannenholz* bräunte sich auch u. wurde an den Ecken ziemlich dunkel. *Stärke* blieb einige Tage unverändert, war nach einer Woche aber cremefarben geworden; die Farbe wurde nach 14-tägigem Erhitzen dunkler, teilweise zeigten sich braune Flecke. *Rohrzucker* war innerhalb einiger Tage braun geworden. *Korkstücke* wurden dunkler braun, sie gaben W. ab, das beim Öffnen der Röhre nicht wieder aufgenommen wurde. *Pimarsäurekrystalle* waren hellbraun geworden. W. hatte sich in der Röhre kondensiert; beim Öffnen war Unterdruck vorhanden. (Fuel. 3. 106—8. Manchester, Univ.)  
HABERLAND.

**Swante Arrhenius**, *Die physikalische Chemie der Holzzellulosedarstellung*. Vf. diskutiert einen Vortrag von S. SCHMIDT-NIELSEN über die Auskochung von Sägespänen mit NaOH, Na<sub>2</sub>S u. Sulfatlauge bei verschiedenen Temp. Die Vers. über die Löslichkeit in den Lösungsm. lassen sich nach den Gesetzen für monomolekulare Rkk. berechnen. Ebenso läßt sich der Einfluß der Temp. nach der Formel  $q_1 = q_0 e^{A(T_1 - T_0) : T_0 T_1}$  berechnen, wo  $q_0$  u.  $q_1$  die Reaktionskonstanten bei den absol. Temp.  $T_0$  u.  $T_1$  darstellen.  $A$  ist eine charakterist. Konstante u. hat einen verschiedenen Wert für die Auflösung der Inkrusten u. diejenige der Cellulose. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Inkrustenauflösung durch NaOH ist bei 140° etwa 28mal größer als diejenige der Auflösung von Cellulose durch NaOH; bei 170° ist das Verhältnis auf 8,7 : 1 gesunken. Die Geschwindigkeit der Auflösung von Inkrusten ist etwas größer in Sulfidlg. oder Sulfatlauge als in NaOH von derselben Stärke; das Umgekehrte trifft in bedeutendem Grade für die Auflösung der Cellulose zu. Mit Sulfidlg., besonders mit Sulfatlg. erhält man also ein besseres Prod. als mit NaOH. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6. Nr. 10, 1—7.)  
GOTTFRIED.

**Paul Bourcet und Henri Regnault**, Paris, *Entfernen von Druckerschwärze aus Altpapier*. (D. R. P. 396071 Kl. 55b vom 29/3. 1922, ausg. 23/5. 1924. — C. 1924. I. 382.)  
OELKER.

**Gebrüder Haake**, Medingen b. Dresden, *Verfahren, Farbstriche für die Zwecke der Chromo-, Bunt-, Glanz- und Glacépapier- oder Pappfabrikation mittels Stärkederivaten so zu präparieren, daß auf den fertigen Strichen mit Tinte geschrieben werden kann*, 1. gek. durch einen Zusatz einer aus Kokosfettsäure u. NaOH hergestellten Seife. — 2. dad. gek., daß die aus Kokosfettsäure u. NaOH hergestellte Seife einen geringen Zusatz schwacher Ätznatronlauge erhält. (D. R. P. 396102 Kl. 55f vom 31/12. 1921, ausg. 26/5. 1924.)  
OELKER.

**Jacob Janser**, Wien, *Herstellung von Pappe und Karton durch Zusammenkleben mehrerer Papierlagen*, dad. gek., daß die Vereinigung der einzelnen Papierlagen durch Lsgg. von Zellstoff, Holz oder zellstoffartigen Stoffen erfolgt. — Da das Bindemittel dem Material der Papierstoffbahnen vollkommen gleichartig ist, so erhält man nach dem Zusammenkleben der letzteren mit dem ersteren ein homogenes Erzeugnis, welches in allen Schichten ein gleichmäßiges Verhalten gegen Feuchtigkeit u. Hitze zeigt u. auch bei wiederholtem Biegen nicht blättert u. bricht. (D. R. P. 397296 Kl. 55f vom 30/11. 1922, ausg. 18/6. 1924.)  
OELKER.

**Rabbow, Willink & Co.**, im Haag, *Herstellung gereinigter Cellulose für chemische Zwecke und für die Fabrikation von Sonderpapieren*, 1. dad. gek., daß die Cellulose mit Ätznatronlauge in solcher Menge vermischt wird, daß die M. lediglich feuchttrocken bleibt, worauf das Gemisch bei gewöhnlicher Temp. in Kugelkochen o. dgl. einige Zeit bearbeitet wird. — 2. dad. gek., daß die Kaltbehandlung

der Handelscellulose unter erhöhtem Druck ausgeführt wird. — Die Fasern der Cellulosemasse werden bei dieser Arbeitsweise gleichmäßig von der Alkalilauge durchdrungen, u. die Alkalisierung des Zellstoffs erfolgt ohne Temp.-Erhöhung viel milder u. gleichmäßiger als bei den bisher üblichen Verff. Die Fasern werden geschont, was eine höhere Ausbeute zur Folge hat. Das Schmierigwerden der Alkalicellulose wird vermieden, u. die vollständige Ausbleichung läßt sich mit geringen Mengen von Bleichmitteln erreichen. (D. R. P. 395957 Kl. 55b vom 20/10. 1920, ausg. 24/5. 1924.) OELKER.

**Zellstoffabrik Waldhof**, Mannheim-Waldhof, **Richard Willstätter**, München, und **Hans Clemm**, Mannheim-Waldhof, *Gewinnung von Zellstoff*. (D. R. P. 395876 Kl. 55b vom 14/10. 1916, ausg. 24/5. 1924. — C. 1923. II. 693.) OELKER.

**Ludwig Béla von Ordody**, Budapest, *Herstellung von Zellstoff aus Schilfrohr*, dad. gek., daß das getrocknete, gequetschte, kurz geschnittene u. sortierte Rohmaterial in einem Bade behandelt wird, welches auf 100 Teile W. etwa 0,6—0,7 Teile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vom spez. Gew. 1,04 oder 0,8—0,9 Teile C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> von 80—85% Stärke enthält, worauf das Gut in üblicher Weise gebleicht, gewaschen u. gemahlen wird. — Es wird ein dem Holzschliff ähnliches Prod. in einer Ausbeute von 20—30% gewonnen. (D. R. P. 396070 Kl. 55b vom 21/4. 1922, ausg. 26/5. 1924.) OELKER.

**Ludwig Béla von Ordody**, Budapest, *Gewinnung von Zellstoff aus Schilf, Stroh, Maiskolbenblättern und ähnlichem Material* für Zwecke der Papierfabrikation, dad. gek., daß das getrocknete kurz geschnittene, entstaubte u. sortierte Material sortenweise mit oder ohne Druck in einer Lauge behandelt wird, welche aus einer Mischung einer kaustischen Alkalilsg. (von etwa 2—4° Bé) u. einer Chlorkalklsg. (von etwa 2—4° Bé) besteht, der ein geringer Zusatz einer ammoniakalischen CuSO<sub>4</sub>-Lsg. (etwa 1 Teil ammon. Crudum, 1 Teil CuSO<sub>4</sub>, 200 Teile W.) zugegeben wird. — Das so erhaltene Prod. wird entweder direkt zur Herst. minderwertiger Papiere oder nach Bleichung für bessere Papiersorten verwendet. (D. R. P. 396137 Kl. 55b vom 21/4. 1922, ausg. 26/5. 1924.) OELKER.

**Peter Bäcker**, Guben, *Herstellung von Zellstoff aus Stroh oder ähnlichen Rohstoffen*, dad. gek., daß der Rohstoff mit Carbid Schlamm unter Druck gekocht wird. — Das aus dem so bereiteten Zellstoff erhaltene Papier zeichnet sich durch eine vorzügliche Zerreib- u. Biegungsfestigkeit aus, läßt sich leicht färben u. ergibt ein farbloses Abwasser. (D. R. P. 396607 Kl. 55b vom 3/11. 1923, ausg. 5/6. 1924.) OELKER.

**Kurt Jochum**, Frankfurt a. M., *Aufschließen von Holz oder Pflanzenstengeln zwecks Gewinnung von Zellstoff oder Spinnfasern*, 1. dad. gek., daß zum Aufschließen Ca(OH)<sub>2</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in solchen Mengenverhältnissen angewendet werden, daß neben der Kaustizierung der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gleichzeitig u. in einer einzigen Kochung der Aufschluß des Pflanzenmaterials mit der entstandenen NaOH u. eine Regeneration der verbrauchten Lauge durch Kalküberschuß stattfindet. — 2. dad. gek., daß alle in W. l. Substanzen durch Kochen mit W. vor der Laugebehandlung entfernt werden und die gequetschte Holz- oder Stengelmasse erst zum Aufschluß gelangt. — Die NaOH wird in dem Maße, wie sie entsteht, durch den Aufschlußprozeß immer wieder verbraucht u. damit eine gleichmäßige Konz. der Lauge von Anfang bis zu Ende des Kochprozesses erreicht. Das Ausfällen von gel. Inkrusten durch Kalk wird an diesen Prozeß unmittelbar angeschlossen, so daß in einer einzigen Kochung durch einen Überschuß von Ca(OH)<sub>2</sub> sowohl die Kaustizierung, das Ausfällen der Inkrusten als unl. Kalkseifen u. damit die Regeneration des verbrauchten Alkalis gleichmäßig erfolgt. (D. R. P. 396284 Kl. 55b vom 2/8. 1921, ausg. 30/5. 1924.) OELKER.

**Leopold Enge**, Niederschreiberhau, Schles., *Erzeugung von Holzschliff für die Papierfabrikation*, 1. dad. gek., daß beim Heißschleifen des Holzes nichtalkal. Behandlungsmittel, insbesondere anorgan. Säurelsgg., unmittelbar auf den Schleiferstein gebracht werden. — 2. dad. gek., daß die Säurelsgg. kurz bevor der Schleiferstein beim Heißschleifen mit dem Schleifholz in Berührung kommt, auf den Schleiferstein aufgetragen werden. — Das Verf. bezweckt, die beim Heißschleifen entstehenden hohen Temp. in Verb. mit den Behandlungsmitteln zu einer kräftigen chem. Wrkg. auf das Holz u. die Holzfasern auszunutzen. (D. R. P. 397183 Kl. 55 a vom 19/6. 1923, ausg. 16/6. 1924.) OELKER.

**Oderberger Chemische Werke Aktiengesellschaft**, Oderberg, *Wiedergewinnung des Camphers aus Celluloidabfällen*. Die Abfälle werden naß in Schlamgmühlen, Holländern, Schleuderradturbinen o. dgl. zerkleinert u. hierauf der Campher mit Wasserdampf abgetrieben. (Oe. P. 95660 vom 30/1. 1922, ausg. 10/1. 1924.) FR.

**Gustav Neumann**, Berlin-Halensee, *Herstellung besonders gut zu färbender Erzeugnisse aus Viscose*, dad. gek., daß man der Viscose solche in Alkali l. Beizen, wie Aluminiumacetat, Tannin o. dgl., zusetzt, die bei der Koagulation in dem Erzeugnis in freier Form zur Abscheidung kommen. (D. R. P. 397012 Kl. 29b vom 28/10. 1921, ausg. 13/6. 1924.) KAUSCH.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**W. Leybold**, *Ein Gaswerk vor über hundert Jahren*. Einige Mitteilungen u. Abbildungen aus der Urgeschichte der Leuchtgas-Industrie. (Gas- u. Wasserfach 67. 264—66.) BÖRNSTEIN.

**H. Illies**, *Neuerungen im Kokereiwesen*. Eine ausführliche Aufzählung u. Beschreibung der seit dem Anfange der 80er Jahre vor. Jahrh. aufgekommene Formen von Koksöfen sowie von Kammeröfen für die Leuchtgasherst. (Brennstoffchemie 5. 161—66. 189—95.) BÖRNSTEIN.

**E. Erdmann**, *Der genetische Zusammenhang von Braunkohle und Steinkohle auf Grund neuer Versuche*. (Vgl. S. 263.) Diese beiden Kohlen dürfen nicht nach ihrem Alter, sondern nur nach ihren Eigenschaften unterschieden werden. Die Braunkohlen haben einen Huminsäuregehalt, der den Steinkohlen fehlt. Weiter tritt ein charakteristischer Unterschied beim Erhitzen unter Luftabschluß auf. Die Braunkohle gibt dabei zwischen 100° u. 325° Schwelgase ab, Steinkohle nicht. Die physikal. u. chem. Unterschiede zwischen lignitischer Braunkohle u. Steinkohle verschwinden beim längeren Erhitzen mit W. unter Druck, woraus folgt, daß die Carbonsteinkohle bereits eine Druckerhitzung u. einen Schwelprozeß mitgemacht hat. (Brennstoffchemie 5. 177—86.) ENSSLIN.

**Marie C. Stopes und Richard Vernon Wheeler**, *Die Konstitution der Kohle*. I—V. Ausführliche histor. Darst. der Ergebnisse der Kohlenforschung. Besprochen wird die mkr. Unters. von Kohle u. ihr Verh. gegenüber Lösungsm. u. bei der Dest. (Fuel. 3. 3—11. 63—67. 97—105. 129—33. 179—84. 196—204. 254—61. Sheffield, Univ.) HABERLAND.

**N. Webster und R. Wigginton**, *Die „flüchtigen Stoffe“ der Kohle*. Teil I. *Der Einfluß der Zugabe indifferenten Stoffe auf die beim Erhitzen von Kohle entweichende Menge flüchtiger Stoffe*. Vf. konnte die von SINNATT u. GROUNDS (Bull. Soc. Chim. Paris Nr. 3. Lanc. and Ches. Coal Res. Assoc. 1919) gemachte Beobachtung, daß beim Erhitzen von Kohle mit Sand mehr flüchtige Stoffe entweichen als beim Erhitzen von Kohle allein, nicht bestätigen. Der von SINNATT u. GROUNDS gefundene höhere Prozentgehalt an flüchtigen Stoffen ist darauf zurückzuführen, daß die Autoren die Best. nach der amerikan. Methode ausgeführt haben; durch das hierbei vorgeschriebene verhältnismäßig lange Erhitzen hat der rückständige Koks Zeit, sich zu oxydieren; die großen prozentualen Unterschiede sind auf die geringe Menge

Kohle, die zur Analyse benutzt wird, zurückzuführen. Hierzu bemerkt anschließend F. S. Sinnatt, daß er die Oxydation ebenfalls bemerkt hat, daß weitere Verss. jedoch über die Frage noch keine Klarheit gebracht haben. (Fuel. 3. 142—44. Sheffield, Univ.)

HABERLAND.

Clarence A. Seyler, *Chemische Klassifizierung der Kohle*. Auf Grund zahlreicher eigener u. zuverlässiger aus der Literatur entnommener Analysen stellt Vf. nachstehende Einteilung der Kohlen auf (vgl. Tabelle). Die Klassifizierung ist

	Anthra- zitisch	Kohlen- stoffreich	Bituminös*			Lignitisch	
			Meta	Ortho	Para	Meta	Ortho
%-Gehalt C →	Mehr als 93,3% C	93,3—91,2	91,2—89,0	89,0—87	87,0—84,0	84—80	80—75
Genus: Perbitu- minös über 5,8% H <sub>2</sub>	Spezies: ↓ —	—	Per- bituminös (Permeta- bituminös)	Per- bituminös (Per-ortho- bituminös)	Per- bituminös (Per-para- bituminös)	Perlignitisch	
Genus: Bituminös 5,0 bis 5,8% H <sub>2</sub>	—	Pseudo- bituminös	Meta- bituminös	Ortho- bituminös	Para- bituminös	Lignitisch meta-   ortho-	
Genus: Semibitu- minös 4,5 bis 5,8% H <sub>2</sub>	—	Ortho- semi- bituminös	Sub- bituminös (Sub-meta- bituminös)	Sub- bituminös	Sub- bituminös (Sub-para- bituminös)	Sublignitisch meta-   ortho-	
Genus: Kohlen- stoffreich (carbona- ceous) 4,0 bis 4,5% H <sub>2</sub>	Semi- anthrazit.	Ortho- C-reich (ortho-car- bonaceous)	Pseudo- C-reich Pseudocar- bonaceous (Sub-meta- bituminös)	Sub-ortho- bituminös	Pseudo- C-reich (Sub-para- bituminös)	—	—
Genus: Anthrazit. weniger als 4% H <sub>2</sub>	Ortho- anthrazit.	Pseudo- anthrazit. (Subearbo- naceous)	Pseudo- anthrazit. (Sub-meta- bituminös)	Pseudo- anthrazit. (Sub-ortho- bituminös)	Pseudo- anthrazit. (Sub-para- bituminös)	—	—

\*) Der deutschen „Fettkohle“ entsprechend.

aufgestellt auf Grund von Analysen von Kohlen, die vorher von Feuchtigkeit, Asche u. verbrennbarem S befreit worden waren. Folgende Schlüsse zieht Vf. aus seinen Unterss. Zwischen dem H<sub>2</sub>-Gehalt u. flüchtigen Stoffen besteht ein Zusammenhang, der am deutlichsten bei C-reichen Kohlen hervortritt. Die Backfähigkeit hängt mit dem H<sub>2</sub>-Gehalt (bezw. flüchtigen Stoffen) zusammen, u. zwar macht sich diese Abhängigkeit geltend bis zu Kohlen mit 87% C; bei O<sub>2</sub>-reichen Kohlen scheint eine solche Beziehung nicht zu existieren. Kurzflammige, n. u. langflammige Kohlen finden sich in allen Spezies vor bis zu 84% C-Gehalt. Den flüchtigen Stoffen nach kann man die Kohlen jeder Klasse einteilen in: Anthrazit u. Pseudoanthrazit bis 8%, C-reiche (carbonaceous) u. Pseudo-C-reiche 8—16%, kurzflammige Kohlen (meistens semi- oder subbituminös) 16—26%, n. bituminöse Kohlen 26—32%, langflammige Kohlen mit über 32% flüchtigen Stoffen. Das Verhältnis flüchtiger Stoffe zum Gesamt-H<sub>2</sub>-Gehalt ist bei bituminösen u. semi-bituminösen Kohlen nicht konstant. An Stelle der bisher üblichen Bezeichnungen der Kohle auf Grund der Beschaffenheit ihres Koksess schlägt Vf. für die engl.

Bezeichnungen dry, lean, poor, rich, fat bezw. die deutschen Sand-, Sintersand-, Sinter-, Backsinter- u. Backkohlen die Ausdrücke discrete, semiaccretive u. accretive, semiconcretive u. concretive vor. Die Beschaffenheit des Kokes ergibt sich aus der Tabelle im Original. (Fuel 3. 15—26. 41—49. 79—83.) HABERLAND.

**R. L. Cawley**, *Phosphor in Kohlen: seine Verteilung und Beseitigung*. Der in Kohlen vorkommende P ist besonders im Kohlenschiefer und anhaftenden Begleitgestein vorhanden. Durch Ausschwämmen nach dem Schaumverf. kann der P-Gehalt bedeutend vermindert werden. (Fuel 3. 211—12.) HABERLAND.

**Charles Roszak**, *Untersuchung der physikalischen Eigenschaften gepulverter Kohle verschiedenen Feinheitsgrades und über die Verteilung von Asche und flüchtigen Stoffen in den Fraktionen von verschiedener Größe*. Es wurden je 5 kg 30 verschiedener französ. Kohlsorten gemahlen, so daß der Staub durch ein 5 mm Sieb ging. Der Staub wurde dann durch einen Satz von 60, 80, 100, 120, 150 u. 200-maschigen Sieben gesondert u. die erhaltenen Korngrößen untersucht. Es ergab sich, daß der Aschengehalt in dem feinsten Staub am größten war. Eine regelmäßige Zunahme mit steigender Feinheit findet nicht statt. Im allgemeinen (Ausnahmen bestehen jedoch auch) ist der Gehalt an flüchtigen Stoffen in den feinstgepulverten Fraktionen am niedrigsten. Die durch ein 60-maschiges Sieb gegangenen Proben haben u. Mk. eine unregelmäßig vierseitige Form, die sich teilweise auch noch bei Staub zeigt, der ein 100-maschiges Sieb passiert hat; die Formen wechseln je nach dem Aschengehalt. Die ursprüngliche Form (60-maschiges Sieb) wird am längsten von Kohlen bewahrt, die die meiste Asche enthalten. (Fuel 3. 161—65.)

HABERLAND.

**F. S. Sinnatt** und **H. Macpherson**, *Thermische Leitfähigkeit und spezifische Wärme der Kohle*. Es wurden an verschiedenen engl. Kohlsorten (auch bituminösen) therm. Leitfähigkeit u. spez. Wärme bestimmt. Die erhaltenen Werte sind im Original tabellar. zusammengestellt. Soweit aus den gefundenen Ergebnissen bisher geschlossen werden kann, ist die therm. Leitfähigkeit am größten, wenn die Kohle reich an Asche ist; die Änderung scheint dem Aschengehalt proportional zu verlaufen. Je größer die Feuchtigkeit ist, desto geringer ist die Leitfähigkeit; hoher Aschengehalt kann in diesem Falle jedoch einen Ausgleich schaffen. (Fuel 3. 12—14. Manchester, Univ.)

HABERLAND.

**H. M. Chance**, *Eine neue Methode zur Erzeugung hochwertiger Hochofenkokes*. Vff. gibt eine kurze Darst. des von THOMAS M. CHANCE ausgearbeiteten Sand-schwämmverf., das besonders in Amerika neuerdings angewandt wird, um asche-reiche von aschearmen Kohlen zu trennen u. erstere metallurg. Zwecken zuzuführen. Das Verf. besteht darin, daß Seesand mit W. gut gemischt wird, so daß bei gutem Rühren eine Fl. mit D. bis 1,70—1,75° entsteht, die sich zur Trennung der Kohle gut eignet. (Fuel 3. 213—17. Philadelphia, Drexel Buildings.) HABERL.

**John B. C. Kershaw**, *Die Verbesserung von Kohle durch mechanische oder thermische Behandlungsmethoden*. I.—III. Es werden die neueren in Amerika u. England angewandten Verff. zur Reinigung der Kohle besprochen. (Fuel 3. 165—70. 189—95. 249—53. Colwyn Bay, „Oaklands“, Conway Road.) HABERLAND.

**R. von Walther** und **H. Steinbrecher**, *Das Verhalten einiger Kohlen bei der Druckerhitzung ohne Lösungsmittel*. Durch Erhitzen einer Schwelkohle u. einer kannelartigen Steinkohle im evakuierten Einschlußrohr u. nachfolgende Extraktion der druckerhitzten Kohlen mit Bzl. wird eine beträchtliche Ausbeutesteigerung an Extrakt gegenüber den ursprünglichen Kohlen festgestellt. Das Maximum der Extraktausbeute liegt für Schwelkohle bei 5-std. Erhitzen auf 250° u. für Steinkohle bei 5-std. Erhitzen auf 350°. Eine ähnliche Erhöhung erfahren die Teerausbeuten dieser Kohlen durch die Druckerhitzung. — Gleichzeitig stellen Vff. fest, daß durch die Druckerhitzung ein Übergang von anorgan. gebundenem S in organ. Bindung

erfolgt, wobei der Ascheschwefel der Kohle als Hauptlieferant für H<sub>2</sub>S in Frage kommt. (Braunkohlenarchiv 4. 25—31. 1923. Freiberg, Braunkohlenforschungsinst.)

STEINBRECHER.

**R. von Walther und W. Bielenberg**, *Über Selbstentzündlichkeit und Selbstentzündung der Kohlen*. Vff. geben eine krit. Literaturübersicht unter besonderer Berücksichtigung der Methoden zur Best. der Selbstentzündlichkeit. (Braunkohlenarchiv 3. 20—27. 1922. Freiberg i. Sa., Braunkohlenforschungsinst.)

BIELEMBERG.

**R. von Walther und W. Bielenberg**, *Über die Selbstentzündlichkeit entbituminierter Braunkohlen*. Im Dennstedtschen Selbstentzündungssofen zeigen die mit Bzl. entbituminierten Kohlen ein größeres Maß der Selbstentzündlichkeit als die zugehörigen Rohkohlen. Vff. erklären dies daraus, daß durch die Entfernung des Bitumens, welches nach ERDMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 313; C. 1921. IV. 537) keine Selbstentzündlichkeit besitzt, die selbstentzündliche Substanz angereichert wird. (Braunkohlenarchiv 3. 28—30. 1922. Freiberg, Braunkohlenforschungsinst.)

BIELEMBERG.

**R. von Walther und H. Steinbrecher**, *Untersuchungen über das Verhalten des Kohlenstaubes bei der Verbrennung*. (I. Mitteilung.) Es wird die Abhängigkeit der Explosionsfähigkeit des Kohlenstaubes von seiner physik. u. chem. Beschaffenheit untersucht. Vff. stellen experimentell fest, daß die Möglichkeit zur Explosion um so eher besteht, je größer die Mahlfeinheit, je trockener der Staub, je gleichmäßiger die Staubwolke, je höher die Temp. der die Entzündung einleitenden Wärmequelle, je niedriger der als mitzuerhitzender Ballast die Temp. herabdrückende Aschegehalt u. je höher der Gehalt des Staubes an „flüchtigen Bestandteilen“ ist. Die Unterss. werden mit verschiedenen Braunkohlenstaubsorten bis zu der Feinheit eines Siebes von ca. 9100 Maschen/qcm in 2 besonders dazu konstruierten Explosionsapp. ausgeführt. (Braunkohlenarchiv 4. 13—24. 1923. Freiberg, Braunkohlenforschungsinst.)

STEINBRECHER.

**E. Audibert**, *Die Verbrennung pulverisierter Kohle*. Vf. gibt einen ausführlichen Bericht über die vom Comité Centrale des Houillères de France mit *Kohlenstaub* angestellten Verbrennungsverss. Es ist hieraus ersichtlich, daß nicht der Gehalt an flüchtigen Stoffen, sondern nur die Staubkorngröße dafür maßgebend ist, ob ein Staub brennt oder nicht. Wesentlich ist auch, daß der Staub so schnell wie möglich auf die erforderliche Temp. erhitzt wird; es empfiehlt sich daher, diesen langsam zuzugeben u. die Temp. der Ofenwandungen in der Nähe der Brennstelle möglichst hoch zu halten. (Fuel. 3. 56—62. Montluçon.)

HABERLAND.

**M. Dagallier**, *Alpiner Anthrazit und seine Anwendung als gepulverter Brennstoff*. Es wird eine ausführliche Übersicht gegeben über die *Staubfeuerung mit alpinem Anthrazit*. Die Entstehungsbedingungen dieser Kohle lassen nur ihre Verwendung in Staubform zu. Das Prod. ist charakterisiert durch fast völlige Abwesenheit flüchtiger Stoffe, hohen Aschegehalt (mindestens 18%, vielfach auch 30—35 u. sogar 70%) u. geringen Heizwert (4000—6000 cal pro kg). Die direkte Verbrennung auf dem Rost zum Beheizen von Dampfkesseln ist nur in Brikettform unter Zusatz von Pech möglich, gestaltet sich jedoch recht teuer. — Gute Erfahrungen wurden mit Staubfeuerung gemacht. Erforderlich ist hierbei jedoch ein 25—50%iger Luftüberschuß; die Luftzufuhr geschieht vorteilhaft mittels eines primären Luftstroms, der den Staub gleichzeitig zuführt; der sekundäre Luftstrom wird am besten an den heißesten Stellen der Wände des Verbrennungsraums eingeführt. Besonders günstige Erfahrungen sind bei Verwendung des Anthrazitstaubs mit rotierenden Kalk- u. Zementöfen gemacht worden; diese Feuerung gab der Steinkohlenfeuerung an Wrkg. nichts nach. Auch zum Erhitzen von Schmelzöfen wird die Anthrazitstaubfeuerung sich wohl im Laufe der Zeit, nach den bisherigen Ergebnissen zu schließen, vorteilhaft verwenden lassen. (Fuel. 3. 151—60. Grenoble.)

HABERLAND.

**John B. C. Kershaw**, *Kohlenspeicherung und Vermeidung spontaner Verbrennungsgefahr*. Die bei der Lagerung von Kohlen zu berücksichtigenden Maßnahmen werden kurz besprochen. (Fuel. 3. 115—22. Colwyn Bay, „Oaklands,“ Conway Road.) HABERLAND.

**S. R. Illingworth, C. A. Seyler und R. V. Wheeler**, *Untersuchungen über Explosionen in Anthrazitöfen*. Die in den letzten Jahren häufig in England u. Frankreich eingetretenen Explosionen von Anthrazitöfen sind nach den Ergebnissen der Unters. zurückzuführen auf Sprengkörper, die in den Bergwerken nicht explodierten. Es handelt sich hierbei um gelatinierte Explosivstoffe (*Superrippit* u. *Samsonit*), die borsäurehaltig sind; in der Asche aus Öfen, in denen sich Explosionen ereignet hatten, konnten Vf. B nachweisen. (Fuel. 3. 83—92.) HABERLAND.

**S. R. Illingworth, C. A. Seyler und R. V. Wheeler**, *Untersuchung über Explosionen in Anthrazitöfen*. (Vgl. vorst. Ref.) Explosionen, die meistens aus einem lauten Verpuffen bestehen, in Anthrazitöfen können darauf zurückgeführt werden, daß bei ungenügender Luftzufuhr sich nicht brennbare Gase (Destillationsprodd.) ansammeln, die bei plötzlich verstärktem Luftzutritt explodieren. Hat die im Ofen befindliche Kohle Rotglut erreicht, so findet eine merkbare Gasansammlung nicht mehr statt. (Fuel. 3. 170—73.) HABERLAND.

**H. Winter**, *Studien über die Zusammensetzung bituminöser Streifenkohle*. Die analyt. Unters. deutscher Streifenkohle ergab, daß in den aschefreien Komponenten die Glanzkohle einen niedrigeren C-Gehalt hat als die Mattkohle; der verfügbare H<sub>2</sub>-Gehalt ist bei letzterer größer. Mattkohle zeigt, im Gegensatz zu Glanzkohle keine Spaltbarkeit, sondern nur mehr oder weniger deutliche Schichten; sie ist hauptsächlich aus Sporen u. Pollen zusammengesetzt. Die Beobachtungen des Vfs. stehen mit der gegenwärtigen Anschauung, daß Mattkohle sapropel. u. Glanzkohle humosen Ursprungs ist, nicht in Widerspruch. Englische u. deutsche Streifenkohle sind als ähnliche oder analoge Prodd. anzusehen. (Fuel. 3. 134—39.) HABERLAND.

**W. Leybold**, *Bemerkenswerte Unfälle in Gas- und Wasserwerken*. Aus dem Verwaltungsbericht der Berufsgenossenschaft der Gas- u. Wasserwerke 1922. (Gas- u. Wasserfach 67. 248—51.) BÖRNSTEIN.

**Fleisch**, *Neuerungen an trockenen Gasmessern*. Beschreibung zweier neuen Konstruktionen, der Rekord-Gásuhr von J. B. ROMBACH in Karlsruhe und des schwedischen Einbalg-Gasmessers von Fabrikat Aktiebolaget Gasvätare in Stockholm. (Gas- u. Wasserfach 67. 266—68.) BÖRNSTEIN.

**Johannes Steinert**, *Kritische Betrachtungen über die Trocknung der Rohbraunkohle*. Nach genauer wärmetechn. Durchrechnung der üblichen, mit Dampfheizung arbeitenden Trocknungsverf. der Brikett-Fabriken wird auf das System STEINERT hingewiesen, das mit Gasheizung trocknet, einen Spezialtrommeltrockner verwendet, der durch den Einbau fester Zellen für die Trocknung eine große Oberfläche ermöglicht u. die den Rieseltrocknern früherer Systeme anhaftenden Mängel der überaus großen Staubbildung fast völlig vermeidet, so daß dieses Brikettierungssystem die Ausbeute an Briketts aus einer gegebenen Rohkohlenmenge um etwa 10% steigert. Durch weitere Verbesserungen gestattet das System STEINERT GÖLDNER eine Erhöhung um noch 5% u. außerdem eine sehr wesentliche Verringerung der Anlagekosten. (Braunkohle 23. 151—55. 164—69.) BÖRNSTEIN.

**H. Steinbrecher und W. Bielenberg**, *Notiz über die Haftfestigkeit von Benzol in entbituminierter Braunkohle*. Mit Bzl. extrahierte Kohle hält das Bzl. so fest, daß es selbst durch Trocknen bei 105° nicht restlos entfernt werden kann. Beim Anfeuchten mit W. zeigt solche Kohle deutlichen Geruch nach Bzl. (Braunkohlenarchiv 3. 31. 1922, Freiberg, Braunkohlenforschungsinst.). BIELENBERG.

**R. von Walther und W. Bielenberg**, *Verstärkte Sauerstoffaufnahme von Braunkohlen bei Gegenwart von Alkalihydroxyd*. Die in der früheren Mitteilung (Brenn-

stoffchemie 3. 97; C. 1922. IV. 184) geäußerte Vermutung, daß die Größe der O<sub>2</sub>-aufnahme der Kohlen bei Ggw. von Alkalihydroxyd mit der Selbstentzündlichkeit parallel geht, sehen Vf. als vermutlich nicht zutreffend an. (Braunkohlenarchiv 3. 32—34. 1922.)

BIELENBERG.

**R. von Walther** und **W. Bielenberg**, *Über die Sauerstoffaufnahme von Braunkohlen und Braunkohlenteerölen bei Gegenwart von Alkalihydroxyd*. Vf. ergänzen die früheren Mitteilungen (vgl. vorst. Ref.) u. kommen zu dem Schluß, daß ein Parallellismus zwischen dieser O<sub>2</sub>-Aufnahme der Kohlen u. deren Selbstentzündlichkeit nicht bestehen dürfte. Im Anschluß wird über die Größe der O<sub>2</sub>-Aufnahme einiger Braunkohlenteeröle berichtet u. gezeigt, daß sie anscheinend mit steigendem Kresotgehalt wächst. (Braunkohlenarchiv 4. 43—48. 1922. Freiberg i. S., Braunkohlenforschungsinst.)

BIELENBERG.

**Karl Kegel**, *Die graphische Darstellung des Einflusses des Wassergehaltes der Braunkohlen auf deren Heizwert*. V. entwickelt, ausgehend von einer Formel, die zur Errechnung der durch Veränderung des Wassergehaltes bewirkten Heizwertveränderung der Braunkohlen dienen soll (Braunkohle 19. 632. 20. 37; C. 1921. II. 1032. 1077), Beziehungen zwischen Wassergehalt u. Heizwert, die graph. dargestellt, eine unmittelbare Ablesung der Verschiebung der Heizwerte einer Braunkohle bei Veränderung des Wassergehaltes gestatten. Diese graph. Darst. gibt zugleich eine Grundlage zu einer eindeutigen Beurteilung der Güte der Braunkohlen. Außerdem läßt sich der jeweilige Heizwert einer Kohlenart für jeden denkbaren Wassergehalt aus der zu errechnenden Gütezahl ermitteln. (Braunkohlenarchiv 1. 5—9. 1921.)

STEINBRECHER.

**Karl Kegel**, *Die graphische Darstellung des Einflusses des Wassergehaltes der Braunkohlen auf deren Heizwert unter Berücksichtigung des disponiblen Wasserstoffes*. Vf. bespricht anschließend an seine Unterss. über den Einfluß des Wassergehaltes der Braunkohlen auf deren Heizwert (vorst. Ref.) die in der zur Ermittlung dieser Abhängigkeiten viel verwendeten Formel nicht berücksichtigte Einw. des disponiblen H auf den Heizwert der Kohlen u. leitet daraus einfache Beziehungen ab, die als Gütezahlen zur Vergleichung der Güte der einzelnen Kohlenarten ebenfalls verwendet werden können. Er findet, daß diese Beziehungen die gleichen sind, wie bei der Errechnung der Gütezahl ohne Berücksichtigung des disponiblen H. (Braunkohlenarchiv 2. 5—9. 1922. Freiberg, Braunkohlenforschungsinst.)

STEINBRECHER.

**K. Deimler**, *Spezifischer oberer Heizwert als Charakteristikum der Braunkohle und der Heizwert der Briketts*. Vf. kommt an Hand einer entwickelten Formel zu dem Schluß, daß die Ermittlung der Gütezahl der Braunkohle nach KEGEL (vorst. Ref.) einen zu hohen Wert u. auch einen zu hohen Heizwert der Briketts ergibt. Der vom Vf. entwickelte spezif. obere Heizwert wird an Stelle der Gütezahl zur Charakterisierung der Braunkohlen vorgeschlagen. Eine beigegebene, graph. Darst. gestattet, ohne jede Berechnung zu einem bekannten unteren Heizwert einer wasserhaltigen Kohle den unteren Heizwert für beliebige Trocknungsgrade derselben Kohle abzulesen. (Braunkohle 23. 225—30. Halle.)

BIELENBERG.

**W. Bielenberg**, *Über die Einwirkung von Schwefel auf Kohlenwasserstoffe*. (I. Mitteilung). Vf. untersucht zunächst die Einw. von S auf ein Gelböl der Riebeck'schen Montanwerke. Diese beginnt bei 130° unter gleichzeitiger Entw. von H<sub>2</sub>S. Das Einwirkungsprod. u. das ursprüngliche Öl werden der fraktionierten Dest. unterworfen. Die Fraktionen des ersteren zeigen höheren S-Gehalt u. niedrigere Jodzahl als die entsprechenden des ursprünglichen Öles. Da bei der Dest. des geschwefelten Prod. starke H<sub>2</sub>S-Entw. beobachtet wurde, wären eigentlich höhere Jodzahlen zu erwarten gewesen. Eine Erklärung hierfür wird noch nicht gegeben. (Braunkohlenarchiv 4. 40—42. 1923. Freiberg i. S.)

BIELENBERG.

**B. von Walther** und **H. Steinbrecher**, *Behandlung des Paraffins mit Wasserdampf*. Durch Behandlung verschiedener Paraffinsorten aus Braunkohlenteer u. Erdöl mit überhitztem Wasserdampf wird der ihnen stets anhaftende, für manche Verwendungszwecke störende Geruch vollkommen beseitigt, u. es werden gleichzeitig auch gleichmäßigere u. transparentere Prodd. erhalten. Als Geruchsträger kommen den Paraffinen noch anhaftende Öle u. kleine Mengen leicht flüchtiger S-Verbb. in Frage. Kleine Mengen vorhandener Phenole spielen als Geruchserzeuger keine Rolle. (Braunkohlenarchiv 7. 10—16. 1923, Freiberg, Braunkohlenforschungsinstit.)

STEINBRECHER.

**Hans Steinbrecher**, *Beitrag zur Bestimmung des Bitumengehaltes von Kohlen*. Es wird durch Vergleichsverss. festgestellt, daß nicht alle Extraktionsapp. zur Best. des Bitumengehaltes von Kohlen mit gleich gutem Erfolg brauchbar sind. Angabe eines sehr wirksamen Extraktionsapp. zum kontinuierlichen Auskochen der Kohlen mit Lösungsm. (Braunkohlenarchiv 4. 32—39. 1923, Freiberg, Braunkohlenforschungsinstit.)

STEINBRECHER.

— *Analysenmethoden für Kohle*. Es werden die vom Fuel. Research Board erprobten, größtenteils in enger Anlehnung an die amerikan. Methoden ausgearbeiteten Untersuchungsverf. für Kohle veröffentlicht. Angegeben sind Verf. zur Best. Feuchtigkeit, flüchtigen Stoffen, C, Asche H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, S u. P in der Asche, Gesamt-S-Gehalt u. Verbrennungswärme. In einem Anhang wird von **F. S. Sinnatt** u. **W. Harrison** ein *Verf. zur Best. von CO<sub>2</sub> in Kohle* beschrieben. Hiernach wird die feingepulverte Probe zunächst mit dest. W. gekocht zur Austreibung von Gasen. Dann gibt man zwecks Best. von CO<sub>2</sub> in den Zersetzungskolben 5%ige HCl oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (sriupartig, mit 4-facher Menge W. verd.) u. erwärmt den an eine mit Hg gefüllte Bürette (Abbildung des App. vgl. Original) angeschlossenen Kolben allmählich bis zum Kp. Während des Erhitzens wird CO<sub>2</sub>-freie Luft durch den App. geleitet. Das entwickelte CO<sub>2</sub> wird in Ba(OH)<sub>2</sub> aufgefangen u. durch Titration mit HCl bestimmt. (Fuel. 3. 27—30. 53—56. 93—97. 140—42.)

HABERLAND.

**A. Baranov** und **R. A. Mott**, *Die Bestimmung von Stickstoff in Kohle*. In Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen früherer Autoren kommen Vff. auf Grund eigener Verss. zu dem Schluß, daß die Dumassehe N-Bestimmungsmethode in ihrer üblichen Form für Kohle nicht verwendbar ist. Sie empfehlen folgende Abänderung; die sich als geeignet erwiesen hat: die Verbrennungsröhre wird beschickt mit 10—15 cm Cu-Spiralen, 20 cm groben CuO, 10 cm eines Gemisches von feinem CuO u. CuCl (2:1), 1 g Kohle + 20 g feinem CuO + 10 g CuCl (gut gemischt, Länge 25 cm) u. schließlich 10 g einer Mischung von KClO<sub>3</sub> + feinem CuO. Das so erhaltene Gas besteht zu ca. 99% aus N<sub>2</sub>, Spuren von CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> u. Stickoxyden können nicht entfernt werden. Bei der N<sub>2</sub>-Best. in Yorkshirekohlen mußte das erhaltene Gas nach der Verbrennung nochmals durch Zugabe von O<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> durch Explosion verbrannt werden, um reinen N<sub>2</sub> zu erhalten. Das CuCl-CuO-Gemisch darf nur einmal benutzt werden, da seine Wirksamkeit durch die CH<sub>4</sub>-Zers. stark beeinträchtigt wird. Wie die eben beschriebene Methode ist auch die Kjeldahl-Wilfarth-Gunningsche Methode zur N<sub>2</sub>-Best. in Kohle gut verwendbar: 1 g Kohle + 30 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 g KHSO<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 g HgO werden 2 Stdn. beim Kp. gehalten, bis die Lsg. farblos geworden ist. (Fuel. 3. 31—34. 49—52. Sheffield, Univ.)

HABERLAND.

**J. Pritzker** und **Bob. Jungkunz**, *Weitere Beiträge zur Untersuchung von Benzol, Benzin und Terpentinöl*. Auf die Einwendung von SCHWARZ (Chem.-Ztg. 47. 462; C. 1924. I. 2848) erwidern Vff., daß bei Einhaltung der Bedingungen, die eliminierte Menge Bzn. im Resultat berücksichtigt werden kann. Die refraktometr. Befund liefert für die Beurteilung eine weitere Stütze. — Die Rkk. von Nickelcyanür-ammoniak (vgl. Hofmann u. Höchtlen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1149; C. 1903.

I. 1171) mit Bzl. wurde von Vff. zur qualitativen u. quantitativen Best. von Bzl. in Terpentin, Bzn. u. anderen KW-stoffen verwendet. Die Sulfurierungsmethode ist bei Bzn. vorzuziehen, versagt aber bei Terpentin. — Die Unters. von Handelsbenzinen auf „natürliche“ Bzl. (vgl. WOLFF, Chem.-Ztg. 47. 421; C. 1924. I. 2848) fiel negativ aus. — Zur Best. von A. in Bzl. gibt bereits die Refraktionszahl einen Anhalt. Zur quantitativen Best. benutzen Vff. konz. NaCl-Lsg. im Benzinprüfer (vgl. WOLFF, Chem.-Ztg. 34. 1193; C. 1910. II. 1950). In gleicher Weise kann Nachweis u. Best. von Aceton erfolgen. (Chem.-Ztg. 48. 455—57. Basel.) JUNG.

**Manfred Dunkel**, *Bestimmung des Erweichungspunktes und des Gehalts an Pyridinlöslichem, speziell bei hochschmelzigen Pechen*. Es wird ein App. zur Best. des Erweichungspunktes angegeben, der die Mängel der bisherigen Methoden beseitigen soll. Zur Best. des Pyridinunl. werden Glasfiltertiegel (G 5—7) von Schott & Gen. verwandt, in welchen das Pech mit Pyridin ausgezogen wird, bis letzteres klar abläuft. Zurück bleibt der „fixe Kohlenstoff“ in Form eines feinen rußartigen Pulvers, bestehend aus Flugstaub u. komplizierteren Verbb. Für „fixen Kohlenstoff“ schlägt Vf. den zweckmäßigeren Namen „Pyridin- (Anilin-, Phenol- usw.) Unlösliches“ vor. (Brennstoffchemie 5. 186—89.) ENSSLIN.

**Harald Nielsen**, *Gasanalyse*. — *Bestimmung von Wasserstoff und Methan in Leuchtgas*. Der (im Original abgebildete) App. kann an einen Orsatapparat angeschlossen werden. Er besteht zunächst aus einer zylindr. mit CuO gefüllten Röhre, die in einem Asbestofen (an beiden Seiten herausragend) liegt; die Öffnungen sind durch Quetschhähne verschließbar. Das eine, durch Cu-Drahtnetz geschützte Ende ist mittels eines T-Stücks mit einem App. zur Elektrolyse von W. verbunden u. zwar so, daß der entwickelte O<sub>2</sub> durch das T-Stück über das CuO gedrückt werden kann, während H<sub>2</sub>-entweicht; durch einen Quetschhahn kann die O<sub>2</sub>-Zufuhr abgestellt werden. Das zu analysierende Gas, nur noch aus H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> u. N<sub>2</sub> bestehend wird bei geschlossener Verb. der CuO-Röhre mit dem T-Stück in die erhitzte CuO-Röhre gedrückt; nach erfolgter Verbrennung des H<sub>2</sub> u. Erkalten der CuO-Röhre wird der inzwischen elektrolyt. gebildete O<sub>2</sub> über das CuO in das CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-Gemisch gedrückt u. CH<sub>4</sub> in einer Explosionsbürette verbrannt. Die Best. gibt gute Resultate für Gasmischungen bis 20% CH<sub>4</sub>; Gase, die reicher daran sind, werden zweckmäßig nur mit der Hälfte oder 1/3 des vorhandenen CH<sub>4</sub> analysiert. (Fuel. 3. 204—205. London, Sensible Heat Distill., Ltd.) HABERLAND.

**R. von Walther und W. Bielenberg**, *Zur Untersuchung von Grubenwettern und Grubenbrandgasen*. Vff. haben die von WEIN (Chem.-Ztg. 45. 610; C. 1921. IV. 443) angegebene Methode modifiziert u. einige Irrtümer in dessen Berechnung richtiggestellt. (Braunkohlenarchiv 7. 17—21. 1923. Freiberg i. S., Braunkohlenforschungsinst.) BIELENBERG.

**Wilhelm Gross**, Breslau, *Schwimmtaufbereitung von Kohle*, dad. gek., daß als Flotationsmittel eine bei geringer Temp. angeschwelte Kohle verwendet wird. — Die so behandelte Kohle bildet einen vollwertigen Ersatz für die bisher üblichen Flotationsmittel, wie Abwässer aus der Benzolwäsche etc. — (D. R. P. 395950 Kl. 1a vom 11/7. 1922, ausg. 23/5. 1924.) OELKER.

**Minerals Separation North American Corporation**, New York, übert. von: **Frederick Glyn Price**, London, *Behandlung von Kohle*. Die fein verteilte Kohle wird mit W. zu einem Brei angerührt u. dann in Ggw. eines Schutzkolloids, z. B. Stärke, einem Schaumschwimmverfahren unterworfen. (Can. P. 234652 vom 9/5. 1922, ausg. 2/10. 1923.) OELKER.

**Minerals Separation North American Corporation**, New York, übert. von: **William Warwick Stenning**, **Percy Thomas Williams**, **Walter Henry Beasley** und **Arthur Beresford Widdleton**, London, *Behandlung von Kohle*. Man be-

handelt die fein verteilte Kohle in wss. Suspension mit einem Entflockungsmittel und verrührt dann die Mischung mit größeren Kohlenteilchen, wodurch eine vom W. leicht trennbare M. erhalten wird. (Can. P. 234654 vom 14/11. 1922, ausg. 2/10. 1923.) OELKER.

**Minerals Separation North American Corporation**, New York, *übert. von: Walter Broadbridge und William Warwick Stenning*, London, und **Edwin Edser**, London, *Trocknen von kohlenstoffhaltigen Substanzen*. Die Kohle o. dgl. wird in Form eines wss. Breies mit einem geeigneten Ausflockungsmittel verrührt, z. B. mit Kohlenteer, worauf die ausgeflockte Kohle durch Pressung unter einem Druck von 1 Tonne pro Quadratzoll von dem W. getrennt wird. (Can. P. 234653 vom 9/11. 1922, ausg. 2/10. 1923.) OELKER.

**Zeche Mathias Stinnes und Anton Weindel**, Essen, Ruhr, *Vorbereiten stark backender Steinkohlen für das Verschwelen*, 1. dad. gek., daß vor dem Verschwelen die Kohle in Staubform, z. B. durch Aufwirbeln, bei Außentemp. längere Zeit der allseitigen Einw. von atmosph. Luft ausgesetzt wird. — 2. dad. gek., daß der bei der Kohlenaufbereitung anfallende Staub nach Ausscheidung der größeren Bestandteile benutzt wird. — Das Backen der Kohle und die damit verbundenen Schwierigkeiten werden beseitigt. (D. R. P. 398007 Kl. 10a vom 15/6. 1923, ausg. 1/7. 1924.) OELKER.

**Baron Claus von Reden** auf Schloß Franzburg b. Gehrden, Hannover, *Einbinden von Brennstoffen oder Erzen* mittels nicht eingedickter Zellstoffablage auf k. Wege unter Zusatz wasserbindender Stoffe, wie Gips oder Zement u. dgl., 1. dad. gek., daß der Mischung Glaubersalz oder Steinsalz hinzugefügt werden. — 2. dad. gek., daß scharfkantigem Brikketierygut zum Geschmeidigmachen der M. Braunkohlenstaub zugesetzt wird. — Derartig hergestellte Brikkette werden mit steigender Lagerungsdauer, ohne zusätzliche Verkokung, immer fester u. widerstandsfähiger. (D. R. P. 397852 Kl. 10b vom 12/7. 1922, ausg. 27/6. 1924.) OELKER.

**Fritz Ewertz**, Brebach, Saar, *Herstellung eines guten Hüttenkokes aus Saarkohle*, dad. gek., daß die in an sich bekannter Weise fein gemahlene Kohle ohne vorheriges Waschen vor dem Einsatz in den Koksofen mit MgCl<sub>2</sub>-Lauge von 30° Bé in einer ihrem jeweiligen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen entsprechenden Menge angefeuchtet oder gemischt wird. — Der so gewonnene Koks zeigt die gleiche Festigkeit wie der westfälische Koks. (D. R. P. 397148 Kl. 10a vom 5/3. 1922, ausg. 14/6. 1924.) OELKER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Fortlaufende Entfernung von Schwefelverbindungen aus Gasen*. In weiterer Ausbildung des durch das Hauptpat. geschützten Verf. werden bei Anwendung schwefelwasserstoffarmer Gase diese vor der katalyt. Behandlung durch Wärmeaustausch mit dem den Kontaktofen verlassenden Gas so weit aufgewärmt, daß die gewünschte Temp. aufrecht erhalten bleibt. — In diesem Falle braucht man nur am Anfang zur Einleitung der Rk. eine bestimmte Wärmemenge von außen zuzuführen, die zusammen mit der Reaktionswärme die zum Herausmelzen des S erforderliche Temperatursteigerung bewirkt; des weiteren geht dann die Rk. trotz des geringen H<sub>2</sub>S-Gehalts ohne besondere Heizung weiter. (D. R. P. 396118 Kl. 26d vom 12/10. 1922, ausg. 30/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 374358; C. 1923. IV. 994.) OELKER.

**Theodorus Petrus Ludovicus Petit**, Velsen, Holland, *Entfernung von Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff aus Gasen*. (D. R. P. 396353 Kl. 26d vom 6/3. 1923, ausg. 30/5. 1924. Holl. Prior. 16/3. 1922. — C. 1924. I. 1249 u. 1923. IV. 88.) OELKER.

# Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II.

Nr. 8.

20. August.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**K. A. Hofmann**, *Carl Dietrich Harries*†. Nachruf. Ein Lebensbild als Mensch u. Forscher. (Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern 3. Nr. 2. 1—8.) HORST.

—, *Antonio Joaquim Ferreira da Silva* (1853—1923). Biograph. Festschrift zu Ehren des verstorbenen portugiesischen Chemikers. (Rev. de Chimica pura e appl. [Portugiesisch] [3.] 1. 7—84.) MORTENSEN.

**Fritz Paneth**, *Über die heutige Schreibweise des periodischen Systems der Elemente*. (Nachtrag.) (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 407; C. 1924. I. 529.) Auf die Einwendungen PFEIFFERS (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 41; C. 1924. I. 1618) über die Stellung von *Be* u. *Mg* im period. System verweist Vf. auf die Diskussion zwischen WERNER u. ABEGG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2330; C. 1905. II. 422.) Vom Standpunkt des Chemikers wäre es erwägenswert, auch noch *B* u. *Al* im langperiod. System nach links zu schieben über *Sc*, *Y* u. die seltenen Erden. Nach dem Atombau gehören *B* u. *Al* zu *Ga*; Vf. hält es für zweckmäßig, diesem Brauch zu folgen. Die Arbeit von v. ANTROPOFF (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 217; C. 1924. I. 2853) beweist, daß die kurzperiod. Tabelle ihre Stellung noch behauptet. Dem Änderungsvorschlag bzgl. der *Edelgase* vermag Vf. nicht zu folgen. Die Sonderstellung der nullwertigen Edelgase gehört zu den sichersten Ergebnissen des Experimentes. — Gegen allzu hochgespannte Erwartungen aus der kurzperiod. Anordnung ist das beste Mittel die gleichzeitige Beachtung der langperiod. Die Bohrsche Anordnung ist die sicherste Grundlage für das System der Elemente. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 421—22. Berlin.) JUNG.

**A. S. Russell**, *Die Komplexität der Elemente*. I. *Elemente mit ungerader Ordnungszahl*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 46. 642; C. 1924. I. 2088.) Vf. hat die Möglichkeit von 4 radioaktiven Reihen nachgewiesen u. vergleicht nunmehr eingehend radioaktive Isotopen mit Isotopen inaktiver Elemente, indem er sich hauptsächlich auf Elemente mit ungerader Atomzahl beschränkt. (Vgl. Nature 112. 588. 619; C. 1924. I. 723. 2327.) Bzgl. des in 13 Tabellen geordneten Zahlenmaterials sei auf das Original verwiesen. Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß in dem Bereich der Atomzahlen 39—83 die Komplexität der Elemente eine period. Funktion der Atomzahl 16 zu sein scheint. Die entsprechende Massenzahl ist in der Regel 44 oder 40. (Philos. Magazine [6] 47. 1121—40.) K. WOLF.

**C. H. Bosanquet** und **C. T. Keeley**, *Notiz über das Aufsuchen des fehlenden Elements Nr. 43*. Die einem bisher noch nicht entdeckten Element entsprechende kleinste Ordnungszahl ist 43. Das fehlende Element ist gemäß seiner Stelle im period. System ein dem *Mn* ähnliches Metall. Vf. untersuchten eine Reihe von *Mn*-Vorkommen, indem das X-Strahlenspektrum von jedem Mineral zwischen  $\lambda\lambda$  620 u. 720 photographiert wurde. Alle Versuchsergebnisse waren bisher negativ. (Philos. Magazine [6] 48. 145—47.) K. WOLF.

**J. J. van Laar**, *Über die erhöhte Valenzanziehung  $\sqrt{A}$  des Metallions in geschmolzenen Salzen*. Vf. zeigt zunächst, wie  $\sqrt{A}$  sich bei Metallen aus den Dampfspannungen des geschmolzenen Metalls leicht berechnen läßt. Wiederholt man diese Berechnung bei geschmolzenen Salzen, so findet man merkwürdigerweise für VI. 2.